



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

CENTRUM ADMAS

ADMAS RESEARCH CENTRE

PYROLÝZA ČISTÍRENSKÉHO KALU PRO
MATERIÁLOVOU TRANSFORMACI

PYROLYSIS OF SEWAGE SLUDGE FOR MATERIAL TRANSFORMATION

HABILITAČNÍ PRÁCE

HABILITATION THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. JAKUB RAČEK, Ph.D.

BRNO 2023

ABSTRAKT

Předložená habilitační práce sumarizuje dosavadní výsledky mnohaletého výzkumu zaměřeného na pyrolýzu čistírenského kalu pro materiálovou transformaci s implementací pevného uhlíkatého produktu do i) energetického využití nebo využití v ii) zemědělství / modrozelené infrastruktuře. Během 7letého výzkumu materiálové transformace čistírenského kalu byl zkoumán proces mikrovlnné a termické pyrolýzy, který odhalil potřebu se zaměřit na následující proměnné parametry: míchání čistírenského kalu s aditivou, proces peletizace, doba zdržení v pyrolýze, teplota procesu pyrolýzy a další parametry jako je výtěžek pevného uhlíkatého produktu, výtěžek pyrolýzního oleje, výtěžek pyrolýzního plynu, obsah těžkých kovů, výhřevnost, organický uhlík, pH, elektrická vodivost, specifický povrch apod. Výsledky výzkumu ukázaly, že proces míchání s aditivou s následnou peletizací zlepšily kvalitativní parametry výstupního pevného uhlíkatého produktu po pyrolýze s možností certifikace do podoby tuhého alternativního paliva, pomocné půdní látky nebo biocharu. Pro certifikaci do podoby pomocné půdní látky nebo biocharu je nutné se zaměřit na kvalitativní parametry vstupní suroviny a samotný proces pyrolýzy. Výsledky poskytují směr ekologického způsobu materiálové transformace čistírenského kalu, který patří k důležitým strategiím oběhového hospodářství Evropské unie.

KLÍČOVÁ SLOVA

Kalové hospodářství, čistírenský kal, pyrolýza, pevný uhlíkatý produkt, biochar.

ABSTRACT

The habilitation thesis summarizes the results of many years of research focused on the pyrolysis of sewage sludge for material transformation with the implementation of a solid carbonaceous product into i) energy use or use in ii) agriculture / blue-green infrastructure. During a 7-year research on the material transformation of sewage sludge, the microwave and thermal pyrolysis process was investigated, which revealed the need to focus on the following variable parameters: mixing of sewage sludge with additives, the pelletization process, the residence time in pyrolysis, the temperature of the pyrolysis process, and parameters such as the yield of solid carbonaceous product, yield of pyrolysis oil, yield of pyrolysis gas, content of heavy metals, calorific value, organic carbon, pH, electrical conductivity, specific surface area, etc. The research results showed that the process of mixing with additives followed by pelletization improved the quality parameters of the output solid carbonaceous product after pyrolysis with the possibility certification in the form of solid alternative fuel, auxiliary soil material or biochar. For certification as an auxiliary soil substance or biochar, it is necessary to focus on the qualitative parameters of the input raw material and the pyrolysis process itself. The results provide a direction for the ecological method of material transformation of sewage sludge, which belongs to the important strategies of the circular economy strategy in the European Union.

KEYWORDS

Sludge management, sewage sludge, pyrolysis, solid carbonaceous product, biochar.

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

RAČEK, Jakub. *Pyrolýza čistírenského kalu pro materiálovou transformaci*. Brno, 2023. 138 s. Habitační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Centrum AdMaS.

OBSAH

1	ÚVOD	6
1.1	KALOVÉ HOSPODÁŘSTVÍ ČOV	7
1.2	ČISTÍRENSKÝ KAL	8
1.3	OD ODPADU K PRODUKTU	12
1.4	TERMICKÉ ZPŮSOBY ZPRACOVÁNÍ ČISTÍRENSKÉHO KALU	13
1.4.1	<i>Pyrolýza čistírenského kalu</i>	14
1.4.2	<i>Zplyňování čistírenského kalu</i>	16
1.4.3	<i>Hydrotermální karbonizace čistírenského kalu</i>	16
1.5	DEFINICE BIOCHARU	16
2	CÍLE A STRUKTURA HABILITAČNÍ PRÁCE	19
2.1	PROCES PYROLÝZY ČISTÍRENSKÉHO KALU	19
2.2	CHARAKTERISTIKA PEVNÉHO UHLÍKATÉHO PRODUKTU	20
2.3	MATERIÁLOVÁ TRANSFORMACE ČISTÍRENSKÉHO KALU	20
3	LEGISLATIVNÍ PŘEHLED	21
3.1	ČISTÍRENSKÝ KAL V LEGISLATIVĚ ČESKÉ REPUBLIKY	21
3.2	POŽADAVKY NA CERTIFIKACI BIOCHARU	22
3.3	OBĚHOVÉ HOSPODÁŘSTVÍ EVROPSKÉ UNIE	25
4	PYROLÝZA ČISTÍRENSKÉHO KALU	26
4.1	PŘEDPŘÍPRAVA ČISTÍRENSKÉHO KALU PRO PROCES PYROLÝZY	27
4.1.1	<i>Sušení čistírenského kalu</i>	27
4.1.2	<i>Míchání a peletizace čistírenského kalu</i>	31
4.2	PROCES PYROLÝZY	34
4.2.1	<i>Jednotky mikrovlnné pyrolýzy čistírenského kalu</i>	38
4.2.2	<i>Jednotky středněteplotní pyrolýzy čistírenského kalu</i>	42
4.3	PRODUKTY PYROLÝZY	45
4.3.1	<i>Produkty mikrovlnné pyrolýzy</i>	45
4.3.2	<i>Produkty středněteplotní pyrolýzy</i>	49
4.3.3	<i>Termogravimetrická analýza</i>	51
4.4	ZHODNOCENÍ	53
5	CHARAKTERISTIKA PEVNÉHO UHLÍKATÉHO PRODUKTU	56
5.1	CHARAKTERISTIKA SCP / BIOCHARU PODLE RŮZNÝCH AUTORŮ	56
5.2	CHARAKTERISTIKA SCP / BIOCHARU PO MIKROVLNNÉ A STŘEDNĚTEPLOTNÍ PYROLÝZE ČISTÍRENSKÉHO KALU	62
5.3	ELEMENTÁRNÍ SLOŽENÍ SCP / BIOCHARU	66

5.3.1	<i>Celkový uhlík a celkový organický uhlík</i>	67
5.3.2	<i>Poměr C:N pro potenciální imobilizaci dusíku</i>	68
5.3.3	<i>Poměr H:C pro aromaticitu</i>	68
5.3.4	<i>Poměr O:C pro stabilitu</i>	69
5.3.5	<i>Nutrienty (P, Mg, K a Ca)</i>	69
5.3.6	<i>Specifický povrch S_{BET}</i>	71
5.4	AGRONOMICKÉ ZOHLEDNĚNÍ SLOŽENÍ BIOCHARU	73
5.4.1	<i>Obsah minerálního popela</i>	73
5.4.2	<i>pH biocharu</i>	73
5.4.3	<i>Kationtová výměnná kapacita, elektrická vodivost</i>	74
5.5	POTENCIÁLNÍ RIZIKA OHROŽENÍ ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ	75
5.5.1	<i>Těžké kovy v odborné literatuře</i>	75
5.5.2	<i>Fixace / imobilizace těžkých kovů</i>	77
5.5.3	<i>Další znečišťující látky v čistírenském kalu</i>	84
5.5.4	<i>Vliv sušení nebo pyrolýzy čistírenského kalu na redukci léčiv</i>	85
5.5.5	<i>Ekotoxicita</i>	87
5.6	ZHODNOCENÍ.....	88
6	TRANSFORMACE ČISTÍRENSKÉHO KALU PRO MATERIÁLOVÉ VYUŽITÍ	92
6.1	ENERGETICKÉ VYUŽITÍ ČISTÍRENSKÉHO KALU	94
6.1.1	<i>Energie ze spalování čistírenského kalu</i>	95
6.1.2	<i>Energie ze zplyňování čistírenského kalu</i>	96
6.1.3	<i>Energie z pyrolýzy čistírenského kalu</i>	96
6.2	IMPLEMENTACE BIOCHARU V ZEMĚDĚLSTVÍ / MODROZELENÉ INFRASTRUKTUŘE	99
6.2.1	<i>Implementace biocharu v zemědělství</i>	102
6.2.2	<i>Implementace biocharu v modrozelené infrastruktuře</i>	105
6.3	ZHODNOCENÍ.....	110
7	ZÁVĚR	113
7.1	ZÁVĚREČNÁ DISKUZE A ZÁVĚRY	113
7.2	VLASTNÍ PŘÍNOSY A DOPORUČENÍ	115
7.3	DALŠÍ ROZVOJ POZNÁNÍ Z HLEDISKA PRAXE, VĚDY A VÝZKUMU.....	116
	POUŽITÁ LITERATURA	118
	SEZNAM OBRÁZKŮ	133
	SEZNAM TABULEK	135
	SEZNAM ZKRATEK	137

1 ÚVOD

V Evropské unii (EU) je současné nakládání s odpadními vodami (OV) energeticky náročné a produkuje odpad, který lze jen částečně využít / recyklovat. Cílem výzkumu bylo / je **čistírenský kal (ČK) z čistíren odpadních vod (ČOV) materiálově transformovat prostřednictvím mikrovlnné a/nebo středněteplotní pyrolýzy dle paradigma cirkulární ekonomiky** ("2014/24/EU", 2014) a **udržitelnosti dle Zelené dohody pro Evropu „European Green Deal“** (*A European Green Deal*, n.d.) tedy jedné z priorit komise EU pro období 2019-2024. Výzkum pyrolýzy ČK současně přispívá k naplnění **akčního plánu EU pro oběhové hospodářství**, strategii biohospodářství a strategii „**Farm-to-Fork**“ (*Farm to Fork strategy*, n.d.), kde hlavním cílem je **obnova živin** mimo jiné fosforu (P) a dusíku (N).

Termické metody zpracování organických odpadů, jako je spalování, zplyňování, hydrotermální karbonizace (HTC), **pyrolýza a torefakce představují akceptovatelná řešení pro zpracování ČK** (Racek et al., 2020). Kromě termického zpracování ČK a s tím související vyrobené elektrické / tepelné energie tak ČK může být materiálově transformován na nový produkt aplikovatelný v zemědělství nebo v rámci **modrozelené infrastruktury (BGI) měst**.

Koncept BGI je ekologicky přijatelná metoda směřující ke zmírnění některých problémů v urbanizovaných oblastech, jako je např. přehřívání budov s následným tepelným efektem, bleskové povodně způsobené přetížením stokového systému, znečištění ovzduší ve městech z dopravy, a tudíž metoda napomáhající snižovat spotřebu elektrické energie na klimatizaci, určena k zadržení dešťové vody, zlepšení mikroklima v blízkosti budov a k zajištění čerstvějšího vzduchu (Raček et al., 2022). Současnou výzvou je **koncept BGI, který kombinuje modrý a zelený přístup pro využití vyčištěné OV** (dešťová voda z komunikací, šedá odpadní voda, terciárně vyčištěná voda z komunálních ČOV apod.) pro zelené střechy, stěny a parkovací stání. Výzkumně aplikační výzvou je implementace **pevného uhlíkatého produktu (SCP)**, jako jednoho ze tří produktů pyrolýzy, a to jako nosiče živin, stabilního uhlíku (C) a vysokého specifického povrchu pro zadržování vody v zelené infrastruktuře. Koncept BGI povede ke snížení teploty v budovách a v okolí budov s pozitivním impaktem pro snížení potřeby energií na chlazení budov a přispěje ke zvýšení energetické soběstačnosti. Koncept BGI směřuje k zachycení srážek, tedy k vytvoření vodní retence čímž dojde ke snížení povrchového odtoku do stokového systému, dále živiny v SCP budou využity rostlinami, čímž bude naplněna myšlenka „**od odpadu k produktu**“. V případě zelených parkovišť může dojít navíc ke snížení / fixaci potenciálních znečišťujících látek (pohonné hmoty, olej apod.) adsorpcí právě na SCP pyrolýzy (Hlavínek et al., 2021).

V habilitační práci se zaměřuji na definování potenciálu použití pyrolýzy ČK pro materiálovou transformaci s implementací SCP do **i) energetického využití** nebo do využití v **ii) zemědělství / BGI**. Z komerčně aplikovatelného hlediska, pro certifikaci

SCP do podoby pomocné půdní látky (PPL) nebo pro certifikaci biocharu se výzkum zaměřil na kvalitativní parametry vstupní suroviny a také na samotné procesní parametry pyrolýzy. **Dosažené výsledky z výzkumu pyrolýzy ČK potvrzují přijatelný směr ekologického způsobu materiálové transformace ČK do podoby dále využitelného produktu, který patří k důležitým strategiím oběhového hospodářství EU.**

1.1 KALOVÉ HOSPODÁŘSTVÍ ČOV

Strategická otázka kalového hospodářství ČOV je naléhavé a vysoce aktuální téma nejen v EU, ale také v mnoha dalších zemích. Všeobecným cílem je maximalizovat **opětovné využití ČK jako zdroje v souladu s principy oběhového hospodářství. Evropská směrnice č. 86/278/EEC** o ČK (SSD) z ČOV (86/278/EHS, 1986) byla schválena před více než 30 lety s cílem podpořit zpracování ČK a omezit aplikaci ČK v zemědělství, aby se zabránilo předpokládanému / potenciálnímu škodlivému dopadu na půdu, vegetaci, zvířata a lidi. **Tato směrnice již nyní neodpovídá současným potřebám a také očekáváním** v podobě např. organických polutantů detekovaných v ČK a lze očekávat brzké zhodnocení účinnosti této směrnice právě ve vztahu k využití v zemědělství. Jednotlivé země EU mohou specifikovat podmínky, kdy lze přímo použít neupravené ČK právě v zemědělství. V průběhu několika let došlo k několika pokusům o revizi a změnu této směrnice, v roce 2014 byla směrnice **vyhodnocena Ex-post závěrečnou zprávou** ("Ex-post evaluation of certain waste stream Directives", 2014). Vyhodnocení této směrnice ukázalo, že SSD splnila původní cíle, tj. došlo ke snížení negativních dopadů na životním prostředí, zejména těžkých kovů (TK). Na druhou stranu hodnocení této směrnice odhalilo řadu nedořešených problémů, které směrnice nereflektovala. Evropská komise tudíž zahájila veřejnou diskuzi k „Roadmap“ pro revizi SSD, současně Evropská komise pod tlakem Evropského parlamentu se zavázala přehodnotit SSD do konce roku 2021 kvůli rostoucí spotřebě léčiv a jejich akumulací v ČK a následně v povrchové a podzemní vodě ("COM(2019) 128 final", 2019).

Plánem Evropské komise je podpora opětovného využití ČK v zemědělství za bezpečných podmínek s ohledem na oběhové hospodářství, „European Green Deal“ a „Farm-to-fork“ strategii s důrazem na obnovu živin, zejména nutrientů P a N, a výzvu pro zachycování a ukládání stabilního C. Dále se návrh zaměřuje na kontaminanty / organické polutanty, nazývány také jako tzv. „emerging pollutants“ (léčiva, drogy, PAH, PFAS, mikroplasty apod.). **Evropská směrnice č. 91/271/EEC** o čištění městských OV (91/271/EHS, 1991), která byla přijata v roce 1991 a jejímž hlavním cílem této směrnice je „chránit životní prostředí před nepříznivými účinky vypouštění OV z městských zdrojů a specifických průmyslových odvětví“ a nyní je podrobena přezkoumání, kdy je k dispozici návrh na přepracované nové znění této Evropské směrnice č. **COM/2022/541 final** z roku 2022. Toto nové znění směrnice ("COM/2022/541 final", 2022) indikuje významné zpřísnění požadavků na čištění OV ve vztahu k odstraňování organických polutantů (zejména mikroplastů a léčiv), optimalizaci stávajících / nových technologií pro odstraňování N a P, k zajištění

energetické neutrality / soběstačnosti ČOV, a v neposlední řadě ČK musí být recyklován, znovu využíván a to včetně P.

SSD se prioritně zaměřuje na TK jako potenciální toxické látky, nicméně se podařilo ve většině případů snížit tyto emise TK z průmyslového odvětví a nyní nejsou TK hlavním kontaminantem v OV veřejných stokových systémů a ČOV. V současné chvíli je potřeba se zaměřit na nově vznikající znečišťující látky s předpokládaným / potenciálním vážným negativním dopadem na zdraví, mezi které můžeme zařadit organické a anorganické chemikálie, léčiva, mikroplasty apod. Podle EPA ("Contaminants of Emerging Concern including Pharmaceuticals and Personal Care Products", 2022) mezi **kontaminanty vzbuzující obavy** (CoEC) patří **léčiva a produkty osobní péče (PPCP)**, z nichž některé mohou působit jako **endokrinní disruptory (ED)**. Z celkového počtu 564 chemických látek navržených různými agenturami, publikovanými články nebo zprávami je mezi podezřelé považováno celkem 147 látek, které jsou pravděpodobně buď perzistentní v životním prostředí nebo jsou vyrobené v dostatečně velkých objemech, aby představovaly tyto ED potenciální riziko pro ohrožení veřejného zdraví. **Efektivní technologie pro odstraňování CoEC z OV nejsou dobře zavedené, obecně přijaté nebo jsou tyto technologie příliš drahé.** CoEC se mohou akumulovat, buď jako sloučeniny nebo v podobě vedlejších produktů, např. v přebytečném ČK generovaném při čištění OV (Trojanowicz et al., 2017). Na základě odborné literatury (Moško et al., 2021) (Ni et al., 2020) **proces pyrolýzy redukuje a / nebo odstraňuje vybrané CoEC v ČK.** Nicméně s ohledem na výše uvedené skutečnosti je potřeba nalézt kompromis, kde, kdy a za jakých podmínek bude možné aplikovat ČK na zemědělskou půdu.

V současné době je stále většina ČK v EU ukládána na skládky, spalována a/nebo přímo aplikována v zemědělství, což není zcela přijatelné zejména z pohledu rostoucího množství CoEC. Tudíž kalové hospodářství ČOV se stalo jedním z nejdůležitějších otázek oběhového hospodářství, které je součástí strategie odpadového hospodářství implementovaného EU.

Skládkování ČK není podporováno EU a je přísně legislativně omezeno v několika zemích EU, zejména z důvodu obsahu vysokého množství organického podílu v ČK, který se na skládkách rozkládá a díky anaerobním procesům vytváří methan (CH₄), který je silnějším skleníkovým plynem než oxid uhličitý (CO₂). Také cena půdy potřebné pro skládkování se zvyšuje v důsledku klesající její dostupnosti ("2014/24/EU", 2014).

1.2 ČISTÍRENSKÝ KAL

ČK je odpad produkovaný převážně na ČOV, které čistí OV z domácností, budov občanské vybavenosti a průmyslu. Tyto zdroje znečištění mají významný vliv na celkové složení ČK, a to zejména z hlediska obsahu organické a anorganické složky obsažené v ČK. Dalším důležitým parametrem určujícím celkové složení ČK je **typ stokového systému** ve spádové lokalitě, tedy zda ve stokové síti je přítok OV pouze splaškových OV, nebo se jedná o jednotnou stokovou síť, kde jsou např.

obsaženy v OV anorganické části ze zpevněných povrchů odváděné stokovou sítí až na ČOV (Racek et al., 2020).

Obecně je ČK heterogenní směs obsahující nestrávené organické hmoty (papír, rostlinné zbytky, lipidy apod.), **mikroorganismy, vody a anorganický materiál**, kterého je v přebytečném ČK obvykle více než 50 %. Nevyhnilá organická hmota v přebytečném ČK se skládá z několika uhlovodíků, proteinů, peptidů, lipidů, polysacharidů, fenolických a alifatických struktur obsahujících makromolekuly, polycyklické aromatické uhlovodíky apod. Sušený ČK, který je pro proces pyrolýzy nezbytný, obsahuje N a P v různých formách. **Za komplikované a potenciálně nebezpečné látky jsou považovány zejména TK** (Racek et al., 2019) (Ševčík et al., 2018), **mikropolutanty / organické polutanty** (Bodík et al., 2019) (Luo et al., 2014) **a mikroplasty** (Carr et al., 2016).

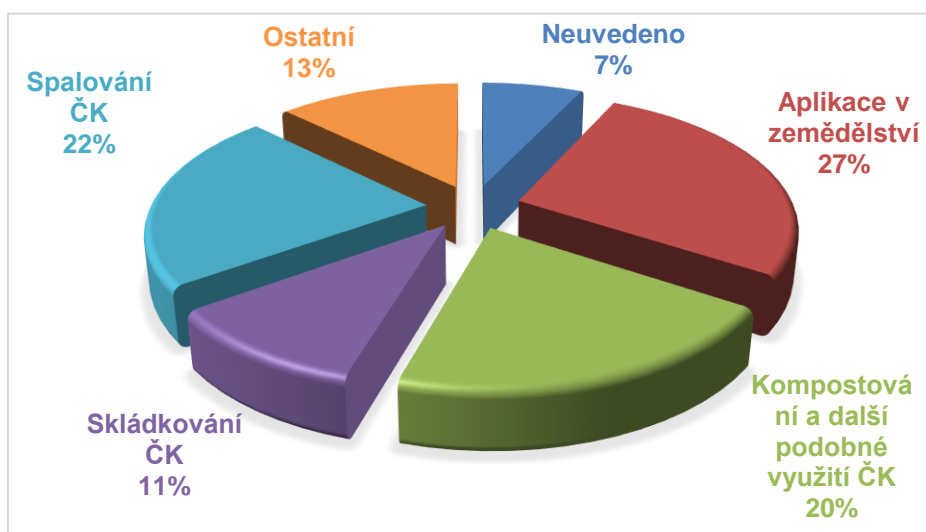
Podle tabulkového zpracování údajů z Eurostat (*Eurostat. Sewage sludge production and disposal*, n.d.) z let 2011-2020 viz Tab. 1, je zřejmé, že vyšší úroveň nakládání s ČK je ve velkých zemích EU jako je Německo s průměrem 1 795 tis. tun sušiny ČK za rok, dále pak Španělsko s průměrem 1 194 tis. tun sušiny ČK za rok anebo Francie s průměrem 883 tis. tun sušiny ČK za rok. V Tab. 1 nejsou uvedeny země Dánsko, Itálie a Portugalsko, u kterých nejsou zveřejněna kompletní data z let 2011-2020, nicméně jsou k dispozici data vyhodnocená pro roky dřívější s následujícími hodnotami: Dánsko s 115 tis. tun sušiny ČK (2010), Itálie s 954 tis. tun sušiny ČK (2010) a Portugalsko s hodnotou 113 tis. tun sušiny za rok (průměr z let 2007, 2009 a 2012). V případě sečtení 6 479 tis. tun sušiny ČK z 24 zemí EU s celkovými hodnotami 1 182 tis. tun sušiny ČK za rok od zbývajících 3 zemí EU je výsledná hodnota **7 661 tis. tun sušiny ČK za rok pro všech 27 zemí EU, což odpovídá cca 17 kg sušiny ČK na 1 obyvatele EU za rok.**

Tab. 1 Celkové nakládání s ČK ve vybraných 24 zemích EU (*Eurostat. Sewage sludge production and disposal*, n.d.)

Vybraná země EU	Hmotnostní množství sušiny ČK v tisících tun za rok										
	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	Průměr
Belgie	153	154	154	158	154	159	152	155	154	156	155
Bulharsko	31	42	30	33	47	47	45	42	33	-	39
Česká republika	218	263	260	239	210	207	223	228	221	219	229
Německo	1 947	1 844	1 788	1 803	1 803	1 773	1 713	1 747	1 740	-	1 795
Estonsko	18	22	15	18	18	17	19	20	17	18	18
Irsko	86	72	65	54	58	56	59	55	59	58	62
Řecko	147	119	113	116	120	120	103	103	103	-	116
Španělsko	1 332	1 233	1 123	1 132	1 153	1 174	1 192	1 210	-	-	1 194
Francie	973	950	827	986	833	801	809	-	-	-	883
Chorvatsko	-	3	16	15	17	8	3	4	3	6	9

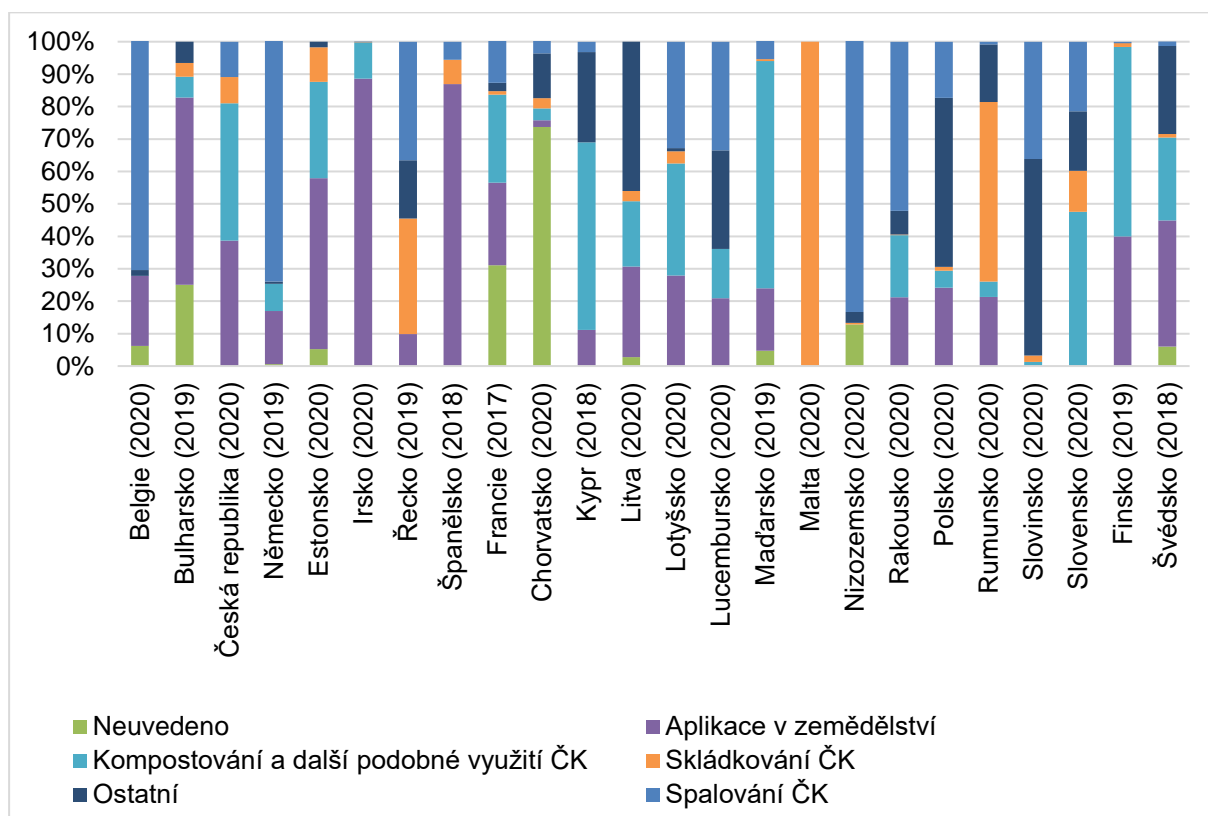
Kypr	7	7	6	6	7	7	7	8	-	-	7
Litva	21	18	21	23	23	25	24	24	23	23	22
Lotyšsko	22	20	19	23	27	29	41	39	37	44	30
Lucembursko	-	9	-	-	9	9	9	9	9	9	9
Maďarsko	158	92	86	106	102	217	242	231	217	-	161
Malta	6	11	10	9	8	11	10	8	10	10	9
Nizozemsko	331	325	316	320	325	325	-	304	-	308	319
Rakousko	-	266	-	239	-	238	-	234	234	228	240
Polsko	519	533	540	556	568	568	584	583	575	569	560
Rumunsko	57	48	172	192	156	240	283	248	231	254	188
Slovinsko	27	26	27	28	29	33	37	38	35	31	31
Slovensko	59	59	57	57	56	53	55	56	55	56	56
Finsko	-	-	-	-	-	147	161	147	160	-	154
Švédsko	-	196	-	184	-	191	-	199	-	-	193
Celkem											6 479

Graf v Obr. 1 vykresluje celkové rozdělení nakládání s ČK podle Eurostat (*Eurostat. Sewage sludge production and disposal, n.d.*) za období 2017-2020 pro 24 vybraných zemí EU uvedených v Tab. 1, kde v uvedeném období bylo 27 % ČK aplikováno v zemědělství, 22 % ČK bylo spáleno, 20 % ČK bylo kompostováno nebo bylo podrobeno podobnému procesu, 11 % ČK bylo skládkováno, 13 % ČK patřilo do kategorie ostatní a u 7 % nebyl uveden způsob nakládání s ČK. Z uvedených hodnot je zřejmé, že stále převládá aplikace ČK v **zemědělství a v kompostování, což je reflektováno 47 %, tj. cca 3 045 tis. tun sušeného ČK za rok** z celkového množství. Současne nadále 11 % ČK, tj. cca 712 tis. tun sušeného ČK ve vybraných 24 zemích bylo / je skládkováno.



Obr. 1 Celkové rozdělení nakládání s ČK podle typu aplikace v % ve vybraných 24 zemích EU (*Eurostat. Sewage sludge production and disposal, n.d.*)

Z grafu Obr. 2 pro roky 2017-2020 (Eurostat. Sewage sludge production and disposal, n.d.) je zřejmé, že otázka řešení kalového hospodářství ČOV, respektive **nakládání s ČK ve většině zemí EU ještě stále probíhá skládkováním, přímou aplikací na zemědělskou půdu, kompostováním, termickým zpracováním (převážně spalováním) anebo dalším využitím**. Jak již bylo popsáno výše, s ohledem na znečišťující látky v ČK, **je nutné změnit technický přístup a legislativu nakládání s ČK**. Stejně jako v celé EU je i v České republice (ČR) věnována značná pozornost nakládání s ČK, a to zejména s ohledem na relativně novou legislativu zakazující skládkování neupravených odpadů a současně přímou aplikaci ČK do zemědělství. V současné době je zejména limitujícím kritériem aplikace ČK v zemědělství obsah TK a patogenních organismů, v blízké budoucnosti se však bude jednat i o obsah mikropolutantů / organických polutantů a mikroplastů (Raček et al., 2018).



Obr. 2 Dílčí rozdělení nakládání ČK podle typu aplikace v % v jednotlivých vybraných 24 zemích EU (Eurostat. Sewage sludge production and disposal, n.d.)

Termické zpracování ČK představuje díky materiálové transformaci odpadu do podoby produktu zajímavé řešení pro oblast kalového hospodářství ČOV, a to i s ohledem na recyklaci P, která se díky přijaté **německé legislativě** (Vyhláška AbfKlärV, Německo, 2017) stává tématem k řešení i v ostatních státech EU. Tato německá vyhláška vešla v platnost 18. 01. 2018 a její hlavní omezení spočívá v zákazu stávajících způsobů agrochemického využití ČK a v povinnosti získávat P z ČK, které ho obsahují více než 2 % pro ČOV o velikosti nad 50 000 ekvivalentních obyvatel (EO) (Vyhláška AbfKlärV, Německo, 2017). Trend snižování množství ČK s aplikací

v zemědělství a sládkování, a naopak nárůst spalování ČK v Německu je zřejmý (Racek et al., 2020). V některých zemích EU již prakticky došlo k přerušení zemědělských aplikací ČK. Např. ve **Švýcarsku** a v **Nizozemsku** je názor, že ČK na zemědělskou půdu nepatří, tudíž k tomuto jeho využití v těchto zemích nedochází. Ve **Švédsku** je potom zavedena povinnost označovat např. komposty s obsahem ČK i plodin vypěstovaných na půdě, kde byl ČK aplikován. Díky tomu došlo v praxi k zásadnímu omezení množství ČK, které se na půdu dostanou (Zimová & Matějů, 2018). Nelze opomenout ani **českou vyhlášku Ministerstva životního prostředí (MŽP) č. 273/2021 Sb.**, o podrobnostech nakládání s odpady ("Vyhláška č. 273/2021 Sb.", 2021). Tato vyhláška je však v porovnání s požadavky řady kritérií většiny států EU méně přísná (Zimová & Matějů, 2018). V **Rakousku** jsou na základě návrhu "Federal waste management plan 2017" připravována legislativní opatření, která mají počítat se zákazem přímého zemědělského využití, či kompostování ČK produkovaného ČOV o kapacitě větší než 20 000 EO a upravovat podmínky recyklace P při jeho obsahu v ČK nad 2 % přímo na ČOV, nebo případně z popela po spálení odvezeného ČK. (*Austria opts for mandatory phosphorus recovery from sewage sludge*, n.d.) Rovněž v **Polsku** je připravována legislativa upravující odstranění ČK, její zásady již byly zveřejněny v Národním plánu odpadového hospodářství 2022 a bude zde řešena i otázka ČK a jejich klasifikace jako odpadu a s tím související potencionální termické metody transformace ČK (Polsko, 2016). Na Slovensku téma kalového hospodářství ČOV řeší Zákon č. 188/2003 Z. z. (Slovensko, 2016).

1.3 OD ODPADU K PRODUKTU

Lidská společnost byla vždy závislá na zdrojích energie, jako je vítr, voda, slunce a spalování fosilních nebo obnovitelných zdrojů / paliv. V současnosti se stále nejvíce využívá spalování fosilních paliv, zejména uhlí a ropy. Spalování fosilních paliv má mnohdy negativní dopad na životní prostředí a tyto zdroje jsou v zásadě neobnovitelné. Hlavním problémem spojeným se spalováním fosilních paliv je zvyšování koncentrace CO₂ v atmosféře, o kterém se obecně konstatuje, že souvisí se skleníkovým efektem. Například při spalování jednoho kilogramu černého uhlí vzniká 2,56 kg CO₂, při spalování jednoho kilogramu nafty vznikne 3,12 kg CO₂ a při spalování jednoho metru krychlového zemního plynu vznikne 2,75 kg CO₂ (Huang et al., 2016). Dalším problémem může být skutečnost, že většina států EU je závislá na dodávkách fosilního zdroje ze zahraničí, kde hrozí přerušení dodávek z politických důvodů. Z těchto důvodů je proto nutné hledat finančně přijatelnější a udržitelnější alternativní zdroje energie, které by mohly být navíc ekologické a obnovitelné. Současně je nutné zaměřit se na omezené zdroje P, zejména ke skutečnosti, že přírodní zdroje P budou vyčerpány kolem roku 2 300 (Daneshgar et al., 2018). Proto **P je v EU definován jako kritická surovina** (Cooper et al., 2011) (Yuan et al., 2012), která je nezbytná zejména v zemědělství, a proto několik zemí EU přijalo legislativní opatření k získávání P z ČK. S těmito zdroji souvisí **cirkulární ekonomická strategie určená k přeměně odpadů na suroviny pro další využití**. Alternativní zdroje energie mohou zahrnovat spalování odpadů s vysokým organickým

obsahem, ale i další technologie termochemické úpravy jako je např. zplyňování, HTC nebo pyrolýza (Racek et al., 2020).

1.4 TERMICKÉ ZPŮSOBY ZPRACOVÁNÍ ČISTÍRENSKÉHO KALU

Obecně lze pojem **odpad s organickým obsahem** definovat také jako **biomasu, u které biologický materiál pochází z původního rostlinného nebo živočišného odpadu. Odpadní biomasu ze zemědělství můžeme nazvat agromasou**. Dalším příkladem je biomasa pocházející z dřevozpracujícího průmyslu, potravinářského průmyslu, z komunálního odpadu a z **kalového hospodářství z ČOV** ve formě zahuštěného, odvodněného nebo sušeného ČK. Biomasa z papírenského průmyslu má různý obsah složek: cca 15-30 % ligninu, cca 75 % polysacharidů z nichž 40-45 % připadá na celulózu a 25-35 % hemicelulózy, jež jsou nejvýznamnějšími složkami (Kibet et al., 2012). **ČK je biologického původu, a proto je ČK obnovitelný s nulovou uhlíkovou bilancí, protože CO₂ se spotřebovává fotosyntézou rostlin a znovu se uvolňuje do atmosféry spalováním ČK. ČK je heterogonní odpad s biologickou hmotou pocházející z metabolitů lidského těla, lidské činnosti, průmyslu** apod., kde obsah organického materiálu v ČK je obvykle nižší než 50 %, nicméně ČK je však možné v zahraniční literatuře nalézt pod označením „biosolid“. (Racek et al., 2020)

Termické způsoby zpracování ČK lze obecně rozdělit na biochemickou a termochemickou úpravu. Biochemická úprava, označovaná jako proces mokré úpravy, zahrnuje anaerobní fermentaci a hydrolýzu. Fermentace využívá mikroorganismy k rozkladu organické hmoty obsažené v hydrolýze ČK a rozklad ČK se provádí dodáním vody a enzymů (Jayasinghe & Hawboldt, 2012). Termochemická úprava, také označovaná jako proces suchého ošetření, využívá teplotu k porušení chemických vazeb v ČK. (Racek et al., 2020)

Obecně existuje mnoho procesů termochemického zpracování, které lze rozdělit do dvou hlavních kategorií, jako jsou **i) termochemické oxidační procesy a ii) termochemické redukční procesy. Termochemické oxidační procesy zahrnují spalování**, ve kterém je kyslík přítomen ve stechiometrickém nebo větším množství. Mezi **termochemické redukční procesy patří zplyňování, HTC a pyrolýza**, při kterých chybí kyslík a/nebo je množství kyslíku substechiometrické (Šejvl, 2009). Třídy procesu termochemické redukční úpravy ČK jsou uvedeny v Tab. 2 se zaměřením na procesní teplotu, dobu zdržení (někteří autoři uvádějí dobu zdržení nebo dobu procesu) a produkty v hmotnostních %, tedy výtěžky. (Racek et al., 2020)

Termochemický oxidační proces spalování spaluje odpady, v tomto případě ČK a přeměňuje tedy odpad na popel, spaliny a teplo (Rada, 2021). Popel sestává většinou z anorganických částí odpadu, který je tvořen pevnými částicemi, jako je struska nebo částice nesené spalinami. Nebezpečné plynné a znečišťující látky musí být odstraněny ze spalin před uvolněním do atmosféry na technologickém systému čištění spalin. V závislosti na složení odpadního materiálu, jako je v tomto případě ČK, lze spalování provádět **monospalováním** nebo **spoluspalováním**

se snížením pevné části původního odpadu o více než 80 %. Spalováním ČK s ohledem na obsah vody může být spalováno nebo spoluspalováno s jiným odpadem ve spalovně tuhého komunálního odpadu (TKO) (Le Gleau et al., 2017). Obecně je spalování možností pro energetické zhodnocení např. nebezpečného odpadu, v tomto případě i ČK. Vysoká teplota 850-1 200 °C (Neuwahl et al., 2019) (Johnke, 2018) při spalování může zničit patogeny a toxiny. ČK je dodáván do spalovny TKO buď odvodněný (50-75 % obsah vody) nebo sušený (10-20 % obsah vody). V rámci porovnání je možné uvést orientační kalorickou hodnotu surového odvodněného ČK (s 25 % sušiny), která je 3,5 MJ·kg⁻¹ a obdobně je možné uvést kalorickou hodnotu vyhnílého odvodněného ČK (s 25 % sušiny), která je 2,5 MJ·kg⁻¹ (Johnke, 2018). Kalorická hodnota vyhnílého sušeného ČK se může pohybovat mezi 8,5-17 MJ·kg⁻¹, a pokud ČK nebyl podroben vyhnívání, může být kalorická hodnota až 23 MJ·kg⁻¹ (Racek et al., 2020). Spalování odpadů s organickým obsahem včetně ČK je obvyklé, ale výsledný ekonomický zisk je velice omezený. Atraktivní technologie bez produkce odpadu jsou termochemické redukční procesy uvedené v tabulce Tab. 2, jako je zplyňování, HTC a pyrolýza ČK.

Tab. 2 Přehled termochemických redukčních procesů zpracování ČK (Racek et al., 2020)

Termochemické redukční procesy	Procesní teplota	Procesní čas	Produkty termochemických redukčních procesů (hmotnostní%)					
			Plynné skupenství		Kapalné skupenství		Pevné skupenství	
Pyrolýza	100*-1 300 °C	0,5 s-4 h	Pyrolýzní plyn	2-5 %	Pyrolýzní olej	5-20 %	Biochar	10-80 %
Zplyňování	800-1 200 °C	10-20 s	Syngas	>85 %	Bioolej	<5 %	Char	<10 %
HTC	180-260 °C	5 min-12 h	Plynné produkty	2-5 %	Kapalné produkty	5-25 %	Hydrochar	45-70 %

Poznámky: tabulka sumarizuje informace od řady autorů, detailní přehled citované literatury je možné nalézt v review článku (Racek et al., 2020), *) autor (Kumarathilaka et al., 2020) popisuje slabou pyrolýzu při 100 °C, nicméně se v tomto případě dá předpokládat pouze proces sušení ČK

1.4.1 Pyrolýza čistírenského kalu

Pyrolýza je termochemický redukční proces přeměny ČK na pevný produkt bohatý na C (biochar), s výtěžkem pevného skupenství 10-80 %, prováděný v širokém teplotním rozmezí 100-1 300 °C, při široké době zdržení 0,05 s-12 h za nízkého nebo atmosférického tlaku podle různých autorů (Racek et al., 2020). Dalšími produkty pyrolýzy jsou **pyrolýzní olej**, tedy bioolej reprezentující mix oleje a vody, a **pyrolýzní plyn**, někdy nazývaný syngas. Pyrolýzní plyn obsahuje hlavně CO, CO₂, CH₄ a H₂ (Ševčík et al., 2018). Při pyrolýze se organické sloučeniny přeměňují na stabilní nízkomolekulární látky a SCP. V případě ČK se pyrolýzním procesem rozkládají následující polymerní látky: celulóza, hemicelulóza a lignin. Mnoho organických odpadních materiálů včetně ČK lze použít jako vstupní suroviny pro pyrolýzu: zelený odpad, piliny, odpadní dřevo, ořechové skořápky, sláma, bavlněný odpad, rýžové slupky, tráva, drůbeží podestýlka, dobytčí hnůj, odpadní papír,

papírenský kal, ČK a mnoho dalších (Rada, 2021). Specifická kalorická hodnota vyhodnocená z 86 vzorků sušených ČK byla v intervalu 11,5-24,2 MJ·kg⁻¹ (Song et al., 2011), současně byla zařazena do skupiny organických materiálů podle kalorické hodnoty:

hnůj < ČK < sláma < trávy < slupky a skořápky < dřevo (Uchimiya, 2020).

Podle tabulkového zpracovaného přehledu v Tab. 3 je možné obecně **pyrolýzu rozdělit do tří (čtyř) tříd: i) blesková, ii) rychlá a iii) pomalá pyrolýza**. Dále pak proces / třídu **iv) torefakce** (Raček et al., 2019) (Raček et al., 2020) lze popsat jako mírnou pyrolýzu, kdy je ČK podroben tepelnému rozkladu v inertní atmosféře při relativně nízké procesní teplotě v rozmezí 200-300 °C po dobu 30 min-4 hod. Torefakce, v anglické literatuře „torrefaction“, produkuje primárně 60-80 % pevného skupenství (SCP), 20-40 % plynného skupenství (výpary / pyrolýzní plyn) a relativně malé množství kapalného skupenství (pyrolýzní olej), které je možné v určitých případech spálit společně s pyrolýzním plynem.

Tab. 3 Přehled tříd pyrolýzního zpracování ČK (Raček et al., 2020)

Druh pyrolýzy	Procesní teplota	Procesní čas	Produkty pyrolýzy (hmotnostní%)					
			Plynné skupenství		Kapalné skupenství		Pevné skupenství	
Blesková pyrolýza	800-1 300 °C	<5 s	Výpary	40 %	-	-	Biochar	60 %
Rychlá pyrolýza	300-1 200 °C	<20 s	Pyrolýzní plyn	15-25 %	Pyrolýzní olej	50-70 %	Biochar	10-30 %
Pomalá pyrolýza	100*-1 000 °C	5 min-12 h	Pyrolýzní plyn	25-35 %	Pyrolýzní olej	20-30 %	Biochar	25-35 %
Torefakce	200-300 °C	30 min-4 h	Pyrolýzní plyn	20-40 %	Pyrolýzní olej	-	Biochar	60-80 %

Poznámky: tabulka sumarizuje informace od řady autorů, detailní přehled citované literatury je možné nalézt v review článku (Raček et al., 2020), *) autor (Kumarathilaka et al., 2020) popisuje slabou pyrolýzu při 100 °C, nicméně se v tomto případě dá předpokládat pouze proces sušení ČK

Současně došlo k tabulkovému porovnání výtěžků jednotlivých produktů pyrolýzy, viz Tab. 3, nejvyšší výtěžnost pyrolýzního plynu byla pozorována u bleskové pyrolýzy (40 %) a u torefakce (20-40 %), nejvyšší výtěžnosti pyrolýzního oleje byla dosažena u rychlé pyrolýzy (50-70 %) a nejvyšší úroveň výtěžnosti SCP bylo dosaženo u bleskové pyrolýzy (60 %) a torefakce (60-80 %).

Podle procesní teploty lze pyrolýzu rozdělit do tří tříd: **i) nízkoteplotní pyrolýza** (<500 °C), **ii) středněteplotní pyrolýza** (500-800 °C) a **iii) vysokoteplotní pyrolýza** (>800 °C) (Capodaglio & Callegari, 2018).

Dále proces pyrolýzy lze dělit **podle způsobu ohřevu** do dvou základních tříd: **i) konvenční pyrolýza** a **ii) mikrovlnná (asistovaná) pyrolýza** (MAP). V zahraniční označovaná MAP je podle některých autorů jedním z neúčinnějších tepelných úprav, při kterém jsou procesní podmínky příznivější z energetického a také z ekonomického

hlediska (Clark & Sutton, 1996). MAP může mít výhody spojené s rychlejší výrobou a výrazným snížením energetických ztrát ve srovnání s konvenčními metodami (Fitzer et al., 1995).

1.4.2 Zplyňování čistírenského kalu

Zplyňování ČK je obecně termochemický proces přeměny ČK na plyn (syntetický plyn nazývaný syngas) **s výtěžností nad 85 % při vysokých teplotách 800-1 200 °C a při krátké době zdržení 10-20 s bez přístupu kyslíku** (Racek et al., 2020). Spalitelný syngas obsahuje převážně H₂, CO, CH₄ a směs CO₂ (Castaldi, 2017) (Ramarao et al., 2017). Vedlejšími produkty zplyňování jsou bioolej a uhlí (char), ale jejich výtěžnost je nízká. Základním principem je postchiometrické množství kyslíku, které zajišťuje přeměnu C na CO. Syngas obsahuje převážně CO a vodík (H) a používá se k výrobě H, metanolu nebo kapalných paliv. Zplyňování ČK lze popsat ve třech procesních krocích, prvním krokem je dehydratace, druhým krokem je pyrolýza těkavých látek a konečným krokem je zplyňování polokoksu (Bridgwater, 2003). V případě použití inertního plynu (např. N₂) se proces nazývá pyrolýza (Castaldi, 2017).

1.4.3 Hydrotermální karbonizace čistírenského kalu

HTC ČK je proces termochemické redukční úpravy přeměny ČK, jež představuje alternativu k pomalé pyrolýze ČK. HTC převádí ČK na hydrochar (uhlí po HTC pevného skupenství) s výtěžkem nad 45-75 % při teplotě 175-295 °C. Podle různých autorů, viz review (Racek et al., 2020), je **ČK během tepelného zpracování ponořen do vody a zahříván v uzavřeném systému pod tlakem 2–6 MPa** s dobou zdržení 5–240 minut. Hydrochar a SCP / biochar po pyrolýze mají odlišné chemické a fyzikální vlastnosti, hlavně hydrochar se vyznačuje vyšším poměrem H:C a O:C než SCP / biochar (Libra et al., 2014). Vedlejšími produkty HTC jsou kapalné produkty, jako je bioolej smíchaný s vodou, a malé frakce plyných produktů, především CO₂. Tyto vlastnosti konečných produktů silně závisí na podmínkách procesu HTC (Yan et al., 2010). V HTC se ČK místo sušení upravuje horkou stlačenou vodou, a proto se tento proces někdy nazývá jako mokrá torefakce s výstupními produkty. Výhodou HTC procesu je schopnost zpracovávat mokrou surovinu bez nutnosti sušení.

1.5 DEFINICE BIOCHARU

Termická pyrolýzní transformace ČK je typicky doprovázena produkcí pyrolýzního oleje, pyrolýzního plynu a **SCP nazývaného buď charcoal** (dřevěné uhlí) nebo **biochar**. Autoři Lehmann a Joseph (Lehmann & Joseph, 2009) uvedli, že **charcoal se používá jako palivo pro výrobu tepla, jako filtrační médium a jako redukční činidlo, zatímco biochar se používá v oblasti životního prostředí, zemědělství a pro sekvestraci C**.

Několik autorů (Lehmann & Joseph, 2009) (Sohi et al., 2009) (Verheijen et al., 2010) definovalo pojem biochar a popsalo použití tohoto pevného produktu s vysokým

obsahem C. Shrnutí definice biocharu podle jednotlivých autorů je uvedeno v tabulce Tab. 4. Na základě zpracovaných tabulkových údajů **biochar je definován jako organický materiál zpracovaný pyrolýzou. Vstupní surovinou pro výrobu biocharu jsou obvykle různé organické materiály včetně ČK.** (Racek et al., 2020).

Tab. 4 Definice biocharu se vstupními surovinami podle různých autorů (Lehmann & Joseph, 2009) (Sohi et al., 2009) (Verheijen et al., 2010)

Autor	Definice	Vstupní suroviny pro výrobu biocharu
Lehmann & Joseph	Biochar je organický materiál, který byl pyrolyzován (karbonizován) nebo zplyňován (částečně oxidován) a používán pro zemědělské a průmyslové účely. Biochar je jemnozrnný charcoal s vysokým obsahem organického C a do značné míry odolný proti rozkladu. Jako doplněk k půdě vytváří biochar odolnou půdu s C, která je uhlíkově negativní a slouží jako čisté odstranění atmosférického CO ₂ uloženého ve vysoce odolných zásobách C v půdě. Zvýšená schopnost retence živin v půdě upravené biocharem nejen snižuje celkové požadavky na hnojiva, ale také snižuje dopady orné půdy na klima a životní prostředí.	Biochar se vyrábí pyrolýzou rostlinných a odpadních surovin, včetně organických materiálů, jako je drůbeží stelivo a ČK, lze je převést na biochar pomocí pyrolýzy.
Sohi et al.	Biochar je jemnozrnná a porézní látka, svým vzhledem podobná charcoal vyrobenému přirozeným spalováním. Biochar se vyrábí spalováním biomasy za podmínek s omezeným přístupem kyslíku. Termín biochar byl původně spojován se specifickým typem výroby, známým jako pomalá pyrolýza.	Mezi suroviny, které se v současnosti používají v komerčním měřítku nebo ve výzkumných zařízeních, patří dřevní štěpka a dřevěné pelety, kůra stromů, zbytky plodin (včetně slámy, ořechových skořápek a slupek rýže), tráva prosa, organický odpad včetně obilí z kultivátorů, bagasa z průmyslu cukrové třtiny, olivový odpad, kuřecí stelivo, mléčný odpad, ČK a papírový organický odpad.
Verheijen et al.	Biochar je definován jako charcoal (biomasa, která byla pyrolyzována v prostředí s nulovým nebo nízkým obsahem kyslíku), u kterého díky jeho přirozeným vlastnostem existuje vědecký konsenzus, že se očekává aplikace do půdy, kde na konkrétním místě udržitelně sekvestruje C a současně zlepšuje funkce půdy (při současném a budoucím nakládání), přičemž se zabrání krátkodobým a dlouhodobým škodlivým účinkům na životní prostředí, zdraví lidí a zvířat. Biochar jako materiál je definován jako charcoal určený pro aplikaci do půdy.	Bylo navrženo mnoho různých materiálů jako vstupní suroviny biomasy pro výrobu biochar, včetně dřeva, slupek obilí, ořechových skořápek, hnoje a zbytků plodin, zatímco materiály s nejvyšším obsahem C (např. dřevo, ořechové skořápky), hojností a nižšími souvisejícími náklady se v současnosti podílejí na výrobě aktivního uhlí. Pro výrobu biocharu jsou potenciálně dostupné další suroviny, mezi které patří bioodpad (např. ČK, komunální odpad, kuřecí stelivo) a kompost.

Biochar je vynikající půdní doplněk, který má potenciál změnit koncepci environmentálního managementu a byl v nedávné době uznán jako multifunkční materiál pro sekvestraci C, imobilizaci kontaminantů, redukcí skleníkových plynů, hnojení půdy, tedy jako přísada / kondicionér pro zlepšení vlastností půdy určený pro zemědělské využití a k zadržování vody (Rajapaksha et al., 2020).

Pro certifikaci biocharu za účelem komerčního využití je biochar možné definovat podle dvou mezinárodních předpisů i) International Biochar Initiative (IBI) ("IBI", 2015) a ii) European Biochar Certificate (EBC) ("EBC", 2022) uvedených v Tab. 5. Oba předpisy definují biochar jako materiál vyrobený pyrolýzou biomasy (biosolids) za podmínek nízkého obsahu kyslíku. Oba předpisy za definovaných podmínek umožňují použití ČK jako vstupní suroviny.

Tab. 5 Definice biocharu se vstupními surovinami podle předpisů IBI a EBC ("IBI", 2015) ("EBC", 2022)

Předpis	Definice	Vstupní suroviny pro výrobu biocharu
IBI	<p>Biochar je pevný materiál získaný termochemickou přeměnou biomasy v prostředí s omezeným množstvím kyslíku. Biochar může být použit jako samotný produkt nebo jako složka ve směsném produktu s řadou aplikací jako prostředek pro zlepšení půdy, zlepšení účinnosti využívání zdrojů, sanaci a/nebo pro ochranu před konkrétním znečištěním životního prostředí a jako cesta pro snižování skleníkových plynů.</p>	<p>Předpis definuje nezpracované druhy surovin (rýžové slupky, sláma atd.) a zpracované druhy surovin (rozdílový hnůj, ČK atd.) pro výrobu biocharu.</p>
EBC	<p>Biochar je porézní uhlíkatý materiál, který se vyrábí pyrolýzou biomasy a je aplikován tak, že obsažený C zůstává uložen jako dlouhodobý zásobník C nebo nahrazuje fosilní C v průmyslové výrobě. Není určen ke spalování tedy za účelem výroby energie. Biochar se vyrábí pyrolýzou biomasy; jedná se o proces, při kterém dochází k rozkladu organických látek při teplotách v rozmezí od 350 °C do 1000 °C s nízkým obsahem kyslíku. Ačkoli torefakce, HTC a výroba koksu jsou karbonizační procesy, konečné produkty však nelze podle výše uvedené definice nazývat biochar. Biochary jsou tedy specifické pyrolytické C, které se vyznačují dodatečnou ekologicky udržitelnou výrobou, kvalitou a vlastnostmi použití. Zplyňování je chápáno jako součást spektra technologie pyrolýzy a může být, pokud je optimalizováno pro výrobu biocharu, rovněž certifikováno podle EBC.</p>	<p>K výrobě biocharu lze použít pouze biomasu a žádný fosilní C. Pyrolýza nerostlinné biomasy, jako je statková mrva, hnůj obsahující bioplynové digestáty a ČK, může rovněž produkovat cenné suroviny využitelné v zájmu biohospodářství a ochrany klimatu. Většinu těchto surovin se plánuje zahrnout v lednu 2023 do seznamu surovin EBC po vydání klíčové revizní publikace o bezpečnosti produktu a podmínkách použití.</p>

2 CÍLE A STRUKTURA HABILITAČNÍ PRÁCE

Habilitační práce sumarizuje dosavadní výsledky 7letého výzkumu materiálové transformace ČK prostřednictvím mikrovlnné a středněteplotní pyrolýzy na AdMaS VUT v Brně s implementací jednoho ze tří produktů pyrolýzy, v tomto případě **hlavního produktu SCP / biocharu** do **i) energetického využití** nebo využití v **ii) zemědělství / BGI**.

Hlavní cíle výzkumu pyrolýzy ČK pro materiálovou transformaci, a tomu odpovídající cíle habilitační práce, jsou tři:

- i) popsat proces mikrovlnné a středněteplotní pyrolýzy ČK pro materiálovou transformaci ČK,**
- ii) provést kompletní charakteristiku SCP / biocharu připraveného procesem mikrovlnné a středněteplotní pyrolýzy ČK,**
- iii) definovat potenciál SCP / biocharu po mikrovlnné a středněteplotní pyrolýze ČK pro materiálovou transformaci v souladu s myšlenkou „od odpadu k produktu“.**

2.1 PROCES PYROLÝZY ČISTÍRENSKÉHO KALU

V rámci popisu procesu mikrovlnné a středněteplotní pyrolýzy ČK pro materiálovou transformaci jsem se zaměřil na předpřípravu ČK pro navazující proces pyrolýzy, který obvykle probíhá ve dvou / třech krocích: i) odvodnění, ii) sušení a iii) míchání s aditivou s následnou peletizací vstupní suroviny. V rámci procesu míchání s aditivou jsme se ve výzkumu zaměřili na dva druhy aditiv: i) katalyzátor a ii) organické aditivo.

Mezi hlavní parametry procesu pyrolýzy ČK, které je potřeba podrobně popsat, patří typ pyrolýzy, složení a tvar vstupní suroviny, procesní teplota, doba zdržení, druh a množství přidaného aditiva pro zlepšení procesu pyrolýzy nebo výsledných vlastností SCP / biocharu. V rámci výzkumu byly testovány dva typy pyrolýzy ČK: i) mikrovlnná nízkoteplotní pyrolýza, někdy v odborné literatuře nazývána jako slabá / mírná pyrolýza nebo také jako torefakce, ii) termická středněteplotní pyrolýza s konvenčním ohřevem. V rámci habilitační práce jsem popsal procesní charakteristiky pyrolýzních jednotek MP1, MP2 a TP1, které byly / jsou v provozu na AdMaS VUT v Brně. Dále jsme se v rámci výzkumu zaměřili na vybrané zkušenosti z provozu (výstupního SCP) průmyslových instalací dvou jednotek středněteplotní pyrolýzy TP2 v areálu komunální ČOV a TP3 v areálu teplárny.

V závěru habilitační práce popíšu a zdůvodním potřebu provedení termogravimetrické analýzy, díky které je možné provést i) vyhodnocení absolutního obsahu těkavých organických sloučenin a ii) určit zpětně skutečnou maximální procesní teplotu dosaženou během pyrolýzy.

2.2 CHARAKTERISTIKA PEVNÉHO UHLÍKATÉHO PRODUKTU

V rámci výzkumných prací na AdMaS VUT v Brně jsme se zaměřili na kompletní charakteristiku SCP / biocharu po procesu mikrovlnné a středněteplotní pyrolýzy ČK, tedy v rámci habilitační práce provedu sumarizaci dosavadních výsledků z provedených vybraných analýz fyzikálních a chemických parametrů SCP / biocharu zejména ve vztahu k doporučení mezinárodních předpisů ("IBI", 2015) a ("EBC", 2022). Charakteristiky SCP / biocharu podle těchto předpisů jsou rozděleny do tří hlavních částí (podle účelů) pro výsledné vyhodnocení: i) elementární složení, ii) agronomická hlediska a iii) potenciální environmentální rizika.

V rámci hodnocení účelu i) elementárního složení SCP / biocharu se v rámci výzkumu zaměřujeme na celkový C a celkový organický C, poměr C:N pro potenciální imobilizaci N, poměr H:C pro aromaticitu, poměr O:C pro stabilitu, nutrienty (P, Mg, K a Ca) a specifický povrch S_{BET} . V rámci hodnocení účelu ii) agronomického zohlednění složení SCP / biocharu se jedná o popsání charakteristiky obsahu minerálního popela, pH, kationtové výměnné kapacity a elektrické vodivosti. V rámci hodnocení účelu iii) potenciálního rizika ohrožení životního prostředí se jedná o charakteristiku obsahu TK vč. popisu a vyhodnocení fixace / imobilizace TK do struktury SCP / biocharu, a dalších znečišťujících látek zahrnující organické polutanty a definování ekotoxicity.

2.3 MATERIÁLOVÁ TRANSFORMACE ČISTÍRENSKÉHO KALU

V rámci výzkumných prací jsme se zaměřili dále na definování potenciálu SCP / biocharu po mikrovlnné a středněteplotní pyrolýze ČK pro materiálovou transformaci v souladu s myšlenkou „od odpadu k produktu“ s implementací SCP / biocharu do i) energetického využití nebo využití v ii) zemědělství / BGI.

V rámci energetického využití ČK jsme se ve výzkumu zaměřili na energetický potenciál ČK v sušeném stavu, s definováním potenciálu energie ze spalování, zplyňování a pyrolýzy ČK. V rámci habilitační práce věnuji větší pozornost energetickému využití sušeného ČK a produktům po mikrovlnné a středněteplotní pyrolýze.

V rámci implementace SCP / biocharu v zemědělství uvažuji v habilitační práci se sumarizací výsledků z provedeného experimentu, ve kterém byly testovány SCP / biochary vyrobené z ČK mikrovlnnou pyrolýzou v kombinaci s pilinami a zeolitem. Sledovanými vlastnostmi půdy byly základní fyzikální a biologické kvalitativní ukazatele: pH, mikrobiologická aktivita a růstové parametry experimentálních rostlin včetně obsahu listových pigmentů.

V rámci implementace SCP / biocharu v BGI demonstrujeme instalaci zelených střech provedených v rámci mezinárodní spolupráce, kde na vybrané pilotní lokalitě bylo umístěno 7 experimentálních modulů s různou skladbou konstrukce zelené střechy včetně jednoho modulu střechy s konvenční krytinou. V rámci testování je / bude přednostně zkoumán vliv SCP / biocharu, mimo jiné i z ČK, na substrát a vegetaci a vývoj, kdy stav vegetace bude dokumentován v monitorovacím období 1-2 let.

3 LEGISLATIVNÍ PŘEHLED

Nakládání s ČK, tedy jeho využití, respektive odstraňování, je v ČR legislativně velmi výrazně limitováno. Jedná o řadu předpisů, tedy zákonů, nařízení vlády, vyhlášek ministerstev, a to zejména legislativních dokumentů vydaných MŽP a Ministerstvem zemědělství (MZe). ČK je z tohoto legislativního hlediska chápán jako odpad (ať už jako ostatní odpad či s nebezpečnými vlastnostmi) a především toto limituje možnosti jeho dalšího využití. V kontextu evropských předpisů jsou rámcovými směrnici dány určité strategie a jednotlivé země EU potom upravují nakládání s ČK i v oblastech, které zatím legislativa ČR dosud opomíjí. (Raček et al., 2021)

3.1 ČISTÍRENSKÝ KAL V LEGISLATIVĚ ČESKÉ REPUBLIKY

Původně se ČK z komunálních ČOV v ČR především skládkoval, ale jejich ukládání na skládky bylo a je postupně limitováno. **Zákaz skládkování ČK** byl v platnosti již dříve, viz příloha č. 5 vyhlášky č. 294/2005 Sb. (ČR, 2005), obsahující v části A seznam odpadů, které je zakázáno ukládat na skládky všech skupin a používat jako technologický materiál nebo využívat na povrchu terénu, kde pod bodem 2 je uvedeno „*Kapalným odpadem a odpadem, který sedimentací uvolňuje kapalnou fázi*“. Zákon o odpadech č. 541/2020 Sb. (ČR, 2020) v § 40 ovšem celou záležitost zpřesňuje a definuje zákaz ukládání využitelných odpadů na skládku, kdy provozovatel skládky **nesmí od 01. 01. 2030 na skládku mimo jiné ukládat odpady, jejichž výhřevnost v sušině je vyšší než 6,5 MJ·kg⁻¹, resp. které překračují limitní hodnotu parametru biologické stability „AT4“, tedy test respirační aktivity, tj. spotřeby kyslíku za 4 dny**. Ze stejného zákona dále vyplývá v rámci § 67 povinnost zpracovat tzv. program použití kalů.

ČK lze v souladu s legislativou aplikovat na půdu, používat k výrobě kompostů a termicky odstraňovat. Jak vyplývá ze stanoviska MŽP, odboru odpadů, je samostatné spalování ČK, spalování s biomasou a pyrolýza vždy nakládání s odpady, a tudíž se z legislativního hlediska jedná o **tepelné zpracování odpadu**.

Dlouhodobě jsou hlavní limitující kritéria materiálového použití ČK obsah TK a nutnost zajištění hygienizace ve smyslu obsahu mikrobiologického znečištění. Aplikace technologie **pyrolýzy řeší díky vysokým teplotám při zpracování organického materiálu její hygienizaci**, TK ve výsledném SCP / biocharu zůstávají, jsou však zafixovány do struktury SCP materiálu a jen málo vyluhovatelné do okolního prostředí. Optimální je však pro aplikaci této technologie využít právě ČK z malých zdrojů znečištění, kde je obsah TK v limitních koncentracích danými legislativními předpisy.

Nakládání s ČK, tedy jejich využití / odstraňování, je v ČR legislativně velmi výrazně limitováno, kde se jedná o řadu předpisů: zákonů, nařízení vlády, vyhlášek ministerstev, a to zejména ministerstev MŽP a MZe. ČK je z tohoto legislativního hlediska chápán stále jako odpad a toto jeho zařazení jej limituje možnostech jeho dalšího využití. V kontextu evropských předpisů jsou rámcovými směrnici dány

určité strategie a jednotlivé země EU potom upravují nakládání s ČK i v oblastech, které zatím legislativa ČR dosud opomíjí. Jsou to v zásadě emise vznikající při sušení ČK a zpětné získávání P z ČK komunálních ČOV.

Mezi zásadní legislativní a normové dokumenty upravující ČK v ČR patří:

- Zákon č. 541/2020 S. o odpadech,
- Zákon č. 369/2016 Sb. o ovzduší,
- Vyhláška č. 8/2021 Sb. o katalogu odpadů a posouzení vlastností odpadů,
- Vyhláška č. 273/2021 Sb. o podrobnostech nakládání s odpady,
- Vyhláška č. 474/2000 Sb. o stanovení požadavků na hnojiva,
- Vyhláška č. 437/2016 Sb. o podmínkách použití upravených kalů na zemědělství půdě,
- TNV 75 8090 Hygienizace kalů v čistírnách odpadních vod,
- ČSN 75 6401 Čistírny odpadních vod pro ekvivalentní počet obyvatel (EO) větší než 500, ÚNMZ, říjen 2014 – doposud,
- ČSN EN 12255-1 Čistírny odpadních vod – Část 1: Všeobecné stavební zásady,
- ČSN EN 12255-3 Čistírny odpadních vod – Část 3: Předčištění,
- ČSN EN 12255-4 Čistírny odpadních vod – Část 4: Primární čištění,
- ČSN EN 12255-6 Čistírny odpadních vod – Část 6: Aktivace,
- ČSN EN 12255-8 Čistírny odpadních vod – Část 8: Kalové hospodářství,
- ČSN EN 12255-9 Čistírny odpadních vod – Část 9: Kontrola pachů a odvětrání,
- ČSN EN 12255-11 Čistírny odpadních vod – Část 11: Všeobecné návrhové údaje,
- ČSN EN 12255-13 Čistírny odpadních vod – Část 13: Čištění odpadních vod chemickým srážením,
- ČSN EN 12255-14 Čistírny odpadních vod – Část 14: Hygienizace,
- CEN/TR 15473 Charakteristika kalů – správná praxe při sušení kalů,
- CEN/TR 13767 zavedena v TNI CEN/TR 13767 (75 8081) Charakterizace kalů – Správná praxe pro spalování kalů s tuky a shrabky nebo samostatně,
- CEN/TR 13768 zavedena v TNI CEN/TR 13768 (75 8082) Charakterizace kalů – Správná praxe pro společné spalování kalů a komunálního odpadu,
- ČSN EN ISO 15357 Tuhá alternativní paliva – Terminologie, definice a popis,
- ČSN EN 15358 Tuhá alternativní paliva – Systémy managementu kvality – Specifické požadavky pro jejich použití při výrobě tuhých alternativních paliv.

3.2 POŽADAVKY NA CERTIFIKACI BIOCHARU

Výzkum pyrolýzy za účelem výroby SCP / biocharu směřuje k certifikaci biocharu podle mezinárodních předpisů IBI ("IBI", 2015) a EBC ("EBC", 2022). Tyto předpisy popisují metody a stanovují limity vybraných parametrů určených / potřebných pro certifikaci biocharu. Jedná se zejména o posouzení toxických látek (např. PAH, PCDD/Fs, PCB, TK, apod.), tedy látek nebezpečných pro aplikaci do půdního prostředí a pak další sledované parametry (vlhkost, C_{org}, H:C_{org}, popel, N, pH, elektrická vodivost, O:C_{org}, P, K, S_{BET} a řada dalších), které souvisejí naopak se zlepšením pedologických podmínek.

V lednu 2022 proběhla aktualizace evropské certifikační metodiky EBC ("EBC", 2022), kdy došlo k úpravě parametrů, jež jsou uvedeny v Tab. 7, v souvislostech jsou potom srovnány parametry dle předpisů IBI a EBC a to v Tab. 6.

Tab. 6 Vybrané parametry pro certifikaci biochar podle předpisu IBI ("IBI", 2015) a EBC ("EBC", 2022)

Vybraný parametr	Jednotka	Předpisy pro certifikaci biochar			
		IBI		Agro Bio	EBC Agro/Urban/Consumer Materials
		Kategorie A	Kategorie B		
PAH celkem		6	300	4	Agro: 6 Urban/Consumer Materials: Prohlášení
PCDD/Fs		17			20
PCBs*		0.2	1		0,2
As		13	100	13	13
Cd	mg·kg ⁻¹ sušiny hmoty	1,4	20	0,7	1,5
Cr		93	100	70	90
Cu		143	6 000	70	100
Pb		121	300	45	120
Hg		1	10**	0,4	1
Ni		47	400	25	50
Zn		416	7 400	200	400
Vlhkost	%	Prohlášení			Prohlášení
C _{org}	%	≥ 60	≥ 30		Prohlášení
H:C _{org}	Molární poměr	0,7 maximum			0,7 maximum
Popel	%	Prohlášení			Prohlášení
Celkový N	%	Prohlášení			Prohlášení
pH	pH	Prohlášení			Prohlášení
Elektrická vodivost	dS·m ⁻¹	Prohlášení			Prohlášení
Vápnění***	% CaCO ₃	Prohlášení			-
Velikost částic	%	Prohlášení			-
O:C _{org}	Molární poměr	-			0,4 maximum
Celkový P and K	mg·kg ⁻¹	Prohlášení			Prohlášení
Dostupný P	mg·kg ⁻¹	Prohlášení			Prohlášení
Celkový Ca and Mg	mg·kg ⁻¹	Prohlášení			Prohlášení
Dostupný Ca and Mg	mg·kg ⁻¹	Prohlášení			Prohlášení
S _{BET}	m ² ·g ⁻¹	-			Prohlášení

Poznámky: PAHs – polycyklické aromatické uhlovodíky celkem; PCDD/Fs – pro dioxiny/furany; PCBs - polychlorované bifenyly; C_{org} – organický uhlík; * PCDD/Fs v ng·kg⁻¹; ** methylrtuť 10 mg·kg⁻¹ a anorganická rtuť 40 mg·kg⁻¹; *** pokud hodnota pH je vyšší než 7.

Tab. 7 Vybrané parametry pro certifikaci biochar podle EBC ("EBC", 2022)

EBC - Označení	EBC - Krmivo	EBC – Agro Bio	EBC – Agro EBC – Urban EBC – Consumer Materials	EBC - Materiál	
EBC - Třída	Třída I	Třída II	Třída III	Třída IV	
	C-celkový, C _{org} , H, N, O, S, popel				
Základní analýzy	H/C _{org}	< 0,7	< 0,7	< 0,7	
	O/C _{org}	< 0,4	< 0,4	< 0,4	
Fyzikální parametry	Obsah vody, sušina (DM), objemová hmotnost (TS), specifický povrch (S _{BET}), pH, obsah soli				
TGA	Pouze jednou při první výrobní šarži nové pyrolýzní jednotky				
Živiny	Minimálně N, P, K, Mg, Ca, Fe				
TK	Pb	10 g t ⁻¹ (88 % DM)	45 g t ⁻¹ DM	120 g t ⁻¹ DM	Prohlášení
	Cd	0,8 g t ⁻¹ (88 % DM)	0,7 g t ⁻¹ DM	1,5 g t ⁻¹ DM	Prohlášení
	Cu	70 g t ⁻¹ DM	70 g t ⁻¹ DM	100 g t ⁻¹ DM	Prohlášení
	Ni	25 g t ⁻¹ DM	25 g t ⁻¹ DM	50 g t ⁻¹ DM	Prohlášení
	Hg	0,1 g t ⁻¹ (88 % DM)	0,4 g t ⁻¹ DM	1 g t ⁻¹ DM	Prohlášení
	Zn	200 g t ⁻¹ DM	200 g t ⁻¹ DM	400 g t ⁻¹ DM	Prohlášení
	Cr	70 g t ⁻¹ DM	70 g t ⁻¹ DM	90 g t ⁻¹ DM	Prohlášení
	As	2 g t ⁻¹ (88 % DM)	13 g t ⁻¹ DM	13 g t ⁻¹ DM	Prohlášení
			Agro: 6.0 + 2.2 g t ⁻¹ DM		
	16 EPA PAH	Prohlášení	4±2 g t ⁻¹ DM	Urban: Prohlášení	Nepožadováno
Organické znečištění	8 EFSA PAH		1,0 g t ⁻¹ DM	Consumer Materials: Prohlášení	4,0 g t ⁻¹ DM
	Benzol				
	pyren		< 1,0 g t ⁻¹ DM		
	Benzol fluoranthene				
	PCB, PCDD/F	Viz kapitola 10 metodiky	Pouze jednou při první výrobní šarži nové pyrolýzní jednotky. Pro PCB: 0,2 mg kg ⁻¹ DM, resp. pro PCDD/F: 20 ng kg ⁻¹ (I-TEQ OMS)		

Poznámky: Pyrolýza nerostlinné biomasy jako jsou ČK, statková mrva, hnůj obsahující bioplynové digestáty nebo kosti a odpad z jatek mohou také produkovat cenné suroviny, které by bylo možné využít v zájmu biohospodářství a ochrany klimatu. V tomto smyslu je plánováno zahrnout tyto suroviny v polovině roku 2022 na seznam surovin EBC po klíčovém přezkumu ověření o bezpečnosti produktu a podmínkách použití.

Pokud mají výrobci biocharu zájem o přidávání nové biomasy nebo minerálních aditiv, seznam surovin EBC, formální žádost by měla být zaslána společnosti Carbon Standards International a vědecký výbor EBC žádost podrobně posoudí a buď doplní vstupní surovinu nebo zveřejní důvody odmítnutí.

EBC je připravena přidat národní přílohy za účelem sladění obecné certifikace EBC s národními zákony týkajícími se způsobitelných vstupních surovin.

3.3 OBĚHOVÉ HOSPODÁŘSTVÍ EVROPSKÉ UNIE

V 03/2016 vydala Evropská komise (*Uzavření cyklu: Komise přijala nový ambiciózní balíček týkající se oběhového hospodářství s cílem posílit konkurenceschopnost, vytvořit pracovní místa a generovat udržitelný růst*, 2015) první výstup v rámci balíčku opatření, který se zabývá aktuálním stavem oběhového hospodářství. Evropská komise navrhla nová evropská pravidla pro organická hnojiva a hnojiva na bázi odpadů. Podmínky pro jejich uvádění na trh tak budou stejné jako v případě hnojiv tradičních, neorganických. Díky tomuto nařízení vzniknou nové tržní příležitosti pro inovativní společnosti a zároveň se omezí množství produkovaného odpadu, spotřeba energie a poškozování životního prostředí. Nařízení Evropského parlamentu a Rady, kterým se stanoví pravidla pro dodávání hnojivých výrobků s označením CE na trh, je nicméně stále ve fázi návrhu.

Návrh evropské legislativy mimo jiné uvádí:

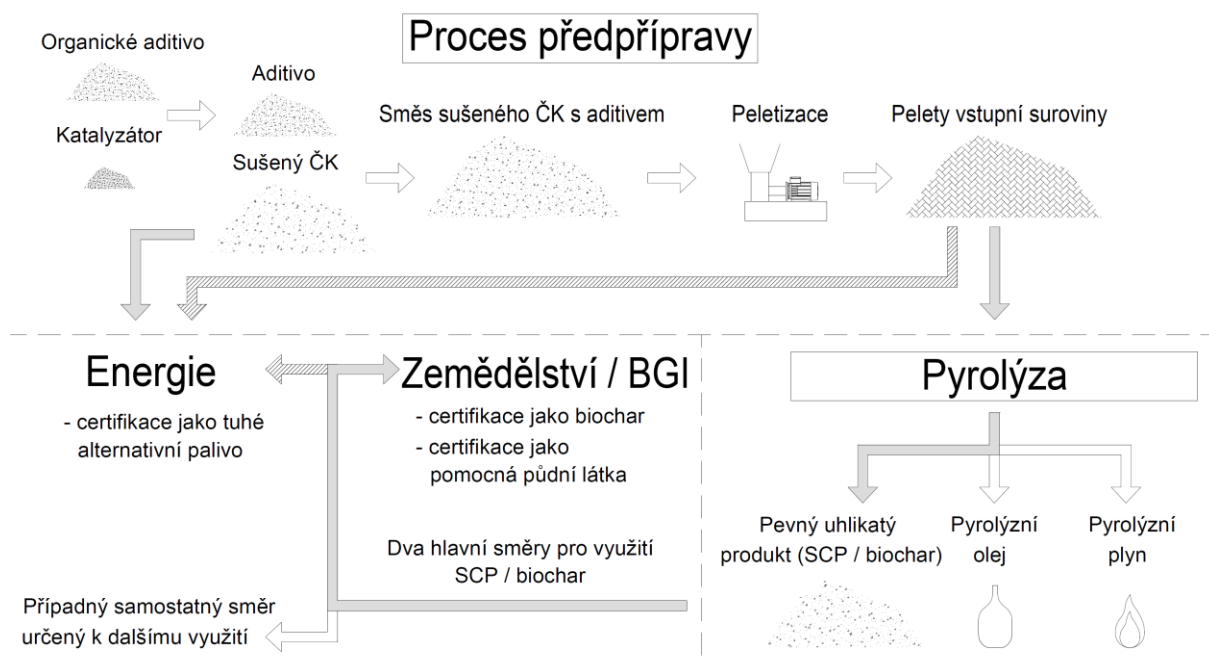
- stanoví pravidla pro certifikované hnojivé výrobky na trhu,
- stanoví minimální obsah nutrientů v hnojivu,
- stanoví maximální obsah kontaminantů v hnojivu (TK, organické látky),
- označuje biochar jako vícesložkové tuhé anorganické hnojivo s makroživinami (Důvodová zpráva: Bod 5, odstavec 43; Příloha 1, KfV 1(C)(I)(a)(ii)).

4 PYROLÝZA ČISTÍRENSKÉHO KALU

Na základě publikovaných prací (Raček et al., 2018) (Raček et al., 2019) (Raček et al., 2020) (Raček et al., 2021) (Raček et al., 2022) a vybraných mezinárodních předpisů ("IBI", 2015) ("EBC", 2022) směřujících k certifikaci biocharu je ČK vysoce atraktivní obnovitelný materiál směřující do **i) energetického využití** nebo využitelný v **ii) zemědělství / BGI**.

Samotná surovina, tedy ČK je sám o sobě zdrojem cenných surovin využitelných právě v zemědělských aplikacích **C, P, N a K**, avšak je také zdrojem nebezpečných / potenciálně nebezpečných látek jako jsou **TK, mikropolutanty / organické polutanty a mikroplasty**.

Pro zvýšení / zlepšení zejména kvalitativních parametrů se jeví jako atraktivní provedení předpřípravy ČK pro proces pyrolýzy, spočívající v míchání ČK s aditivu s následným provedením peletizace smíchaných surovin / vzorků, do tzv. připravených vstupních mixů. Pro samotné provedení procesu pyrolýzy jsou pak důležité následující parametry: doba zdržení v pyrolýze, procesní teplota pyrolýzy a další parametry jako je výtěžek SCP / biocharu, výtěžek pyrolýzního oleje, výtěžek pyrolýzního plynu. Celkový proces pyrolýzy ČK včetně předpřípravy a možnosti implementace produktů pyrolýzy je zobrazen v Obr. 3.



Obr. 3 Schéma pyrolýzního zpracování ČK od procesu předpřípravy, procesu pyrolýzy až po směry využití SCP / biocharu

4.1 PŘEDPŘÍPRAVA ČISTÍRENSKÉHO KALU PRO PROCES PYROLÝZY

Předpříprava ČK pro proces pyrolýzy obecně probíhá obvykle ve dvou (třech) po sobě jdoucích krocích: **i) odvodnění**, a **ii) sušení**. Jako další krok může být uvažováno s krokem **iii) míchání s aditivy s následnou peletizací vstupní suroviny**. Proces odvodnění ČK je v současné době běžný standard, je obvyklý už u komunálních ČOV nad 1 000 EO, proto procesu odvodnění ČK není v habilitační práci věnována významnější pozornost.

4.1.1 Sušení čistírenského kalu

Odvodnění a sušení ČK je v podstatě nezbytným krokem vedoucím ke snížení nákladů na dopravu ČK do regionálních svozových center kalového hospodářství, respektive i samotný proces odvodnění / sušení je energeticky méně náročný než odstraňovat vodu v ČK prostřednictvím samotného procesu pyrolýzy. Mezi hlavní parametry sušení ČK patří jednoznačně sušící teplota. V případě příliš vysoké teploty při sušení ČK se vytváří výbušné prostředí, zejména z tohoto důvodu je upřednostňováno právě nízkoteplotní sušení ČK, proto obvyklá sušící teplota v případě full-scale instalací sušáren ČK je v rozmezí teplot 70-90 °C.

V rámci sušení ČK bylo autorem habilitační práce publikováno / spolupublikováno několik příspěvků (Raček et al., 2018) (Raček et al., 2019) (Hlavínek et al., 2019) (Ševčík et al., 2020) (Hlavínek et al., 2022), ze kterých je možné konstatovat rozdělení sušáren ČK do základních tří tříd: i) kontaktní sušárny, ii) konvekční sušárny a iii) solární sušárny.

V případě **i) kontaktních sušáren** je uskutečňován prostý přestup tepelné energie, podobně jako v tepelném výměníku. Z hlediska praktického využití v oblasti kalového hospodářství ČOV lze jako příklad uvést tenkovrstvou / lopatkovou sušárnu, která je provozována řadu let na ČOV Brno Modřice, nicméně tato sušárna je již z provozních důvodů nevyhovující a v blízké budoucnosti bude nahrazena nízkoteplotní pásovou sušárnou ČK ve dvojlinkovém provedení.

Principem sušení u **ii) konvekčních sušáren** je přímé vystavení ČK proudu horkého vzduchu, kdy praktické využití naleznou zejména fluidní nebo pásové sušárny ČK. V ČR je průmyslová instalace pásové sušárny např. na ČOV Přerov, ČOV Dražovice nebo na ČOV Bohuslavice.

V rámci **iii) solární sušárny** probíhá sušení prostřednictvím získané energie ze slunečního záření, kde hlavní princip sušení spočívá ve výměně nasyceného / nenasyceného vzduchu mezi vnitřním a vnějším prostředím sušárny. V ČR je nově uvedená první solární sušárna ČK na ČOV Mariánské lázně.

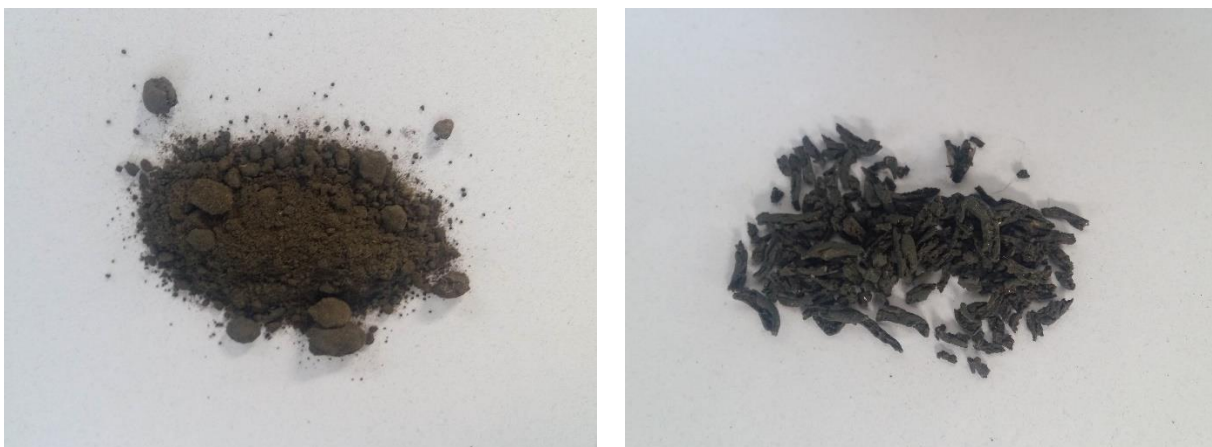
S ohledem na vhodnost a aplikovatelnost pro podmínky ČR jsou dále níže definovány následující dva hlavní typy sušáren ČK: **pásová a solární sušárna**.

Pásová sušárna čistírenského kalu

Pásová nízkoteplotní sušárna ČK využívá sušení prouděním vzduchu skrz ČK rozmístěný po prodyšném sušícím pásu. Odvodněný ČK je většinou ve formě kalových nudlí s velkým kontaktním povrchem rozprostíraná na pás sušárny. Pásové sušárny ČK nejčastěji využívají dvou pásů, kde ČK v rámci sušícího procesu z jednoho pásu přepadá na druhý, čímž se zároveň obrací. ČK je v sušící zóně vysušen na předdefinovaný podíl sušiny, který se nejčasněji pohybuje v rozmezí 60-95 % sušiny. Zbytková tepelná energie použitého vlhkostí nasyceného vzduchu je často rekuperována pomocí integrovaného výměníku. Tepelný výměník odebere část zbývající tepelné energie a zároveň v něm dojde ke kondenzaci a odvodu vlhkosti ze systému. Ohřátý vzduch je pak nuceně protahován pomocí sacích ventilátorů. Pásová sušárna je obvykle vyhřívána pomocí energie z kogeneračních jednotek, nebo z jiného lokálně dostupného zdroje. Správným provozem a projekčním návrhem nízkoteplotní sušárny ČK nevzniká výbušné prostředí. Další výhodou nízkoteplotní pásové sušárny je vznik granulovité struktury ve formě kalových nudlí, díky čemuž je další nakládání s vysušeným produktem snadnější a nevytváří tak prašné prostředí v porovnání např. s tenkovrstvou / lopatkovou sušárnou nebo solární sušárnou ČK.

Nepostradatelnou součástí pásové sušárny ČK, pro splnění emisních legislativních požadavků, je čištění vzduchu (pračka vzduchu). Použitý vzduch ze sušení ČK je obvykle prán dvoustupňovým systémem (kyselinový a alkalický / alkalicko-oxidační + filtr). Alternativně může být zapáchající použitý vzduch použit pro hoření v peci pro spalování vysušeného ČK, čímž je omezen provoz pračky vzduchu. Každá pásová sušárna ČK má tedy svůj vlastní specifický soubor návrhových parametrů vč. doby zdržení ČK v procesu sušení, který se pohybuje řádově v hodinách.

Na fotografiích Obr. 4 je možné porovnat prachovitou strukturu sušeného ČK z tenkovrstvé lopatkové sušárny a nudlovitou strukturu z pásové nízkoteplotní konvenční sušárny ČK, která nezpůsobuje natolik prašné prostředí při manipulaci se sušeným ČK.



Obr. 4 Příklad sušeného ČK z kontaktní tenkovrstvé lopatkové sušárny (vlevo) a pásové nízkoteplotní konvekční sušárny (vpravo) (Raček et al., 2018)

Solární sušárna čistírenského kalu

Z konstrukčního hlediska je solární sušárna ČK velkým skleníkem, kde dochází k sušení odparem s následnou recirkulací vzduchu, tedy dochází zde k výměně nasyceného a nenasyceného vzduchu mezi vnitřním a venkovním prostředím. V průmyslovém provedení solárních sušáren ČK se v podélném směru pohybuje po dráze speciální příčné rotační obracecí zařízení, které kal obrací / přehrnuje, a přitom současně rozprostírá a transportuje většinou po podkladní desce od vstupu k výhozu. Jednotlivé druhy solárních sušáren se často liší způsobem obracení a transportu ČK. Někteří výrobci nabízejí obracení např. pomocí robotického vozíku, jiní dodávají příčný rotační obraceč. Celé zařízení je obvykle vybaveno soustavou ventilátorů a ventilačních klapek, které zajišťují optimální proudění vzduchu v prostoru skleníku tak, aby bylo dosaženo efektivního sušení.

V rámci projektu č. TN01000056/03 REVOZIM: Recyklace vody a odpadů v rámci zelené infrastruktury měst došlo ze strany AdMaS VUT v Brně ke **zprovoznění pilotní instalace solární sušárny ČK ve městě Třešť** (Hlavínek et al., 2019). Cílem instalace bylo ověření provozuschopnosti tohoto zařízení v podmínkách pilotní lokality města do 10 000 obyvatel a získání vzorků sušeného ČK pro jeho další materiálové využití, tedy pro proces pyrolýzy s následnou implementací SCP / biocharu do BGI. Během provozu pilotní instalace solární sušárny ČK v roce 2019 bylo uskutečněno měření se zaměřením na parametry teplotních a vlhkostních podmínek prostředí. V průběhu provozu byly průběžně odebírány vzorky ČK s cílem zachytit vývoj sušení.

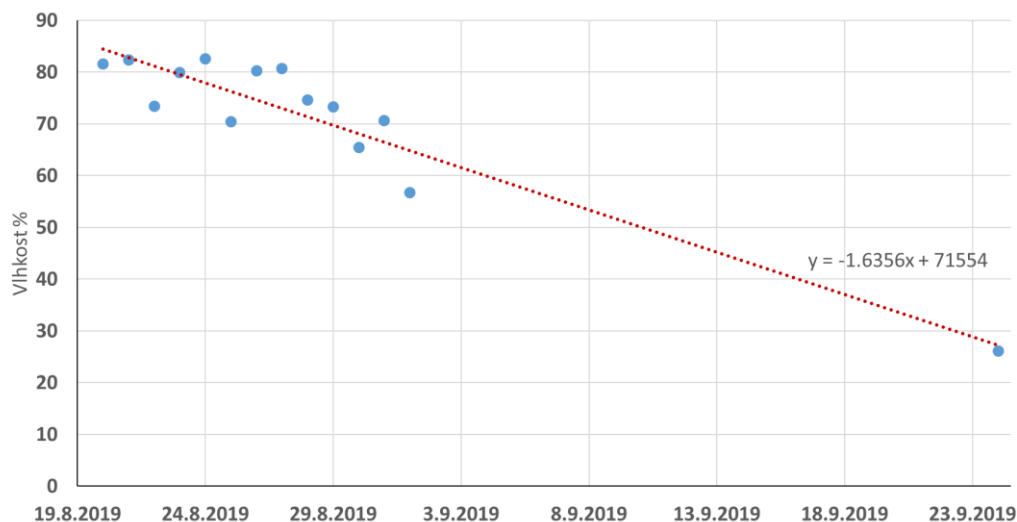


Obr. 5 Pohled na pilotní instalaci solární sušárny ČK ve městě Třešť, venkovní a vnitřní pohled na prostor měřeného skleníku s rozmístěním instalovaných měřících bodů (teploty, vlhkost, intenzita slunečního záření) (Hlavínek et al., 2019)

Vzorky byly po ukončení měřícího cyklu laboratorně změřeny na AdMaS VUT v Brně s použitím sušících vah. Měření probíhalo nepřetržitě od 1. 8. 2019 do 24. 9. 2019, celkově byly sledovány dva sušící cykly. Dne 19. 8. 2019 proběhla kompletní výměna

ČK. První cyklus trval téměř 3 týdny, zatímco druhý cyklus byl monitorován po dobu 6 týdnů.

Na fotografii Obr. 5 je uvedeno několik venkovních a vnitřních pohledů na instalaci pilotního měřeného skleníku o rozloze cca 5 m², v čase měření sušení příslušné šarže ČK o tloušťce zakládky cca 0,1 m s uličkou ve středu pro zajištění manipulace (pravidelné denní ruční převracení ČK provádění obsluhou ČOV za účelem dosažení rovnoměrnějšího sušení, tedy v zásadě simulace podmínek full-scale sušárny ČK). Celkem tedy byly realizovány 2 cykly sušení ČK. Pohledy zachycují instalované měřicí sensory pro teploty, vlhkost a intenzitu slunečního záření.



Obr. 6 Vývoj vlhkosti ČK na průběžně odebíraných vzorcích získaných laboratorně (Hlavínek et al., 2019)

Na obrázku Obr. 6 je prostřednictvím grafu zachycen vývoj sušení, respektive průběh vlhkosti ČK na průběžně odebíraných vzorcích, kdy vzorkování a odběr byl realizován každý den a pak byl měřen laboratorně. Na začátku byla vlhkost vzorku na úrovni přes 80 %, ze získaných dat po prvních dvou týdnech sušení lze při postupném vzorkování vlhkost lineárně snížit, o zhruba 10 % na 5 dnů, na konci sušení byl pak mimo standardního vzorkování měřen finální vzorek, který dosáhl hodnoty vlhkosti cca 26 %. Tendence poklesu vlhkosti ČK lze v prvních dvou týdnech kvantifikovat přibližně na úrovni úbytku 10 % za týden. Za 5 týdnů sušení potom hodnota vlhkosti poklesla o více než 50 %. Granulát získaný solárním sušením z pilotní instalace solární sušárny je zobrazen na Obr. 7.



Obr. 7 Sušený ČK z pilotní instalace solární sušárny ČK (Hlavínek et al., 2019)

Na základě naměřených dat na pilotní instalaci bylo prokázáno průběžné solární sušení ČK. Zvýšení účinnosti lze dosáhnout při vyšším stupni řízení větrání vnitřních prostor, zejména jeho snížení v nočních podmínkách. Dále je nezbytné kontinuální měření vlhkosti ČK na sadě vzorků a jeho určení gravimetrickými metodami a stanovení účinnosti sušení na základě množství sušeného materiálu v závislosti na požadovaných venkovních klimatických podmínkách.

Monitorovaný provoz pilotní instalace solární sušárny ČK zajistil dostatečně vysušené vzorky ČK a v dostatečném množství, které byly následně peletizovány do formy vhodné pro jejich následné tepelné zpracování prostřednictvím technologie pyrolýzy pro materiálovou transformaci odpadu do podoby dále využitelného SCP / biocharu.

4.1.2 Míchání a peletizace čistírenského kalu

Pro snížení podílu prachovité konzistence sušeného ČK, nebo pak smíchaného sušeného ČK s aditivem (mix), je možné zařadit jako další proces předpřípravy pro pyrolýzu peletizaci do obvyklé podoby 6 až 8 mm pelet. Výhodou peletizace je kromě zajištění méně prašné manipulace s ČK také možnost přidání aditiv pro zlepšení samotného procesu pyrolýzy a/nebo pro zlepšení vlastností výstupních produktů.

Obecně se používají dvě aditiva: i) katalyzátor a ii) organické aditivo. Katalyzátory se používají pro zlepšení vlastního procesu depolymerizace organické části vstupní suroviny při procesu pyrolýzy a/nebo pro imobilizaci / fixaci TK ve výstupním SCP / biocharu. Jako katalyzátory je možné použít zeolity, drcený vápenec, GAC, biochar ze dřeva apod. Organické aditivo je přidáváno zejména pro zvýšení poměru organické části v ČK za účelem zvýšení organického C ve výstupním SCP / biocharu nebo pro zvýšení výtěžku pyrolýzního oleje.

Míchání: pro proces míchání sušeného ČK s aditivem v laboratorním měřítku je možné použít klasickou stavební míchačku a v případě přípravy menšího množství je možné použít vrtulovou metlu do příruční vrtačky. Nezbytností při procesu míchání je provedení dokonalé promíchané směsi pro následný proces peletizace.

Peletizace: proces peletizace spočívá v použití ploché protlačovací ocelové matrice s otvory, kdy vstupní surovina je lisována přes otvory v matici mlacími rolnami, které vytvářejí nekonečnou peletu, jež je řezána na požadovanou délku rotujícími noži. V rámci výzkumu byla peletizace vzorků v malém měřítku prováděna svépomocí na přenosném peletizačním lisu, a ve větším měřítku byla peletizace prováděna subdodávkou na profesionální lince určené k výrobě pelet.

Na fotografiích Obr. 8 jsou zachyceny příklady směsi, tzv. „mixy“, sušeného ČK s organickou přísadou před peletizací, v tomto případě s plastovým odpadem LDPE a odpadní celulózou, které byly následně peletizovány a podrobeny procesu mikrovlnné pyrolýzy.



Obr. 8 Příklad směsi „mixu“ sušeného ČK s organickou přísadou před peletizací (vlevo: s plastovým odpadem LDPE, vpravo: s celulózu) (Raček et al., 2022)

Na fotografiích Obr. 9 jsou znázorněny příklady peletizovaného ČK s organickou přísadou a katalyzátorem před pyrolýzou, v tomto případě s dřevěnými pilinami a drceným vápencem.



Obr. 9 Příklad peletizovaného ČK s organickou přísadou a katalyzátorem před mikrovlnnou pyrolýzou (vlevo: s dřevěnými pilinami, vpravo: s drceným vápencem) (Raček et al., 2022)

Z výzkumu mikrovlnné pyrolýzy ČK je možné zmínit část předpřípravy (Raček et al., 2022), kdy byly zajištěny vzorky sušeného ČK ze dvou komunálních ČOV. Tyto vzorky sušeného ČK jsme **v rámci výzkumu míchali a posléze peletizovali s katalyzátorem / organickými aditivami** dle definovaných poměrů podle tabulky Tab. 8., kdy výstupní pelety měly 6,4 mm v průměru a poměr aditiva byl menší nebo roven 30 %, tak aby se poměr se blížil k maximální hodnotě 25 %, která je doporučována odbornou pracovní skupinou STRUBIAS (Huygens et al., 2019). Jako katalyzátor byl použit odpadní **drcený vápenec**, jako zcela levná varianta oproti **dříve testovaným katalyzátorům na bázi zeolitů** (zeolit BL200 a zeolit ZSM).

Peletizace vstupní suroviny různých druhů ČK se jeví jako nezbytná pro vytvoření mezerovitosti ve vsádce vstupní suroviny do reaktoru mikrovlnné pyrolýzy tak, aby došlo k přijatelnému prozáření suroviny elektromagnetickými vlnami a aby vznikající výpary mohly být snáze odsávány vývěvou ven ze systému za účelem tvorby pyrolýzního plynu s následným dílčím zkondenzováním do podoby pyrolýzního oleje.

Tab. 8 Příprava vstupní suroviny pro proces mikrovlnné pyrolýzy, proces míchání a peletizace (Raček et al., 2022)

Typ použitého aditiva		Poměr ČK:ADD (%)	Označení vzorku	Objemová hmotnost (kg·m ³)
-	Mix0: Sušený ČK	100:0	ČK ČOV - vstup	318
			FS ČOV2 - pelety	736
Katalyzátor	Mix1: Drcený vápenec	98:2	FS ČOV1 - mixy	820
			FS ČO1 - pelety	726
			FS ČOV2 - mixy	350
			FS ČO2 - pelety	690
	Mix2: Odpadní celulóza	95:5	FS ČOV1 - mixy	685
			FS ČO1 - pelety	772
			FS ČOV2 - mixy	350
	Mix3: Plastový odpad (LDPE)	95:5	FS ČO2 - pelety	742
			FS ČOV1 - mixy	800
			FS ČO1 - pelety	670
	Mix4: Dřevěné piliny	90:10	FS ČOV2 - mixy	340
			FS ČO1 - pelety	694
			FS ČO2 - pelety	775
Organická aditiva	Mix5: Dřevěný prach	90:10	FS ČOV1 - mixy	775
			FS ČO1 - pelety	775
			FS ČOV2 - mixy	392
	Mix6: Seno	70:30	FS ČO2 - pelety	764
			FS ČOV1 - mixy	694
			FS ČO1 - pelety	775
	Mix7: Plevy	70:30	FS ČOV2 - mixy	374
			FS ČO2 - pelety	620
			FS ČOV1 - mixy	774
			FS ČO1 - pelety	710
			FS ČOV2 - mixy	360
			FS ČO2 - pelety	680
			FS ČOV1 - mixy	590
			FS ČO1 - pelety	736
			FS ČOV2 - mixy	394
			FS ČO2 - pelety	644

Poznámky: ČK-čistírenský kal, FS-feedstock, SCP-pevný uhlíkatý produkt, ADD-aditivo

Z výzkumu středněteplotní termické pyrolýzy ČK s konvenčním ohřevem je možné konstatovat, že proces středněteplotní pyrolýzy nepotřebuje nezbytně nutně pro proces pyrolýzy vytvářet vstupní peletizované vzorky, jak je tomu právě u mikrovlnné pyrolýzy. V rámci středněteplotní termické pyrolýzy je možné použít vstupní surovinu ve tvaru kalové nudle nebo i prachu. Současně vliv katalyzátoru na proces depolymerizace organické části vstupní suroviny při středněteplotní pyrolýze nemá pravděpodobně natolik významný vliv, jak tomu bylo zjištěno právě u mikrovlnné pyrolýzy, kde existence absorbentu (katalyzátoru) mikrovlnného záření má silný význam. Z těchto důvodů převážná část středněteplotní pyrolýzy ČK byla prováděna na vstupních surových sušených ČK a proces míchání a peletizace byl ve většině případů vynechán. Jedinou výjimkou bylo provedení testovacího vzorku ČK se sušeným gastro odpadem v poměru 50:50, viz fotografie na Obr. 10. Důvodem přípravy tohoto mixu vstupních surovin bylo porovnání výsledků s výzkumem středněteplotní pyrolýzy gastro odpadu s vyšším poměrem aditiva než doposud testovaných 30 % (Raček et al., 2021).



Obr. 10 Příklad peletizovaného ČK se sušeným gastro odpadem v poměru 50:50 (vlevo: vstupní peletizovaná surovina, vpravo: SCP / biochar po procesu středněteplotní pyrolýzy) (Hlavínek et al., 2021)

4.2 PROCES PYROLÝZY

Na základě údajů uvedených v Tab. 3 lze proces termochemické redukční pyrolýzy ČK rozdělit do čtyř tříd, jako je i) blesková pyrolýza, ii) rychlá pyrolýza, iii) pomalá pyrolýza a iv) torefakce. Pro výrobu SCP / biocharu jsou atraktivní převážně tři třídy pyrolýzy, a to blesková pyrolýza s výtěžkem biocharu 60 %, torefakce s výtěžkem biocharu 60-80 % a pomalá pyrolýza s výtěžkem biocharu 25-35 %. Ve srovnání s biomasou ze zemědělství obsahuje ČK jako heterogenní materiál značné množství anorganických sloučenin, které nelze pyrolyzovat a výtěžnost anorganického SCP je pak vyšší.

Proces pyrolýzy ČK pro výrobu SCP / biocharu je uveden v tabulkách Tab. 9 až Tab. 11, kde mezi hlavní parametry procesu pyrolýzy ČK patří: typ pyrolýzy, složení a tvar vstupní suroviny, procesní teplota, doba zdržení a přídavek aditiva pro zlepšení procesu pyrolýzy nebo vlastnosti biocharu. (Raček et al., 2020)

Procesní podmínky bleskové pyrolýzy, rychlé pyrolýzy a torefakce ČK jsou uvedeny v Tab. 9, kde autoři Piskorz et al. (Piskorz et al., 1986) se zaměřili na bleskovou pyrolýzu ve stolním reaktoru s fluidním ložem při teplotách v rozmezí 350–700 °C a době zdržení kratší než 1 sekunda s hmotností 5–100 g·h⁻¹ vstupních vzorků ze sušených směsí s obsahem ČK. Autoři Chen a kol. (Chen et al., 2014) systematicky zkoumali vliv rychlé pyrolýzy při teplotě 500-900 °C po dobu 20 minut na vlastnosti a adsorpční potenciál TK v SCP / biocharu u 3 g vzorků ČK smíchaných s borovou kůrou. Dále pak autoři Atienza-Martínez a kol. (Atienza-Martínez et al., 2015) se zaměřili na dva přístupy provedení pyrolýzy: i) pyrolýzu surového ČK a ii) torefakci ČK v reaktoru s fluidním ložem při procesní teplotě 220-320 °C a době zdržení 3,6-10,2 min.

Údaje uvedené v Tab. 10 uvádí podmínky procesu pro tepelné zpracování ČK za účelem výroby SCP / biocharu, které odpovídají definici pomalé pyrolýzy. Autoři Zielinská a kol. (Zielińska et al., 2015) se zaměřili na pyrolyzované předeštěté odvodněné vzorky po anaerobním rozkladu ze čtyř komunálních ČOV při 500–700 °C a době zdržení 5 hodin. Lu a kol. (Lu et al., 2013) zkoumali vlastnosti tří surovin při různých pyrolýzních teplotách 300-600 °C s dobou zdržení 2 hodiny. Agrafioti a kol. (Agrafioti et al., 2013) se zaměřili na zkoumání 30-90 min. pyrolýzy odvodněného anaerobního a sušeného ČK při procesní teplotě 300-500 °C, kde některé vstupní vzorky byly připraveny s přísadami K₂CO₃ (0,5 %, 1,0 %) a H₃PO₄ (0,5 %, 1,0 %). Agar a kol. (Agar et al., 2018) připravili SCP / biochar po pyrolýze ze sušených pelet ČK (10 mm na délku a 4 mm v průměru) při procesní teplotě 600-700 °C po dobu 6,2-9,8 minut. Autoři Hossain a kol. (Hossain et al., 2011) podrobili pyrolýze vyhnílý sušený ČK v laboratorním reaktoru při 300-600 °C po dobu 30-60 minut. Roberts a kol. (Roberts et al., 2017) se zaměřili na obnovu a opětovné použití P a snížení vyluhování TK z biosolids po pomalé pyrolýze ze dvou na vzduchu sušených mletých vzorků ČK při procesní teplotě 300-750 °C po dobu 60 minut. Méndez a kol. (Méndez et al., 2013) zkoumali fyzikálně-chemické a agronomické vlastnosti SCP / biocharu ze vzduchem sušeného ČK s dřevní štěpkou v poměru 1:10. Tyto směsné vzorky byly pyrolyzovány při různých teplotách 400-600 °C po dobu 2 hodin.

Tab. 9 Pyrolýza ČK pomocí bleskové pyrolýzy, rychlé pyrolýzy a torefakce dle různých autorů (Piskorz et al., 1986) (Chen et al., 2014) (Atienza-Martínez et al., 2015)

Pyrolýza	Autor a typ komunální ČOV	Vzorek (ČK, FS-vstupní surovina, BC-biochar a teplota)	Popis vstupního vzorku ČK	Tvar vstupního vzorku ČK	Procesní teplota (°C)	Hmotnost vstupního vzorku (g)	Doba zdržení	Aditiva
Blesková pyrolýza		ČK			-			
		BC350			350			
		BC400			400			
	Piskorz et al. (1)	BC450	Sušená směs surového a aktivovaného ČK	-	450	5-100 g·h ⁻¹	0,55 s	-
		BC500			500			
		BC550			550			
		BC650			650			
	BC700			700				

Rychlá pyrolýza	Chen et al. (1)*	ČK			-				
		BC500	ČK s počáteční vlhkostí		500			ČK byl smíchán s borovou kúrou v hmotnostním poměru 2:1 (ČK:kúra)	
		BC600	82,1 %, ve směsi s borovou kúrou	-	600	3	20 min		
		BC700			700				
		BC800			800				
BC900			900						
Torefakce	Atienza-Martínez et al. (1)**	ČK			-				
		BC220			220			3,6 min	
			Anaerobně vyhnílý a tepelně sušený ČK	Částice sušeného ČK byly v rozmezí 250–500 µm					6,1 min
		BC270			270	-		10,2 min	
								3,6 min	
								6,1 min	
							10,2 min		
							3,6 min		
							6,1 min		
							10,2 min		

Poznámky: (1) počet různých komunálních ČOV; - nedefinováno; FS je vstupní surovina smíchaná s přísadou; * autoři popisují proces pyrolýzy jako rychlou pyrolýzu, ale podle doby zdržení by měl být charakterizován jako pomalá pyrolýza; ** autoři popsali tuto pyrolýzu jako rychlý proces torefakce sloužící jako předúprava pro pyrolýzu.

Tab. 10 Pyrolýza ČK pomocí pomalé pyrolýzy dle různých autorů (Zielińska et al., 2015) (Lu et al., 2013) (Agrafioti et al., 2013) (Agar et al., 2018) (Hossain et al., 2011) (Roberts et al., 2017) (Méndez et al., 2013)

Pyrolýza	Autor a typ komunální ČOV	Vzorek (ČK, FS-vstupní surovina, BC-biochar a teplota)	Popis vstupního vzorku ČK	Tvar vstupního vzorku ČK	Procesní teplota (°C)	Hmotnost vstupního vzorku (g)	Doba zdržení	Aditiva	
	Zielinska et al. (4)	ČK	Předehřáté anaerobně stabilizované odvodněné vzorky ČK		-				
		BC500			500	75-150			
		BC600			600		5 h		
	Lu et al. (3)	ČK			-				
		BC300		Rozemletý a prosetý vzorek na částice o velikosti 0,5-1,05 mm	300	100			
		BC400	ČK sušený při 25 °C		400		2 h		
		BC500			500				
Pomalá pyrolýza	Agrafioti et al. (1)	ČK			-				
		BC300			300				
			Odvodněný anaerobní ČK sušený při 103 °C v sušárně po dobu 24 h	Rozdrcený a prosetý vzorek					Některé vzorky ČK byly připraveny s katalyzátorem pro impregnaci biocharu K ₂ CO ₃ (0,5%, 1,0%) and H ₃ PO ₄ (0,5%, 1,0%)
		BC400			400	30			
	Agar et al (1)	ČK			-				
		BC600		Sušené pelety o délce 10 mm a průměru 4 mm	600	50			
		BC700			700		6,2-9,8 min		

	ČK			-		-						
Hossain et al. (1)	BC300	Vyhnílý ČK, sušený při 36 °C po dobu 2 dní		300		30 min						
	BC400		-	400	264-273	40 min	-					
	BC500			500		50 min						
	BC600			600		60 min						
	ČK-1			-								
Roberts et al. (2)	BC300-1			300								
	BC450-1			450								
	BC600-1			600								
	BC750-1	Sušení na vzduchu v odvodňovacím zařízení	Mleté vzorky	750	200	60 min	-					
	ČK-2			-								
	BC300-2			300								
	BC450-2			450								
	BC600-2			600								
BC750-2	750											
	ČK								-			Spolukompostování ČK s dřevěným štěpkovým odpadem v poměru 1:10
Méndez et al. (1)	FS			Na vzduchu sušený ČK				Rozdrceno a proseto přes 2 mm síto		200	2 h	
	BC400	400										
	BC600	600										

Poznámky: (1) počet různých komunálních ČOV; - nedefinováno; FS je vstupní surovina smíchaná s přísadou

Speciálním typem pomalé pyrolýzy je MAP, u které Ménéndez et al. (Menéndez et al., 2002) porovnávali proces pyrolýzy ČK využívající mikrovlnné záření s konvenční elektrickou pecí a porovnávali také vlastnosti SCP / biocharů získaných z pyrolýzních experimentů. Pomocí mikrovlnného ohřevu lze ČK rychle a efektivně pyrolyzovat s více než 80 % snížením objemu a ve srovnání s konvenčním ohřevem mikrovlnný ohřev snižuje dobu zdržení a spotřebu energie pro podobný stupeň pyrolýzy (Menéndez et al., 2002). Zásadní rozdíl mezi mikrovlnnou a konvenční pyrolýzou spočívá v tom, že u MAP energie ohřeje veškerou hmotu ČK (prohřátí probíhá celým svým objemem), zatímco konvenční ohřev prostupuje pouze od povrchu a trvá tak delší dobu (Raček et al., 2017).

Podle údajů v Tab. 11 autoři Antunes a kol. (Antunes et al., 2017) popsali MAP jako slibnou technologii pro bezpečné nakládání s ČK s výstupními produkty mající přidanou hodnotou, jako je např. SCP / biochar, které lze použít ke zlepšení úrodnosti půdy. MAP testy byly prováděny při teplotě 300-800 °C po dobu 10 minut v přizpůsobené jednomódové mikrovlnné komoře připojené k 1,2 kW mikrovlnnému zdroji, který pyrolyzoval 70 g vstupní suroviny s přídatkem 10 % granulovaného aktivního uhlí (GAC).

Pro proces MAP s výkonem magnetronu 3 kW tým autorů z AdMaS VUT v Brně (Ševčík et al., 2018) použili proces předpřípravy peletizaci, při kterém byly pelety lisovány a procházely horkou maticí peletizačního lisu s teplotou přes 80 °C. Výsledný povrch byl hladký a částečně „přípečený“. V rámci peletizace bylo zjištěno, že takto zapouzdřená peleta vytvořila „mikroreaktor“ s tzv. „pop-corn“ efektem, což znamená, že při MAP se s rostoucí teplotou tlak uvnitř pelety se zvyšoval, dokud nedosáhl tlaku, při kterém se peleta rozbila / praskla na povrchu. V tomto peletizovaném stavu byl vstupní vzorek s různými organickými aditivami (seno, lignin a dřevěný prach) a s aditivou

na bázi různých katalyzátorů (zeolit BL200 a zeolit ZSM) podroben mikrovlnné pyrolýze ve vstupních dávkách 3 200-10 000 gramů při teplotě do 250 °C při nízkém tlaku 600 hPa, tedy v podtlaku.

Tab. 11 Pyrolýza ČK pomocí pomalé MAP dle různých autorů (**Antunes et al., 2017**) (**Ševčík et al., 2018**)

Pyrolýza	Autor a typ komunální ČOV	Vzorek (ČK, FS-vstupní surovina, BC-biochar a teplota)	Popis vstupního vzorku ČK	Tvar vstupního vzorku ČK	Procesní teplota (°C)	Hmotnost vstupního vzorku (g)	Doba zdržení	Aditiva
	Antunes et al. (1)	ČK	-	-	-	-	-	-
		BC300	-	-	300	-	-	-
		BC400	-	-	400	-	-	-
		BC500	-	ČK byl míchán v mlýnku	500	70	10 min	Granulované aktivní uhlí GAC (10%)
		BC600	-	-	600	-	-	-
		BC700	-	-	700	-	-	-
Pomalá MAP	Ševčík et al. (1)	ČK	-	-	-	-	-	-
		BC-ČK	-	-	-	-	-	Surový ČK
		BC-ZSM	-	-	-	-	-	0.5-2% Z(ZSM-5)
		BC-ZSM+seno	-	-	-	-	-	2% Z+2% seno
		BC-ZSM+lignin	Sušený ČK	Pelety o průměru 6 mm a 8 mm	do 250 °C pod nízkým tlakem 600 hPa	3 200-10 000	do 3 h	1% Z+30% lignin
		BC-ZSM+dřevěný prach	-	-	-	-	-	1% Z+30% dřevěný prach
		BC-BL	-	-	-	-	-	0.5-2% Z (BL200)
		BC-BL+seno	-	-	-	-	-	2% Z + 2% seno

Poznámky: (1) počet různých komunálních ČOV; - nedefinováno; FS je vstupní surovina smíchaná s přísadou; ZSM je zeolitový katalyzátor; BL200 je zeolitový katalyzátor.

4.2.1 Jednotky mikrovlnné pyrolýzy čistírenského kalu

Výzkum mikrovlnné pyrolýzy / torefakce ČK započal před více než 7 lety na AdMaS VUT v Brně a pokračuje dodnes. Během této doby došlo k prohloubení intenzivní spolupráce s průmyslovými partnery AdMaS VUT v Brně, a to se společností Bionic a posléze se společností Applied Sunrise Technologies a.s. Výzkum pokračoval v rámci projektu **TA ČR č. TJ02000261 Potenciál torefakce k úpravě čistírenských kalů pro jejich další využití** (Žižlavská et al., 2021). V rámci tohoto projektu řešeného v letech 2019-2021 došlo k prohloubení znalostí ve výzkumu mikrovlnné pyrolýzy / torefakce ČK mezi následujícími partnery projektu: AdMaS VUT v Brně, VH atelier spol. s r.o. (řešitel Raček), Mendelova univerzita v Brně a společností AXIOM TECH.

Princip mikrovlnného ohřevu spočívá v účincích rychle se měnícího mikrovlnného záření, díky němuž dochází k rozkmitání molekul materiálu, což vede k nárůstu teploty. Dielektrické materiály obsahující C mají dobrou schopnost absorbovat mikrovlnné záření a převést ho na tepelnou energii.

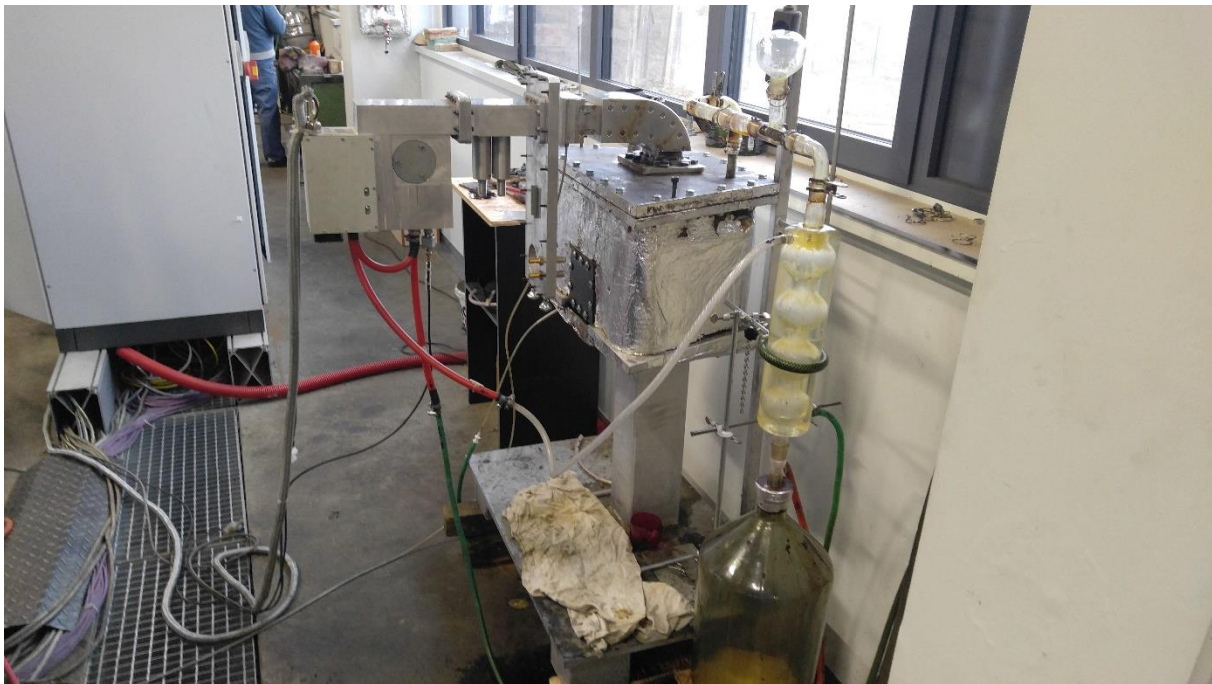
Takové absorbenty mikrovlnného záření totiž obsahují minimum nosičů náboje, a tak při expozici mikrovlnnému záření přenesou dále jen jeho nepatrný podíl a **naprosto většinu z něj absorbují a převedou na tepelnou energii**. Podle autorů Jones et al. (Jones et al., 2002) je možné z hlediska reakce mikrovlnného záření dělit materiály na absorbenty, vodiče a izolátory.

V rámci mikrovlnné pyrolýzy ČK byla autorem habilitační práce publikována / spolupublikována řada vědeckých prací (Raček et al., 2017) (Ševčík et al., 2018) (Raček et al., 2018) (Raček et al., 2019) (Raček et al., 2020) (Raček et al., 2022) (Lonova et al., 2022), ze kterých je zřejmá oblast výzkumu zaměřená zejména na:

- i) předpřípravu ČK (míchání a peletizace) pro proces mikrovlnné pyrolýzy,
- ii) průběh procesu mikrovlnné pyrolýzy se zaměřením procesní parametry,
- iii) kvalitativní parametry výstupního SCP / biocharu s ověřením možností certifikace pro komerční využití,
- iv) fixaci / imobilizaci TK ve vztahu k zemědělskému využití,
- v) implementaci SCP / biocharu do BGI.

Malá jednotka mikrovlnné pyrolýzy (MP1)

Prvotní výzkum mikrovlnné technologie na AdMaS VUT v Brně byl zaměřen na depolymerizaci lignocelulózní biomasy, kdy testování bylo prováděno na poloprovozní jednotce. **V průběhu výzkumu se ukázalo jako vysoce atraktivní zaměřit se na mikrovlnou pyrolýzu ČK, která byla v průběhu následného výzkumu konzultována s kolegy z Univerzity v Pávii (Raček et al., 2017).**



Obr. 11 Malá jednotka mikrovlnné pyrolýzy (MP1) s kapacitou cca 10 kg·pokus⁻¹ instalovaná a provozovaná na AdMaS VUT v Brně (Raček et al., 2018)

V rámci výzkumu jsme testovali sušené ČK z různých ČOV z ČR a ze zahraničí na **malé jednotce mikrovlnné pyrolýzy (MP1)** zobrazené na fotografii Obr. 11 s **maximální kapacitou 10 kg vstupního vzorku za pokus**. (Raček et al., 2018)

V rámci testování této malé jednotce MP1 byl po dobu pyrolýzy udržován absolutní pracovní tlak (podtlak) cca 650-750 hPa zajištěný vývěvou, ohřev byl zajištěn pomocí **mikrovlnného záření přes magnetron s příkonem 3 kW s frekvencí 2,45 GHz**. Nízkoteplotní jednotka MP1 pracovala v **podtlaku při teplotě do 250 °C**. Odsávané páry procházely přes chladič, kde došlo ke kondenzaci výparů. Nezkapalné látky, jako např. aromatické uhlovodíky, byly z důvodu zajištění čistoty okolního ovzduší spalovány hořákem.

Předchozí výzkum odhalil (Chorazy et al., 2017), že na lignocelulózní biomase bez pomoci katalyzátoru probíhaly mikrovlnné pyrolýzní procesy omezeně. Přidáním vhodného aditiva, v tomto případě katalyzátoru na bázi různých zeolitů do zpracovávaného materiálu bylo docíleno velice efektivní materiálové selektivity a s tím spojené vyšší výtěžnosti plynné nebo kapalně složky produktů mikrovlnné pyrolýzy. Současně efekt katalyzátoru je i takový, že proces depolymerizace lignocelulózní biomasy obvykle spotřebuje méně energie. Autoři Menéndez et al. (Menéndez et al., 2002) zmiňují, že v případě, kdy je mikrovlnnou pyrolýzou zpracován rovnou odvodněný ČK s vlhkostí cca 70 % a není přidán katalyzátor (absorbent) mikrovlnného záření, může docházet pouze v rámci procesu jen k jeho vysušení, nenastane tedy proces pyrolýzy.

Výzkum potvrdil nutnost řešení předúpravy ČK s přidáním aditiv (katalyzátory a organická aditiva) s následným procesem míchání, které zlepší samotný proces řízené depolymerizace ČK. Navazující peletizace do podoby pelet 6 mm se jeví jako energeticky a provozně náročná, proto je pro eliminaci těchto omezení ověření možností předpřipraveného vysušeného ČK ve formě kalových „nudlí“.

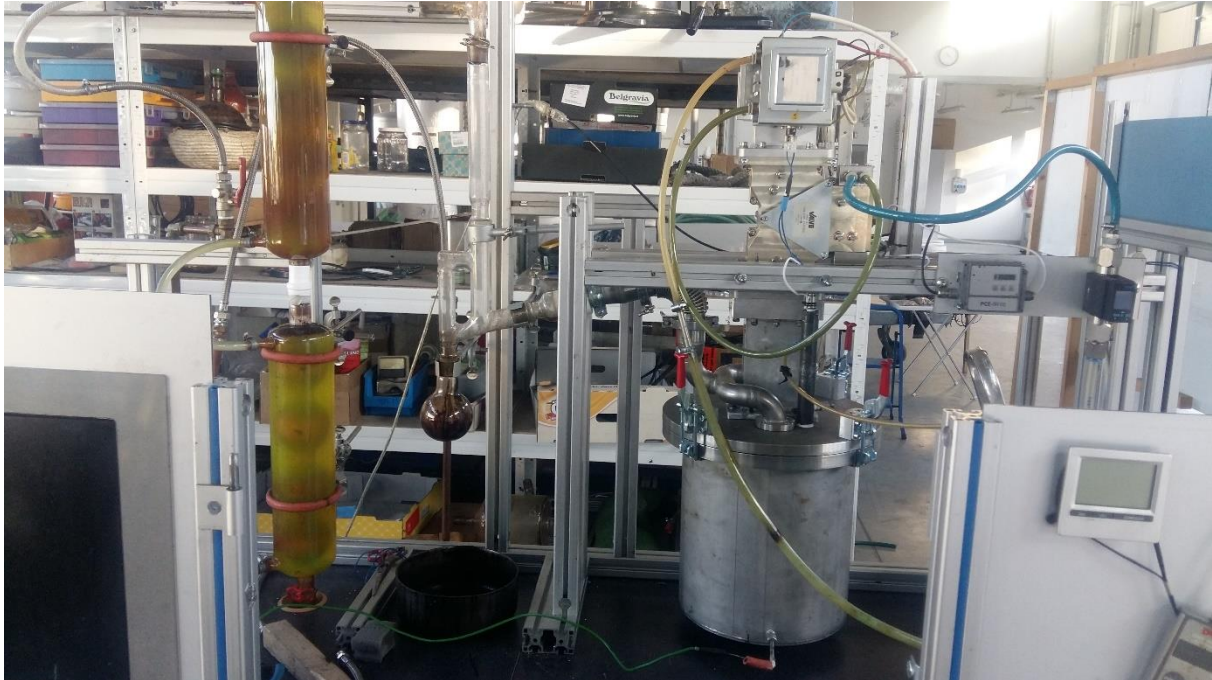
Mimo samotný proces mikrovlnné pyrolýzy ČK jsme se ve výzkumu (Raček et al., 2019) zaměřili na proces pyrolýzy a na charakteristiku SCP / biocharu. V rámci testování jsme sledovali výtěžek SCP / biocharu, výtěžek pyrolýzního oleje, výtěžek pyrolýzního plynu, kalorickou hodnotu, obsah TK, C_{org}, pH, EC a řadu dalších parametrů. Po následném získání grantových prostředků byl výzkum mikrovlnné pyrolýzy v rámci projektu TA ČR č. TJ02000261 rozšířen, čímž bylo možné mimo jiné provést návrh a výrobu technologicky vyspělejšího reaktoru mikrovlnné pyrolýzy.

Funkční vzorek mikrovlnné pyrolýzy (MP2)

Navazující výzkum mikrovlnné technologie na AdMaS VUT v Brně byl řešen v rámci projektu TA ČR č. TJ02000261 **Potenciál torefakce k úpravě čistírenských kalů pro jejich další využití** (Žižlavská et al., 2021).

V rámci tohoto výzkumného projektu byl navržen a sestaven **funkční vzorek mikrovlnné pyrolýzy/ torefakce (MP2)** s maximální kapacitou 3 kg·pokus⁻¹ určený

pro sušený peletizovaný ČK. Zařízení bylo vybaveno válcovým reaktorem s odnímatelným nerezovým víkem, **magnetronem o příkonu 3 kW a frekvenci 2,45 GHz**, doplněný clonou a aparaturou pro jímání produktů mikrovlnné pyrolýzy. Funkční vzorek / jednotka MP2 zobrazený na fotografii v Obr. 12 byl navržen s napojením na doplňkové provozní zařízení (řídící jednotku, silové kabely, okruh chlazení, odtah syngas vývěvou, stojan). K funkčnímu vzorku MP2 byla vypracována dílenská projektová dokumentace a byl zpracován provozní řád pro jeho testování.



Obr. 12 Malá jednotka mikrovlnné pyrolýzy (MP2) s maximální kapacitou 3 kg·pokus⁻¹ instalovaná a provozovaná na AdMaS VUT v Brně

Cílem výzkumného projektu TA ČR č. TJ02000261 bylo definovat potenciál pyrolýzy / torefakce k úpravě ČK k jejich dalšímu využití v rámci dvou směrů: energetického a materiálového. První směr byl zaměřený na definování energie v sušeném ČK, dále pak v SCP / biocharu. Druhý směr byl zaměřen na materiálovou transformaci odpadu do podoby produktu, v tomto případě SCP / biocharu pro využití v zemědělství.

V rámci tohoto výzkumného projektu TA ČR č. TJ02000261 jsme mimo jiné řešili následující:

- zajištění vzorků sušeného ČK ze 3 sušáren z komunálních ČOV,
- míchání sušeného ČK s aditivy (katalyzátory a organická aditiva),
- provedení procesu peletizace za účelem přípravy vstupní suroviny pro mikrovlnnou pyrolýzu,
- podrobení připravených vzorků mikrovlnnou pyrolýzou na prostřednictvím jednotky MP2 se zaměřením na procesní teplotu, dobu zdržení, výtěžky apod.,
- stanovení vybraných chemicko-fyzikálních ukazatelů zpracovaných vzorků (kalorická hodnota, C_{org} , S_{BET} , pH a elektrická vodivost),

- stanovení vybraných chemických analýz zpracovaných vzorků v kyselinovém a ve vodném výluhu (P, Mg, K, Ca),
- stanovení obsahu TK zpracovaných vzorků v kyselinovém a ve vodném výluhu (As, Cd, Cr, Cu, Hg, ni, Pb a Zn),
- stanovení obsahu vybraných fosforečnanů a dusičnanů ve zpracovaných vzorcích ve vodném výluhu ($\text{NH}_4^+\text{-N}$, NH_4^+ , $\text{PO}_4\text{-P}$, PO_4^{3-} , $\text{NO}_3\text{-N}$, NO_3^-),
- využití plynové chromatografie s hmotnostní detekcí pro kvantifikaci vybrané skupiny polycyklických aromatických uhlovodíků (PAHs, PCBs),
- provedení nádobových pokusů za účelem testování SCP mikrovlnné pyrolýzy jako PPL s vlastnostmi biocharu (rostliny salátu *Lactuca sativa* L. var. Brilant, Semo CZ),
- provedení ekotoxicity, tedy vliv SCP / biocharu na vybrané živé organismy podle legislativy ČR,
- porovnání dosažených výsledků SCP / biocharu za účelem možnosti certifikace jako PPL nebo jako biocharu podle mezinárodních předpisů.

4.2.2 Jednotky středněteplotní pyrolýzy čistírenského kalu

Výzkum středněteplotní termické pyrolýzy ČK prvotně započal jako doplněk k výzkumu mikrovlnné pyrolýzy, a to mimo jiné z následujících důvodů:

- porovnání dvou odlišných procesů pyrolýzy,
- vyšší procesní teplota pyrolýzy kolem 500 °C má pozitivní efekt na zvýšení specifického povrchu (S_{BET}),
- vyšší procesní teploty kolem 500 °C odstraní téměř všechny organické polutanty / mikropolutanty obsažené v ČK,
- jednodušší technologie pyrolýzy ČK s již dostupnými průmyslovými instalacemi v ČR (ČOV Trutnov – Bohuslavice, areál teplárny ve Zlíně – Malenovicích).

Výzkum středněteplotní termické pyrolýzy byl primárně řešen v rámci projektu **TA ČR č. TJ02000262 Zpracování gastro odpadu do podoby pevného uhlíkatého produktu k materiálovému využití** (Raček et al., 2021). V rámci tohoto projektu řešeného v letech 2019-2021 jsme získali zkušenosti z výzkumu středněteplotní pyrolýzy gastro odpadu, tedy přenositelné zkušenosti z pyrolýzy gastro odpadu na ČK.

V rámci středněteplotní pyrolýzy ČK byla autorem habilitační práce publikována / spolupublikována řada vědeckých prací (Raček et al., 2020) (Raček et al., 2021) (Novotny et al., 2022) (Hlavínek et al., 2022), ze kterých je zřejmá oblast výzkumu zaměřená zejména na:

- předpřípravu ČK (míchání a peletizace) pro proces středněteplotní pyrolýzy,
- průběh procesu středněteplotní pyrolýzy se zaměřením na kvantitativní parametry,

- iii) kvalitativní parametry výstupního SCP / biocharu s ověřením možností certifikace pro komerční využití jako PPL, hnojivo nebo biochar podle mezinárodních předpisů,
- iv) implementaci SCP / biocharu do zemědělství / BGI.

Sušený ČK je podle typu jednotky / zařízení středněteplotní pyrolýzy možné použít bez předpřípravy, případně v rámci potřeby je obdobně jako v případě mikrovlnné pyrolýzy možné využít proces míchání ČK s aditivou a implementovat následnou peletizaci, tedy využít aditiva v podobě katalyzátoru nebo organického aditiva, případně obojího. Katalyzátory se používají pro zlepšení vlastního procesu depolymerizace organické části při procesu pyrolýzy nebo pro fixaci / imobilizaci TK ve výstupním SCP / biocharu. Jako katalyzátory je možné obdobně jako u mikrovlnné pyrolýzy použít zeolity, drcený vápenec, GAC, kvalitní biochar apod. Organické aditivo je přidáváno pro zvýšení poměru organické části v ČK za účelem zvýšení C_{org} ve výstupním SCP / biocharu, pro zvýšení výtěžku pyrolýzního oleje, nicméně podle **typu jednotky středněteplotní pyrolýzy nemusí být striktně s pyrolýzním olejem nakládáno a pyrolýzní olej se může spálit přímo v rámci pyrolýzního procesu společně s pyrolýzním plynem.**

Malá jednotka středněteplotní termické pyrolýzy (TP1)

V průběhu řešení výzkumu mikrovlnné pyrolýzy se ukázalo jako vysoce atraktivní zaměřit se i na proces středněteplotní pyrolýzy ČK. V rámci výzkumu jsme testovali sušené ČK z různých ČOV z ČR na **malé jednotce středněteplotní termické pyrolýzy (TP1)** zobrazené na fotografii Obr. 11 s **maximální kapacitou 10 kg vstupního vzorku za pokus.**



Obr. 13 Malá jednotka středněteplotní termické pyrolýzy (TP1) s maximální kapacitou 3 kg-pokus⁻¹ instalována a provozována na AdMaS VUT v Brně

Jednotka TP1 byla navržena a sestavena s **procesní teplotou 0-600 °C** a s **nerezovým válcovým reaktorem o objemu cca 10 litrů**, do kterého se vloží vsádka vstupního materiálu určeného pro pyrolýzní zpracování. **Ohřev materiálu je přes drátový termočlánek napojený na zdroj elektrické energie.** Výstupní výpary v průběhu pyrolýzního procesu odcházejí ze systému výstupním potrubím do chladiče, kde dochází ke kondenzaci výparů s tvorbou pyrolýzního oleje, který je sbírán v nádobě pod jednotkou TP1. **Nezkondenzované výpary jsou přivedeny na laboratorní spalovací zařízení, tedy na fléru, kde dochází ke spálení pyrolýzního plynu.** Pro zajištění inertního prostředí před a po provedení pokusu je jednotka TP1 napojena na tlakovou nádobu s inertním plynem. Současně jednotka TP1 je v rámci realizace napojena na doplňkové provozní zařízení tedy na řídicí jednotku, silové kabely a stojan.

Průmyslové instalace středněteplotní pyrolýzy ČK v ČR (TP2 & TP3)

Díličí výzkumné úkoly průmyslových středněteplotních pyrolýz ČK byly zaměřeny na materiálovou charakteristiku výstupního SCP s definováním potenciálu pro certifikaci jako PPL, hnojivo nebo jako biochar.

V rámci výzkumné zprávy č. SR122057127 (Hlavínek et al., 2021) jsme se zaměřili na provedení analýz na vybraných vzorcích různodruhových ČK, mimo jiné se zaměřením na výstupní SCP po středněteplotní pyrolýze ČK na **ČOV Trutnov – Bohuslavice (TP2)**. V rámci druhé výzkumné zprávy č. SR122257088 (Hlavínek et al., 2022) jsme se zaměřili na definování potenciálu SCP / biocharu jako produktu pyrolýzního zpracování ČK na vzorky ČK dovezené z pásové sušárny ČK z ČOV Přerov a následně zpracované průmyslovou středněteplotní pyrolýzou **v areálu teplárny ve Zlíně – Malenovicích (TP3)**. Obě průmyslové jednotky středněteplotní pyrolýzy ČK jsou zachyceny na fotografiích Obr. 14.



Obr. 14 Průmyslové instalace středněteplotní pyrolýzy ČK v ČR (vlevo areál teplárny ve Zlíně – Malenovicích TP3, vpravo ČOV Trutnov – Bohuslavice TP2)

4.3 PRODUKTY PYROLÝZY

Produkty pyrolýzy, ať už po mikrovlnné nebo středněteplotní pyrolýze máme tři: i) SCP / biochar, ii) pyrolýzní olej a iii) pyrolýzní plyn (syngas).

SCP / biochar (viz Obr. 15) je zuhelnatělý pevný zbytek odpadu získaný tepelným rozkladem odpadu za žádného nebo minimálního přístupu vzduchu. Jako další varianty značení se nabízejí např. pevný uhlíkatý zbytek, biouhel, kalochar, microchar, pyrolýzní uhel apod. Výstupní SCP / biochar z ČK je složen hlavně z pevného C a popelovin s obsahem TK a nutrientů (zejména P a N).



Obr. 15 Sušený ČK prachovité konzistence (vlevo), ČK zpracovaný do podoby pelet jako vstupní materiál do pyrolýzy (uprostřed) a SCP / biochar po pyrolýze (vpravo)

Pyrolýzní olej je považován za obnovitelný zdroj energie s vysokým potenciálem aplikace jako alternativní palivo, ale také jako chemická surovina obsahující cenné organické látky. Pyrolýzní olej obsahuje zejména různé uhlovodíky, organické kyseliny, karbonylové sloučeniny s vysokou molekulární hmotností, fenoly, aromatické složky, alifatické alkoholy, kyselinu octovou a vodu. Charakteristika pyrolýzního oleje jako obnovitelného zdroje chemických látek a alternativního paliva z ČK byla publikována / spolupublikována (Chorazy et al., 2020) v rámci výzkumu mikrovlnné pyrolýzy.

Pyrolýzní plyn obsahuje především H_2 , CO , CO_2 a CH_4 , u kterého se uvažuje přímé spálení v místě instalace technologie pyrolýzy s využitím tepelné energie pro předehřev pyrolýzy nebo pro sušení ČK.

4.3.1 Produkty mikrovlnné pyrolýzy

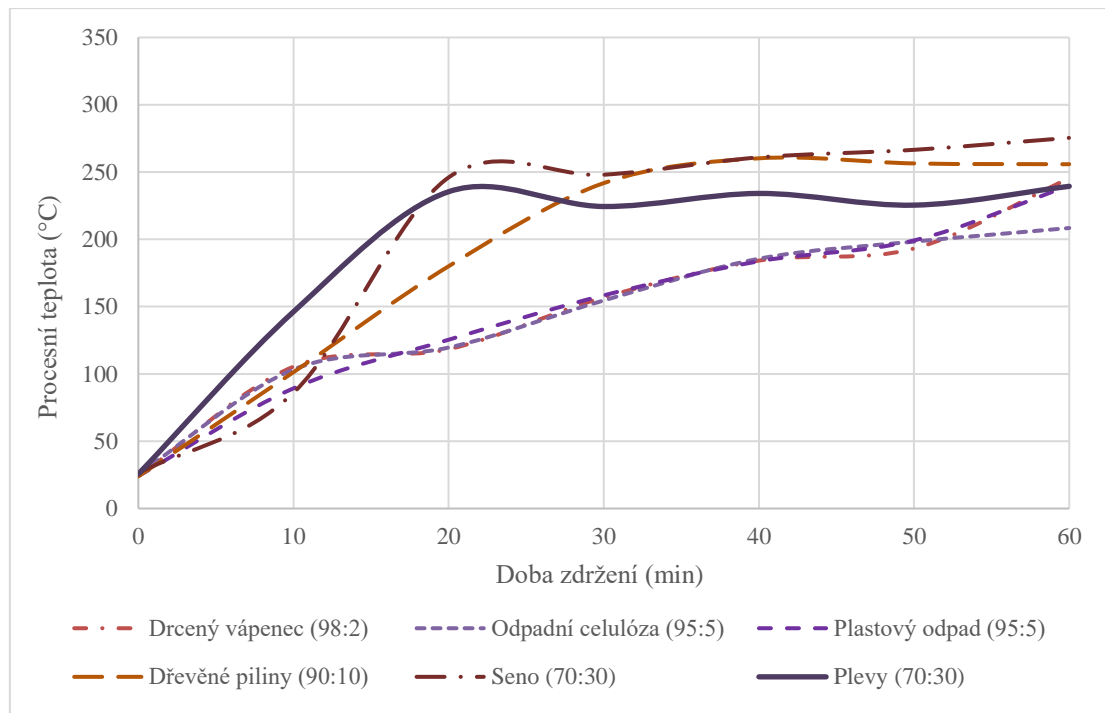
Na základě výzkumu mikrovlnné pyrolýzy ČK je možné popsat procesní parametry pyrolýzy (Raček et al., 2022) peletizovaných vzorků uvedených již v tabulce Tab. 8. V rámci procesu mikrovlnné pyrolýzy byly měřeny tyto vybrané parametry: vlhkost, průměr pelet, procesní teplota, výtěžnost SCP / biocharu, výtěžnost pyrolýzního oleje a výtěžnost pyrolýzního plynu. U všech vzorků byl dodržen procesní čas 60 minut. Vybrané výsledky jsou sumarizovány v Tab. 12.

Tab. 12 Složení vstupní suroviny a složení SCP / biocharu po mikrovlnné pyrolýze: procesní teplota a výtěžky (Raček et al., 2022)

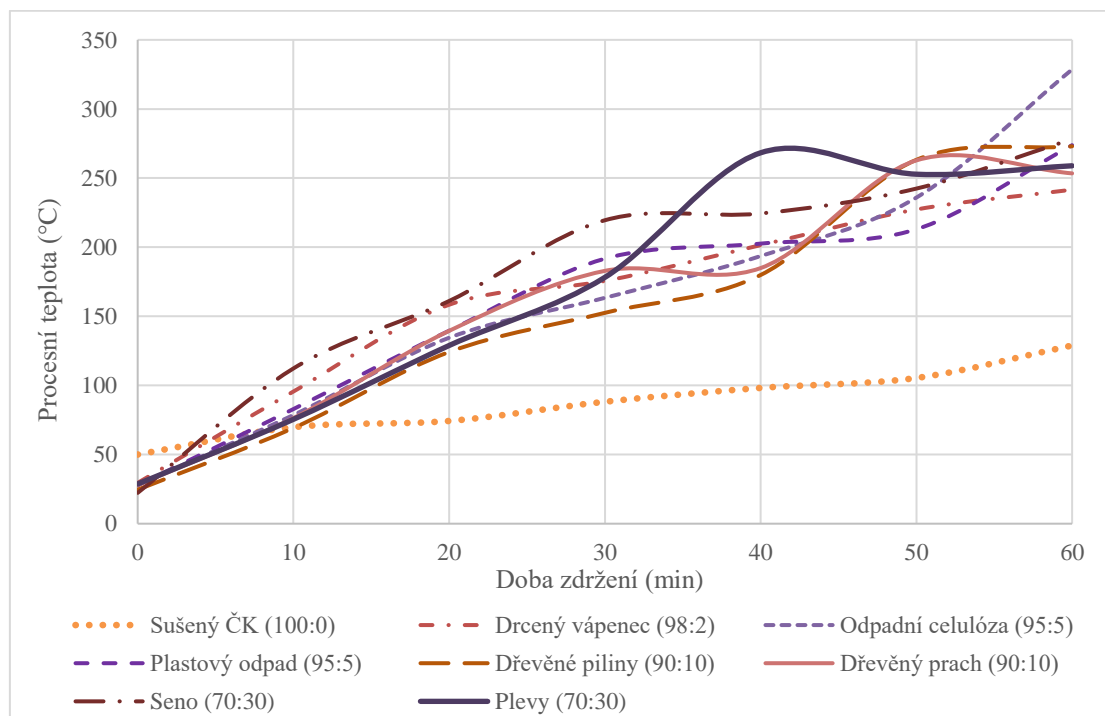
Typ použitého aditiva	Poměr ČK:AD D (%)	Označení vzorku	Vlhkost (%)	Průměr pelety (mm)	Procesní teplota (°C)	Výtěžky (%)			
						SCP / biochar	Pyrolýzní olej	Pyrolýzní plyn	
-	Sušený ČK	100:0	ČK ČOV2	2,4	6,5	-	-	-	
			SCP ČOV2	2,9	4,5	129	86,6	5,2	8,2
Katalyzátor	Drcený vápenec	98:2	FS ČOV1	6,9	6,5	-	-	-	
			SCP ČOV1	3,1	5,8	330	60,1	8,7	31,3
			FS ČOV2	3,7	6,3	-	-	-	-
			SCP ČOV2	2,1	5,1	274	59,6	11,8	28,6
Odpadní celulóza	95:5	FS ČOV1	7,1	6,4	-	-	-		
		SCP ČOV1	2,9	5,7	248	60,5	10,5	29,0	
		FS ČOV2	6,5	6,5	-	-	-	-	
Plastový odpad (LDPE)	95:5	SCP ČOV2	2,4	5,7	329	58,1	8,6	33,3	
		FS ČOV1	8,9	6,4	-	-	-	-	
		SCP ČOV1	2,0	5,4	288	63,8	7,1	29,1	
Dřevěné piliny	90:10	FS ČOV2	5,0	6,5	-	-	-		
		SCP ČOV2	2,5	5,4	310	55,8	6,4	37,9	
		FS ČOV1	3,4	6,5	-	-	-	-	
Organická aditiva	Dřevěný prach	90:10	SCP ČOV1	2,8	5,4	278	60,4	6,7	32,9
			FS ČOV2	17,2	6,5	-	-	-	-
			SCP ČOV2	3,0	5,6	273	54,6	14,2	31,2
			FS ČOV1	-	-	-	-	-	-
Seno	70:30	SCP ČOV1	-	-	-	-	-		
		FS ČOV2	6,9	6,5	-	-	-	-	
		SCP ČOV2	2,6	5,2	313	51,1	10,1	38,8	
		FS ČOV1	5,7	6,5	-	-	-	-	
Plevy	70:30	SCP ČOV1	3,4	5,5	351	53,0	12,0	35,1	
		FS ČOV2	3,8	6,5	-	-	-	-	
		SCP ČOV2	2,5	5,6	278	54,3	11,8	33,9	
		FS ČOV1	4,6	6,6	-	-	-	-	
Plevy	70:30	SCP ČOV1	3,2	5,4	271	57,9	12,1	30,0	
		FS ČOV2	6,0	6,5	-	-	-	-	
		SCP ČOV2	3,5	5,7	281	47,2	9,5	43,3	

Poznámky: ČK-čistírenský kal, FS-feedstock, SCP-pevný uhlíkatý produkt, ADD-aditivo, - neměřeno

Výstupní průměr pelet s aditivou po mikrovlnné pyrolýze byl snížen objemově v rozmezí 12-29 % a hmotnost byla snížena o 35-55 %. Toto snížení objemu a hmotnosti má pozitivní dopad na přepravu SCP / biocharu (snížená hmotnost a objem) pro zemědělské / BGI nebo jiné použití. Proces peletizace ČK tedy zahušťuje, čímž se zvyšuje jeho objemová hmotnost a zlepšují se podmínky pro snížení požadavků na skladovací objem a prostorové nároky pro následnou přepravu. Jako vhodná technologie pro stabilní skladování bez další mikrobiologické kontaminace se jeví i proces sušení s následnou peletizací s obsahem sušiny nad 90 %. Vstupní peletizovaná surovina tak může být uložena po delší dobu, např. v uzavřených nádobách.



Obr. 16 Průběh procesní teploty mikrovlnné pyrolýzy k době zdržení, vybrané vzorky z ČOV1, tedy Mix1 s drceným vápencem (98:2), Mix2 s odpadní celulózou (95:5), Mix3 s plastovým odpadem (95:5), Mix4 s dřevěnými pilinami (90:10), Mix6 se senem (70 :30) a Mix7 s plevami (70:30) (Raček et al., 2022)



Obr. 17 Průběh procesní teploty mikrovlnné pyrolýzy k době zdržení, vybrané vzorky z ČOV2 se sušeným ČK (100:0), Mix1 s drceným vápencem (98:2), Mix2 s odpadní celulózou (95:5), Mix3 s plastovým odpadem (95:5), Mix4 s dřevěnými pilinami (90:10), Mix5 s dřevěným prachem (90:10), Mix6 se senem (70 :30) a Mix7 s plevami (70:30) (Raček et al., 2022)

Relativně vysoké teploty a vysokého výtěžku pyrolýzního oleje bylo dosaženo se vzorkem ČK s přidaným aditivem, tedy s 2 % drceným vápencovým katalyzátorem, v tomto případě absorbentem mikrovlnného záření. Přidání katalyzátoru tak podporuje proces mikrovlnné pyrolýzy včetně depolymerace organické hmoty v ČK. Procesní teplota zaznamenaná na grafech obrázků Obr. 16 a Obr. 17 ovlivňuje zejména výtěžky produktů pyrolýzy.

Vzorky z ČOV2 bez přísad dosahovaly teploty nižší než 129 °C a průběh teploty v čase byl téměř lineární a mírně stoupající. V tomto případě pravděpodobně nebyl proveden úplný proces mikrovlnné pyrolýzy. Bylo provedeno pouze další sušení ČK, ze vzorku se odpařila vázaná voda a tím byla pak po mikrovlnné pyrolýze dosazena vyšší výhřevnost, tedy kalorická hodnota.

Mix1 s 2 % drceným vápencovým katalyzátorem dosáhl maximální teploty 330 °C a průběh teploty v čase lineárně stoupal. Drcený vápenec představuje variantu levného katalyzátoru, který bude užitečný pro zvýšení teploty a pravděpodobně účinný i na imobilizaci TK, zvýšení S_{BET} nebo zvýšení výtěžku pyrolýzního oleje. Drcený vápenec tak může být použit jako náhrada drahého zeolitového katalyzátoru používaného v předchozím výzkumu (Ševčík et al., 2018) nebo relativně drahého GAC (Antunes et al., 2017).

Mix2 s 5 % odpadní celulózou a Mix3 s 5 % plastovým odpadem LDPE dosáhl maximální teploty 329 °C a průběh teploty v čase se lineárně zvyšoval, až na konečnou fázi, která měla exponenciální ukončení křivky.

Mix4 s 10 % dřevěných pilin dosáhl maximální teploty 278 °C a průběh teploty v čase měl poměrně rychlý exponenciální nárůst. Zatímco Mix5 s přídatkem 10 % dřevěného prachu dosáhl maximální teploty 313 °C a průběh procesní teploty v čase lineárně stoupal, ale až na závěrečnou fázi, která měla exponenciální ukončení.

Mix6 a Mix7 s 30 % sena a 30 % plev dosáhl maximální teploty 351 °C a průběh teploty v čase měl poměrně rychlý exponenciální nárůst, takže nárůst procesní teploty pravděpodobně souvisí s vyšším podílem organické hmoty v tomto vzorku. Porovnáním výsledků v grafech na Obr. 16 a Obr. 17 pro 30 % organické přísady můžeme vidět odlišný průběh nárůstu teploty na dvou různých ČK, kde u ČK z ČOV1 s přidáním 30 % sena a s 30 % plev má mnohem výraznější a strmější nárůst teploty než stejné organické přísady pro ČK z ČOV2. Samotné složení vstupního sušeného ČK má tedy významný vliv na průběh procesní teploty během procesu mikrovlnné pyrolýzy a procesní teplota má vliv na výtěžky produktů.

Průměrná výtěžnost SCP / biocharu v rámci tohoto dílčího výzkumného úkolu byla cca 55 % a nejvyšší výtěžnost SCP / biocharu byla dosažena u surového sušeného ČK z ČOV2 při použití drceného vápence. Výtěžek SCP / biocharu klesá se zvyšujícím se poměrem organických aditiv, nejnižšího výtěžku SCP 47,2 % bylo dosaženo v rámci přidání aditiva plev v množství 30 %. Výtěžek SCP / biocharu je důležitým ukazatelem pro skladování a následnou přepravu do zemědělského i nezemědělského využití. Předchozí peletizační proces zlepšuje tvarovou stálost SCP / biocharu tak, aby bylo

možné SCP / biochar snadněji skladovat a následně přepravovat a používat v zemědělství / BGI tedy ve vztahu ke snížení množství malých nebezpečných poletujících prachových částic, jako je práškově sušený ČK. Naopak nevýhodou peletizace ČK je relativně energeticky náročný proces peletizace.

Nízký výtěžek pyrolýzního oleje 5,2 % byl dosažen u testovaného sušeného ČK z ČOV2, u kterého se předpokládá, že procesu pyrolýzy nebylo v tomto případě dosaženo, pravděpodobně došlo pouze jen k dalšímu sušení. Další nízký výtěžek 6,4-7,1 % pyrolýzního oleje byl dosažen u plastového odpadu (LDPE), kde plastový odpad byl pravděpodobně zcela inertní vůči mikrovlnnému záření a nedocházelo pak k depolymerizaci uhlovodíků prostřednictvím pyrolýzy. Relativně vysokého výtěžku 11,8 % pyrolýzního oleje bylo dosaženo u vzorku s 2 % drceným vápencem. Lze konstatovat, že i malá dávka katalyzátoru může výrazně ovlivnit proces mikrovlnné pyrolýzy a s tím ovlivnit výtěžek pyrolýzního oleje.

Relativně vysokého výtěžku 28,6-31,3 % pyrolýzního plynu bylo dosaženo, když byl přidán 2 % drcený vápenec jako katalyzátor. Ostatní výtěžky pyrolýzního plynu byly relativně vyrovnané, a to v rozmezí hodnot 29,1-43,3 %.

4.3.2 Produkty středněteplotní pyrolýzy

Na základě výzkumu středněteplotní pyrolýzy ČK je možné konstatovat, že proces středněteplotní pyrolýzy nepotřebuje nutně vytvářet vstupní peletizované vzorky, ale je možné použít vstupní surovinu ve tvaru kalové nudle nebo i prachu. Současně vliv katalyzátoru na proces depolymerizace organické části při středněteplotní pyrolýze nemá natolik významný vliv, jak je tomu právě u mikrovlnné pyrolýzy, kde katalyzátor je absorbentem mikrovlnného záření. Z těchto důvodů převážná část středněteplotní pyrolýzy ČK byla prováděna na vstupních surových sušených ČK původního tvaru a proces míchání a peletizace byl ve většině případů vynechán.

Tab. 13 Složení vstupní suroviny a složení SCP / biocharu po středněteplotní pyrolýze TP1, TP2 a TP3: procesní teplota a výtěžky

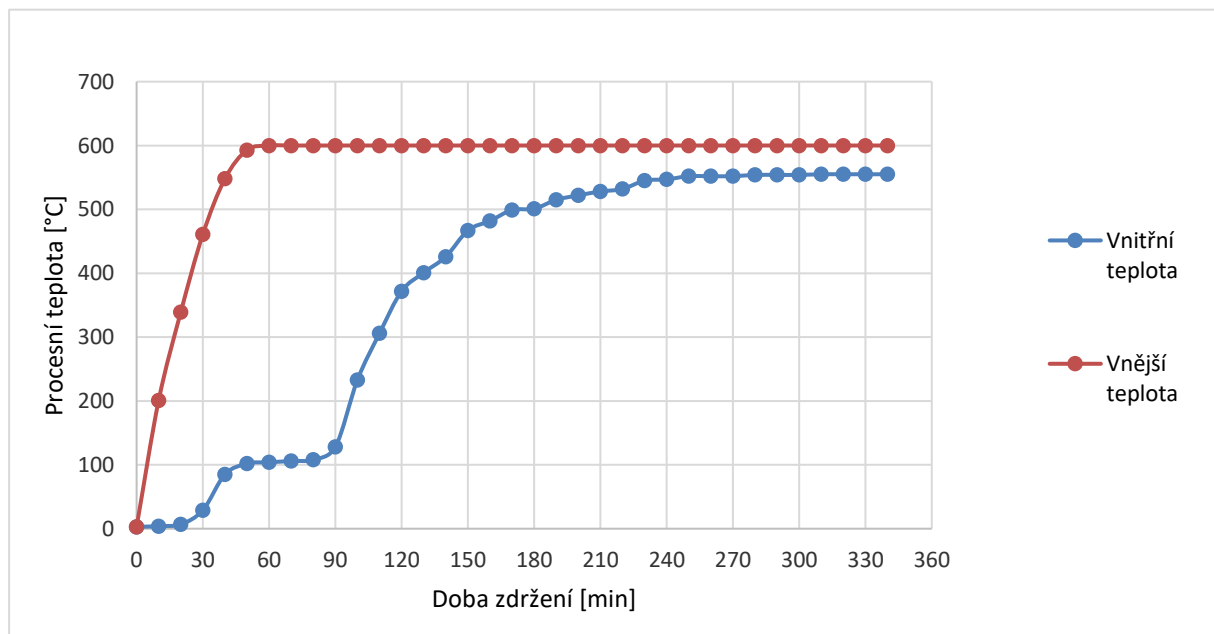
Popis vstupní suroviny	Poměr ČK:ADD (%)	Označení vzorku	Vlhkost (%)	Hmotnost vstupní suroviny (g)	Procesní čas (min.)	Procesní teplota (°C)	Výtěžky (%)		
							SCP / biochar	Pyrolýzní olej	Pyrolýzní plyn
Sušený ČK	100:0	ČK ČOV3	8,6	3 000	-	-	-	-	-
		SCP TP1			300	554	53,0	41	6,0
Sušený ČK	100:0	ČK ČOV2	9,3	1 000	-	-	-	-	-
		SCP TP1			250	573	55,0	30,5	14,5
Sušený ČK	100:0	ČK ČOV4	6,3	3 000	-	-	-	-	-
		SCP TP1			370	569	50,3	37	12,7
Sušený ČK + Gastro odpad	50:50	FS ČOV5	n	3 000	-	-	-	-	-
		SCP TP1			340	555	43,0	38,3	18,7
	100:0	ČK ČOV5	13,3		-	-	-	-	-

Sušený ČK		SCP TP2		kontinuální provoz	-	500-650	49,5	n	50,5
Sušený ČK	100:0	ČK ČOV6 SCP TP3	8,1	kontinuální provoz	-	- 550	- 40	- n	- n

Poznámky: ČK-čistírenský kal, FS-feedstock, SCP-pevný uhlíkatý produkt, ADD-aditivo, - neměřeno

Sumarizační tabulka Tab. 13 uvádí přehled provedených testů středněteplotní termické pyrolýzy ČK na jednotce TP1 umístěné na AdMaS VUT v Brně, a na dvou průmyslových jednotkách TP2 a TP3. Uvedené informace v této tabulce jsou převzaty z několika výzkumných zpráv vypracovaných AdMaS VUT v Brně (Hlavínek et al., 2021) (Hlavínek et al., 2021) (Hlavínek et al., 2022). Celkově se jedná o zajištěné vzorky ČK z 5 komunálních ČOV, kdy pouze jeden vzorek byl v poměru 50:50 smíchan s gastro odpadem.

Procesní čas u jednotky TP1 se pohyboval v intervalu 250 až 370 minut, v podstatě do doby, než přestal ze systému unikat pyrolýzní plyn, který se po dobu pyrolýzního procesu spaloval na fléře. S ukončením hoření pyrolýzního plynu byl zastaven proces pyrolýzy, který dosahoval u testovaných vzorků procesní teploty 554 až 573 °C, průběh vnější teploty ohřevu reaktoru byl lineárně stoupající po dobu cca 45 minut až na teplotu 600 °C. Průběh procesní teploty středněteplotní pyrolýzy má pozvolnější průběh, jak je možné vidět na grafickém znázornění na Obr. 18. Procesní teplota a doba zdržení u průmyslových jednotek TP2 a TP3 je navázána na samotný kontinuální proces pyrolýzy, který hlídá podávací kapacitu vstupní suroviny, tak automaticky na základě spalín reguluje pyrolýzní teplotu, která je v intervalu 500-650 °C u pyrolýzní jednotky TP2 a cca 550 °C u pyrolýzní jednotky TP3.



Obr. 18 Průběh procesní teploty středněteplotní pyrolýzy TP1 k době zdržení, vzorek ČK: sušený gastro odpad (70:30) (Hlavínek et al., 2021)

Výtěžky středněteplotní pyrolýzní jednotky TP1 se u vstupní suroviny tvořené pouze sušeným ČK pohybovaly pro SCP / biochar v relativně úzkém intervalu hodnot 50,3-55,0 %, kdežto výtěžky pyrolýzního oleje, respektive pyrolýzního plynu měly interval

hodnot širší tj. 30,5-41,0 % pro pyrolýzní olej, respektive 6,0-18,7 % pro pyrolýzní plyn. V případě přidání gastro odpadu v množství 50 % došlo k výraznému navýšení organického materiálu a z hlediska pyrolýzního procesu došlo k navýšení zejména C_{org} , což mělo za následek hodnotu výtěžku SCP / biocharu pouze 43,0 %, ale výrazně stoupla produkce pyrolýzního oleje a pyrolýzního plynu oproti vzorku tvořeného pouze 100 % sušeným ČK. Výtěžek SCP / biocharu u průmyslových jednotek TP2 a TP3 je navázán na samotný kontinuální proces, který hlídá podávací kapacitu vstupní suroviny, a je cca 40 %.



Obr. 19 Sušený ČK nudlovitého tvaru z komunální ČOV6 před procesem pyrolýzy (vlevo), SCP / biochar po středněteplotní pyrolýze průmyslovou jednotkou TP3 (vpravo) (Hlavínek et al., 2022)

4.3.3 Termogravimetrická analýza

V rámci výzkumu na AdMaS VUT v Brně (Hlavínek et al., 2022) středněteplotní pyrolýzy ČK byl vzorek SCP / biocharu z ČOV6 zpracovaný průmyslovou středněteplotní pyrolýzou TP3 podle předpisu EBC ("EBC", 2022) analyzován metodou Termogravimetrie (TG) TA Instruments Q550 v Al_2O_3 pánvičkách, rychlost ohřevu byla $10\text{ }^{\circ}C \cdot \text{min}^{-1}$, stanovení probíhalo při laboratorní teplotě do $950\text{ }^{\circ}C$ a to za dvou podmínek i) v inertní atmosféře ($90\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) a ii) v oxidační atmosféře vzduchu ($90\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$). Získaná data z metody TG SCP / biocharu jsou uvedena v Tab. 14 a v grafech obrázků Obr. 20 a Obr. 21.

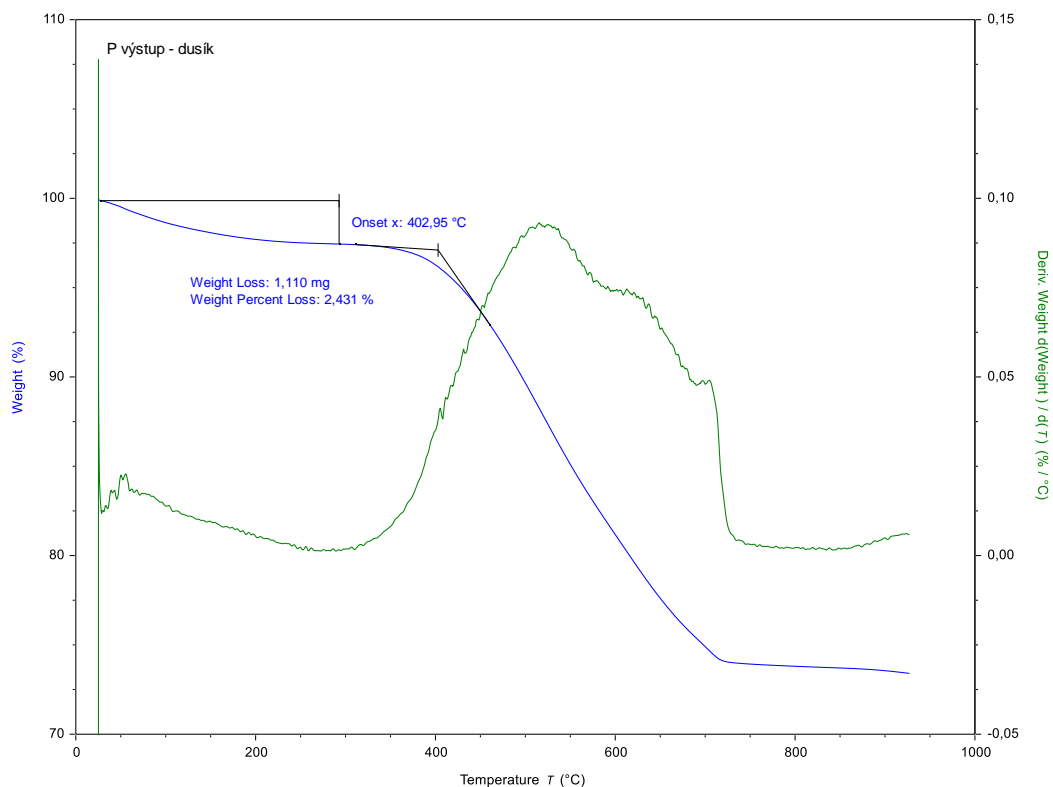
Předpis EBC ("EBC", 2022) TG analýzu popisuje následovně: **Těkavé organické sloučeniny (VOC) se stanoví termogravimetrickou analýzou (TGA).** Během procesu pyrolýzy se tvoří aromatické C-uhličitany a množství různých těkavých organických sloučenin. Tyto tvoří velkou část pyrolýzního plynu, který částečně kondenzuje na površích a pórech biocharu. Tyto kondenzované sloučeniny pyrolýzního plynu jsou podstatnými složkami materiálů biocharu, jsou nezbytné pro určité funkce biocharu, a proto jsou nezbytné pro jeho charakterizaci. Kvantitativní stanovení VOC však nelze provést za přiměřené náklady. Pro nezávislý odhad skutečné teploty pyrolýzy, která se může z různých důvodů lišit od teploty naměřené v reaktoru, je úbytek hmotnosti těkavých sloučenin biocharu stanoven postupným zvyšováním teploty v nepřítomnosti vzduchu pomocí TGA. Diagram TGA tak může být

použit pro stanovení jak absolutního obsahu VOC, tak maximální teploty, které byl biochar vystaven během pyrolýzy. Celkový obsah VOC a jeho teplotně závislé odplynění jsou považovány za kritérium pro hodnocení procesu pyrolýzy. Z tohoto důvodu se považuje za dostatečné, že TGA musí být provedena pouze v prvním kontrolním roce provozu pyrolýzní jednotky.

V zásadě TGA má nahradit drahé stanovení VOC, které odchází pyrolýzním plynem, ale také ulpívají v pórech SCP / biocharu. **Z průběhu TGA by mělo být zřejmé: i) vyhodnocení absolutního obsahu VOC a ii) skutečná maximální teplota dosažená během pyrolýzy** (a tedy možná zajímavý nástroj vyhodnocení průběhu pyrolýzy, kde měření teploty přímo v reaktoru v zásadě není možné).

Tab. 14 Vybrané parametry TG analýzy SCP / biocharu po středněteplotní pyrolýze v jednotce TP3, měření v dusíku a ve vzduchu (Hlavínek et al., 2022)

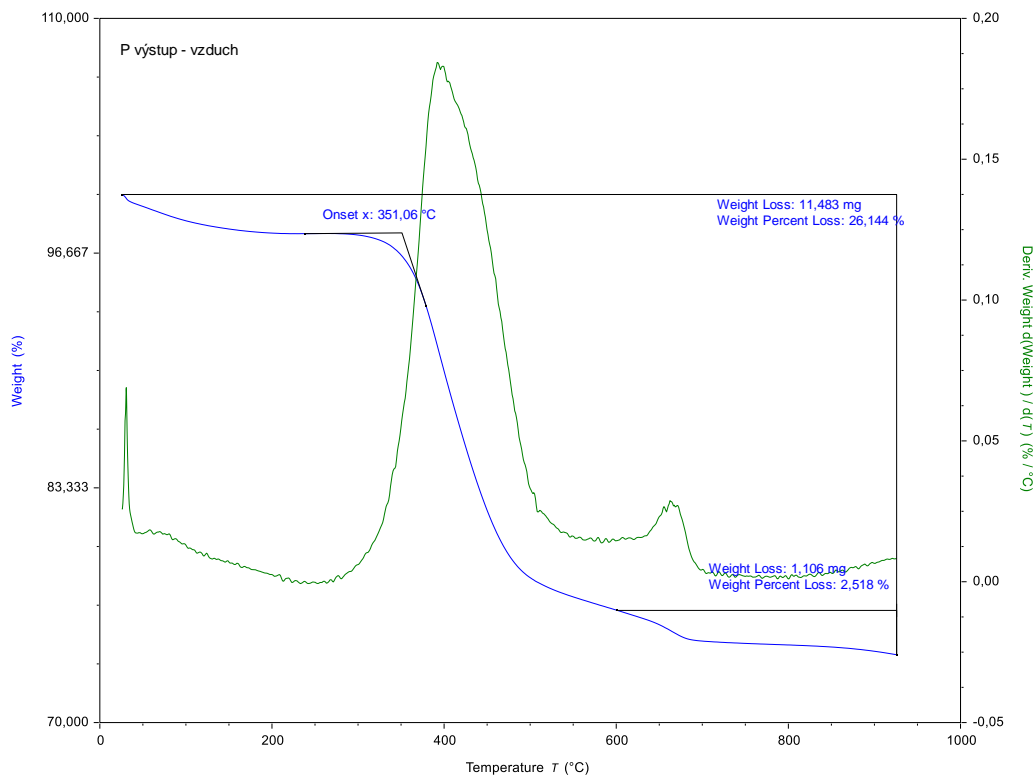
Parametr / hodnota	Měřeno v dusíku		Měřeno ve vzduchu		
	VOC (%)	Teplota degradace (°C)	Termo-oxidační stabilita (°C)	Uhličitany (%)	Nespalitelný zbytek
SCP / biochar	2,4	403	396	2,5	73,8



Obr. 20 Termo-oxidační křivka stability SCP / biocharu v dusíku

Dle TGA hodnoty pro VOC byly vyhodnoceny jako hmotnostní změna vzorku od laboratorní teploty do cca 250 °C. Jak je vidět na obrázku Obr. 20 při této teplotě je derivace hmotnosti s teplotou konstantní, tj. nemění se hmotnost.

Teplota degradace SCP / biocharu v N, by měla odpovídat teplotě středněteplotní pyrolýzy. Teplota byla získána extrapolací TG křivky (modrá čára) jak je zachyceno v grafu Obr. 20.



Obr. 21 Termo-oxidační křivka stability SCP / biocharu ve vzduchu

Termo-oxidační stabilita SCP / biocharu ve vzduchu byla získána podobně jako v dusíku, tj. extrapolací TG křivky, viz graf v Obr. 21.

Položka „uhličitaný“ uvedená v tabulce Tab. 14 odpovídá hmotnostnímu úbytku mezi teplotou 700-900 °C, která obvykle odpovídá rozkladu uhličitanů, které by mohly být přítomny nebo by mohly vzniknout termickými procesy při degradaci organické hmoty. Nespalitelný zbytek pak odpovídá popelu, tedy podílu, který nelze rozložit nebo spálit do teploty 950 °C.

4.4 ZHODNOCENÍ

Sušení ČK je nezbytným krokem vedoucím ke snížení nákladů na dopravu ČK do regionálních svozových center kalového hospodářství komunálních ČOV, respektive i samotný proces sušení je energeticky méně náročný než odstraňovat vodu v ČK prostřednictvím samotného procesu pyrolýzy. Mezi hlavní parametry sušení ČK patří sušící teplota, kdy příliš vysoké teploty vytváří výbušné prostředí, proto se preferuje nízkoteplotní sušení ČK v rozmezí teplot 70-90 °C. S ohledem na aplikovatelnost pro podmínky ČR jsou preferovány pásové a solární sušárny ČK.

Pro snížení podílu prachovité konzistence sušeného ČK, nebo pak smíchaného sušeného ČK s aditivou je možné zařadit jako další proces předpřípravy pro pyrolýzu proces peletizace sušeného ČK s možností přidání aditiv na bázi katalyzátoru nebo

organického aditiva pro zlepšení samotného procesu pyrolýzy a/nebo pro zlepšení vlastností výstupních produktů pyrolýzy. Katalyzátory (zeolit, drcený vápenec, GAC, biochar ze dřeva) se používají pro zlepšení vlastního procesu depolymerizace organické části vstupní suroviny při procesu pyrolýzy a/nebo pro imobilizaci / fixaci TK ve výstupním SCP / biocharu. Organické aditivo je přidáváno zejména pro zvýšení poměru organické části v ČK za účelem zvýšení C_{org} ve výstupním SCP / biocharu nebo pro zvýšení výtěžku pyrolýzního oleje. Peletizace vstupní suroviny se jeví jako nezbytná pro proces mikrovlnné pyrolýzy na rozdíl od středněteplotní termické pyrolýzy.

V rámci výzkumu mikrovlnné pyrolýzy ČK na AdMaS VUT v Brně jsme využívali dvě jednotky mikrovlnné pyrolýzy / torefakce MP1 a MP2 a v rámci výzkumu jsme se zaměřili na vliv aditiv ve vztahu k procesní teplotě a výtěžkům tří produktů pyrolýzy i) SCP / biochar, ii) pyrolýzní olej a iii) pyrolýzní plyn. V průběhu řešení výzkumu mikrovlnné pyrolýzy jsme se zaměřili i na proces středněteplotní pyrolýzy ČK, během kterého byly testovány sušené ČK na jednotce středněteplotní termické pyrolýzy TP1 na AdMaS VUT v Brně. Dále v rámci výzkumu středněteplotní pyrolýzy ČK v rámci dílčích výzkumných úkolů jsme vyhodnotili charakteristiky SCP z průmyslových středněteplotních pyrolýzních jednotek TP2 a TP3. Jako hlavní produkt pro materiálovou transformaci ČK je v habilitační práci prioritně hodnocen právě SCP / biochar, který je složen převážně z pevného C, popelovin s obsahem TK a nutrientů, zejména P a N.

V rámci dílčího výzkumného úkolu mikrovlnné pyrolýzy jsme testovali různá aditiva: katalyzátor (drcený vápenec jako náhrada za dražší zeolit) a organické aditivo (odpadní celulóza, plastový odpad, dřevěné piliny, dřevěný prach, seno a plevy) na základě kterého je možné konstatovat následující:

- procesní čas u testovaných vzorků byl 60 minut a procesní teplota se výrazně měnila ve vztahu k použitému aditivu, u vzorku bez přidaného aditiva byla maximální procesní teplota 129 °C, u ostatních vzorků s aditivem byla procesní teplota v intervalu 248-351 °C,
- relativně vysoké procesní teploty a vysokého výtěžku pyrolýzního oleje bylo dosaženo se vzorkem ČK s 2 % drceným vápencovým katalyzátorem. Přidání katalyzátoru podporuje proces mikrovlnné pyrolýzy včetně depolymerace organické hmoty v ČK a může být použit jako náhrada drahého zeolitového katalyzátoru,
- vzorky bez přísad (sušený ČK, tedy prekurzor) dosahovaly teploty nižší než 129 °C a průběh teploty v čase byl téměř lineární a mírně stoupající. Nebyl zajištěn úplný proces mikrovlnné pyrolýzy, došlo k sušení a ze vzorku se odpařila vázaná voda, což mělo v důsledku zajištění vyšší kalorické hodnoty ve výstupním SCP / biocharu,
- průměrný výtěžek SCP / biocharu byl cca 55 % a nejvyšší výtěžek byl dosažen u surového sušeného ČK při použití drceného vápence. Výtěžek SCP / biocharu klesá se zvyšujícím se poměrem organických aditiv, nejnižšího výtěžku SCP 47,2 % bylo dosaženo v rámci přidání aditiva plev v množství 30 %,

- relativně vysokého výtěžku 11,8 % pyrolýzního oleje bylo dosaženo u vzorku s 2 % drceným vápencem. Lze konstatovat, že i malá dávka katalyzátoru může výrazně ovlivnit proces mikrovlnné pyrolýzy a tím ovlivnit výtěžek pyrolýzního oleje,
- relativně vysokého výtěžku 28,6-31,3 % pyrolýzního plynu bylo dosaženo, když byl přidán 2 % drcený vápenec, ostatní výtěžky pyrolýzního plynu byly relativně vyrovnané, a to v rozmezí hodnot 29,1-43,3 %.

V rámci provedeného výzkumu středněteplotní pyrolýzy s konvenčním ohřevem prováděný na pyrolýzních jednotkách TP1, TP2 a TP3 mohu konstatovat následující:

- není potřeba nutně vytvářet vstupní peletizované suroviny, ale je možné použít vstupní surovinu ve tvaru kalové nudle nebo i prachu. Vliv katalyzátoru na proces depolymerizace organické části při středněteplotní pyrolýze nemá natolik významný vliv, jak je tomu právě u mikrovlnné pyrolýzy. Z těchto důvodů převážná část pokusů byla prováděna na vstupních surových sušených ČK původního tvaru a proces míchání a peletizace byl ve většině případů vynechán,
- procesní čas u jednotky TP1 se pohyboval v intervalu 250 až 370 minut, v podstatě do doby, než přestal ze systému unikat pyrolýzní plyn, který se o dobu pyrolýzního procesu spaloval na fléře. Procesní teploty se pohybovaly v rozmezí 554 až 573 °C, tedy vyšší, než tomu bylo u mikrovlnné pyrolýzy,
- procesní teplota a doba zdržení u průmyslových jednotek TP2 a TP3 je navázána na samotný kontinuální proces pyrolýzy, který hlídá podávací kapacitu vstupní suroviny, tak automaticky na základě spalin reguluje procesní teplotu pyrolýzy, která byla v intervalu 500-650 °C (TP2) a cca 550 °C (TP3),
- výtěžky z jednotky TP1 se u vstupní suroviny tvořené pouze sušeným ČK pohybovaly pro SCP / biochar v relativně úzkém intervalu hodnot 50,3-55,0 %, kdežto výtěžky pyrolýzního oleje, respektive pyrolýzního plynu měly interval hodnot širší tj. 30,5-41,0 % pro pyrolýzní olej, respektive 6,0-18,7 % pro pyrolýzní plyn. V případě přidání gastro odpadu v množství 50 % došlo k výraznému navýšení organického materiálu a z hlediska pyrolýzního procesu došlo k navýšení zejména C_{org} , což mělo za následek hodnotu výtěžku SCP / biocharu pouze 43,0 %, ale výrazně stoupla produkce pyrolýzního oleje a pyrolýzního plynu oproti vzorku tvořeného pouze 100 % sušeným ČK,
- výtěžek SCP / biocharu u průmyslových jednotek TP2 a TP3 je navázán na samotný kontinuální proces, který hlídá podávací kapacitu vstupní suroviny, a je cca 40 %.

Výtěžek SCP / biocharu je důležitým ukazatelem pro skladování a následnou přepravu do zemědělského i nezemědělského využití. Předchozí peletizační proces zlepšuje tvarovou stálost SCP / biocharu tak, aby bylo možné SCP / biochar snadněji skladovat a následně přepravovat a používat v zemědělství / BGI ve vztahu ke snížení množství malých nebezpečných poletujících prachových částic, jako je sušený ČK prachovité konzistence. Naopak nevýhodou peletizace ČK je relativně energeticky náročný proces samotné peletizace.

5 CHARAKTERISTIKA PEVNÉHO UHLÍKATÉHO PRODUKTU

Mezinárodní předpisy IBI a EBC ("IBI", 2015) ("EBC", 2022) definují biochar a současně popisují soubor standardizovaných metod pro analýzu biocharu. Tyto metody slouží jako vodítko pro analýzu fyzikálních a chemických vlastností biocharu, a přestože jsou metody v některých případech osvědčenými postupy, ale ne nutně dokonalé, ponechávají prostor pro značné inovace a vývoj metod. Jak je vidět v tabulce Tab. 6, parametry biocharu lze rozdělit do dvou hlavních skupin, jako je hodnocení toxických látek a hodnocení dalších parametrů. Charakteristiky biocharu podle předpisů jsou stanoveny pro tři hlavní účely: i) elementární složení, ii) agronomická hlediska a iii) potenciální environmentální rizika.

Elementární složení zahrnuje následující charakteristiky SCP / biocharu: celkový obsah C, C_{org}, poměr C:N pro potenciální imobilizaci N, poměr H:C pro aromaticitu, poměr O:C pro stabilitu, P a N, specifický povrch S_{BET}. Agronomické úvahy zahrnují: obsah minerálního popela, pH, CEC a EC. Mezi potenciální rizika ohrožení životního prostředí patří zejména: TK a organické polutanty.

V následujících podkapitolách jsou sumarizovány podstatné informace týkající se charakteristiky SCP / biocharu po pyrolýze ČK s postupným rozdělením z pohledu zhodnocení různých druhů pyrolýz dle různých autorů a následně je provedeno zhodnocení z pohledu výzkumu se zaměřením na mikrovlnnou a středněteplotní pyrolýzu ČK.

5.1 CHARAKTERISTIKA SCP / BIOCHARU PODLE RŮZNÝCH AUTORŮ

Údaje uvedené v tabulkách Tab. 9 až Tab. 11 poskytují obecné informace o procesu termochemické redukční pyrolýzy ČK, zatímco tabulky Tab. 15 až Tab. 17 poskytují související údaje o produktu pyrolýzy, tedy SCP / biocharu se zaměřením na výtěžky, pH, C, H, N a O. Tyto parametry jsou důležité pro použití SCP / biocharu zejména v zemědělství a vybrané parametry jsou vyžadovány pro certifikaci biocharu podle mezinárodních předpisů ("IBI", 2015) ("EBC", 2022). Tab. 15 popisuje vybrané charakteristiky SCP / biocharu po bleskové, rychlé pyrolýze a torefakci ČK. Autoři Piskorz a kol. (Piskorz et al., 1986) se zaměřili na bleskovou pyrolýzu při různých teplotách v rozmezí 350-700 °C za účelem charakteristiky výtěžků všech produktů a vybraných parametrů elementární analýzy (C, H, N a O).

Autoři Chen et al. (Chen et al., 2014) popsali vliv procesní teploty rychlé pyrolýzy prováděné při 500-900 °C na charakteristiky a adsorpční vlastnosti SCP / biocharu. Výtěžek SCP / biocharu se snižoval se zvyšující se teplotou pyrolýzy, zatímco obsah popela zůstal vysoký, což způsobovalo alkalickou reakci SCP / biocharu. Pórovitost se zvyšovala s rostoucí procesní teplotou, zatímco obsah povrchových funkčních skupin zůstal nízký. Navzdory poměrně vysokému obsahu TK v SCP / biocharu byla

toxicita výluhů nízká. Autoři zkoumali také výtěžky jednotlivých produktů pyrolýzy a další parametry jako S_{BET} , pH, C, H, N a O.

Autoři Atienza-Martínez et al. (Atienza-Martínez et al., 2015) se zaměřili na pyrolýzu surového ČK a pyrolýzou před-torefakcí ČK (dvoustupňový proces) při procesní teplotě 220-320 °C a stanovili obsah C, H, N a O ve vyrobeném SCP / biocharu. Výsledky ukázaly, že předúprava torefakcí ovlivňuje tvorbu pyrolýzní oleje, i když nezvyšuje homogenitu kapaliny. Kumulativní výtěžky pyrolýzního plynu a organických sloučenin z dvoustupňového procesu se neliší od výtěžků získaných z jedностupňové pyrolýzy.

Tab. 15 SCP / biochar po bleskové pyrolýze, rychlé pyrolýze a torefakci ČK dle různých autorů (Piskorz et al., 1986) (Chen et al., 2014) (Atienza-Martínez et al., 2015)

Pyrolýza	Autor a typ komunální ČOV	Vzorek (ČK, FS-vstupní surovina, BC-biochar a teplota)	Výtěžek SCP / biochar (%)	pH	C (%)	C _{org} (%)	H (%)	N (%)	O (%)
Blesková pyrolýza		ČK	-	-	-	-	-	-	-
		BC350	-	-	20,5	-	1,6	2,4	8,2
		BC400	-	-	15,4	-	1,1	1,6	6,6
	Piskorz et al. (1)	BC450	20,7	-	12	-	0,6	1,2	5,9
		BC500	20,2	-	12,6	-	0,6	1,2	3,9
		BC550	-	-	10,9	-	0,5	0,9	4
		BC650	11,1	-	10,3	-	0,3	0,7	0,7
	BC700	-	-	10	-	0,1	0,5	0	
Rychlá pyrolýza		ČK	-	-	-	-	-	-	-
		BC500	63,1	8,81	17,5	-	0,7	1,5	10,5
	Chen et al. (1)*	BC600	60,3	9,54	18,4	-	0,3	1,4	7,4
		BC700	58,7	11,11	16,9	-	0,2	1	6,9
		BC800	54,7	12,18	16,2	-	0	0,5	3,6
		BC900	53,3	12,15	15,9	-	0,1	0,5	2,4
Torefakce		ČK	-	-	29,5	-	4,7	5,3	20,2
			-	-	29,6	-	4,9	5	18,3
		BC220	-	-	29,3	-	4,7	5	19
			-	-	30,8	-	5	5,2	16,9
	Atienza-Martínez et al. (1)**		-	-	29,7	-	4	5,1	18,4
		BC270	-	-	28,1-30,1	-	4,5-4,7	4,8-5,2	16,3-19,2
			-	-	30,4	-	4,6	5,1	15,8
			-	-	29,94	-	4,5	5	15,2
		BC320	-	-	30,3	-	3,4	5,2	8,4
			-	-	28,9	-	3,3	4,7	7,8

Poznámky: (1) počet různých komunálních ČOV; - nedefinováno; FS je vstupní surovina smíchaná s přísadou; * autoři popisují proces pyrolýzy jako rychlou pyrolýzu, ale podle doby zdržení by měl být charakterizován jako pomalá pyrolýza; ** autoři popsali tuto pyrolýzu jako rychlý tarifikační proces sloužící jako předúprava pro pyrolýzu.

Tabulka Tab. 16 popisuje vybrané charakteristiky SCP / biocharu vyrobeného pomocí pomalé pyrolýzy. Autoři Zielińska et al. (Zielińska et al., 2015) hodnotili, jak počáteční vlastnosti ČK ovlivňují charakteristiky a složení SCP / biocharu po pyrolýze při procesní teplotě 500-700 °C. Se zvyšující se teplotou pyrolýzy se zvyšovaly parametry jako pH,

aromaticita, obsah popela, obsah makroživin a mikroživin. Naopak pokles byl pozorován u výtěžku SCP / biocharu, H, N a O, molárních poměrů a polarita SCP / biocharu. Směr změn v obsahu elementárního C a v S_{BET} byl závislý na typu ČK.

Lu et al. (Lu et al., 2013) se zaměřili na povrchové charakteristiky SCP / biocharu po pyrolýze při procesní teplotě 300-600 °C. Při porovnání různých teplot pyrolýzy, procesní teplota 400 °C má tendenci způsobovat rovnoměrnější distribuci povrchového náboje SCP / biocharu, protože oxidační proces během pyrolýzního procesu probíhal při této teplotě na vnějším povrchu než uvnitř. Procesní teplota pyrolýzy 300 °C vedla k nejvyššímu snížení detekovaných TK v SCP / biocharu.

Agrafioti et al. (Agrafioti et al., 2013) se zaměřili na pyrolýzu při procesní teplotě 300-500 °C, kdy tato teplota byla klíčovým faktorem ovlivňujícím výtěžnost SCP / biocharu, přičemž nejvyšší výtěžnost SCP / biocharu byla dosažena při procesní teplotě 300 °C. Specifický povrch S_{BET} se zvyšoval se zvyšující se procesní teplotou pyrolýzy a byl tím maximalizován až na hodnotu 90 m²·g⁻¹ při provedené impregnaci / úpravě biocharu K₂CO₃. Pyrolýza potlačila uvolňování TK v neimpregnovaném biocharu, což ukazuje, že použití SCP / biocharu jako PPL pro úpravu půdy nepředstavuje žádné významné environmentální riziko.

Autoři Agar et al. (Agar et al., 2018) připravili SCP / biochar pyrolýzou při procesní teplotě 600-700 °C po dobu 6,2-9,8 minut. Byl zkoumán potenciál pyrolýzy pro konverzi ČK, organických jemných částic ČK na pyrolýzní plyn a SCP / biochar. Vstupní surovina a SCP / biochar byly charakterizovány pomocí standardních laboratorních metod. Distribuce produktů (biochar / pyrolýzní olej / pyrolýzní plyn) z pyrolýzy ČK a kompostovaného ČK při 700 °C po dobu 9,8 min byla 45 / 26 / 29 %, respektive 53 / 14 / 33 %. Spalitelné frakce pyrolýzních plynů se pohybovaly v rozmezí 36-54 % u vstupní suroviny ČK s kalorickou hodnotou 11,8–19,1 MJ·m⁻³.

Autoři Hossain et al. (Hossain et al., 2011) zkoumali pyrolýzovaný vyhníly sušený ČK při procesní teplotě 300-600 °C a cílem jejich práce bylo prozkoumat vliv pyrolýzní teploty na produkci SCP / biocharu a zhodnotit vlastnosti požadované pro agronomické aplikace. SCP / biochar vyrobený při nízké procesní teplotě byl kyselého charakteru, zatímco při vysoké teplotě poskytoval alkalickou reakci. Bylo zjištěno, že koncentrace N klesá, zatímco mikroživiny se zvyšují s rostoucí procesní teplotou. Koncentrace stopových kovů přítomných v ČK se měnily s teplotou a bylo zjištěno, že jsou primárně obsaženy v SCP / biocharu.

Roberts et al. (Roberts et al., 2017) se zaměřili na pyrolýzu při procesní teplotě 300-750 °C, která zlepšuje regeneraci a opětovné použití P a podle autorů snižuje vyluhování TK z SCP / biocharu. Pyrolýza se jeví jako účinná strategie pro nakládání s ČK, která může současně snížit vyluhování TK a může zvýšit efektivitu recyklace P pro opětovné použití.

Autoři Méndez et al. (Méndez et al., 2013) se zaměřili na fyzikálně-chemické a agronomické vlastnosti SCP / biocharu z ČK pyrolýzovaného při procesní teplotě 400-600 °C. Specifický povrch S_{BET} , pH, pórovitost a celková koncentrace Cu, Ni, Zn,

Cd a Pb se zvyšovala s rostoucí procesní teplotou pyrolýzy, zatímco elektrická vodivost (EC) a kationtová výměnná kapacita (CEC) klesala.

Tab. 16 SCP / biochar po pomalé pyrolýze ČK dle různých autorů (Zielińska et al., 2015) (Lu et al., 2013) (Agrafioti et al., 2013) (Agar et al., 2018) (Hossain et al., 2011) (Roberts et al., 2017) (Méndez et al., 2013)

Pyrolýza	Autor a typ komunální ČOV	Vzorek (ČK, FS-vstupní surovina, BC-biochar a teplota)	Výtěžek SCP / biochar (%)	pH	C (%)	C _{org} (%)	H (%)	N (%)	O (%)	
Pomalá pyrolýza	Zielińska et al. (4)	ČK	-	7,0-7,4	21,6-26,2	-	3,8-5,1	3,5-5,7	4,4-14,8	
		BC500	45,1-54,5	7,1-7,3	18,9-26,6	-	0,7-1,1	2,7-4,0	4,1-4,9	
		BC600	43,2-51,3	8,1-11,5	18,4-27,7	-	0,4-0,8	2,2-3,8	1,2-4,0	
		BC700	40,2-49,5	12,2-13,1	18,1-27,8	-	0,2-0,6	1,9-2,9	0,3-3,3	
	Lu et al. (3)	ČK	-	-	23,8-33,2	6,0-8,4	4,4-4,9	4,0-5,6	-	
		BC300	10,0-15,0	7,2-7,5	21,7-31,5	7,7-11,2	2,8-3,3	3,4-5,4	-	
		BC400	8,0-14,0	7,1-7,5	16,4-27,5	5,5-9,8	1,7-2,0	2,8-4,4	-	
		BC500	8,0-13,0	7,6-7,7	15,4-26,7	5,8-9,0	1,6-1,9	2,3-3,7	-	
	Agrafioti et al. (1)	ČK	-	47,7-62,9	5,9	37,9	-	5,5	6,2	-
		BC300	47,2-65,7	32,9-64,2	-	16,7-39,7	-	2,2-4,1	2,3-7,1	-
		BC400	28,5-48,9	25,5-45,6	2,3-11,6	-	-	-	-	-
		BC500	27,5-41,0	27,2-39,3	-	6,0-14,4	-	0,4-1,4	0,3-2,1	-
	Agar et al (1)	ČK	-	48	-	37,3	-	5,5	5,7	17,9
		BC600	15,0-53,0	-	28,7	-	0,1	1,9	0	
		BC700	-	-	-	-	-	-	-	
		ČK	-	4,42	32,3	-	4,47	3,27	18,36	
	Hossain et al. (1)	BC300	72,3	5,32	25,6	-	2,55	3,32	8,33	
		BC400	63,7	4,87	20,2	-	1,28	2,4	4,61	
		BC500	57,9	7,27	20,3	-	0,88	2,13	0,65	
		BC600	52,4	12	20,4	-	0,51	1,2	0	
	Roberts et al. (2)	ČK-1	-	67,5	-	23,3	-	4,5	4,3	-
		BC300-1	67,5	24,5	-	2,9	4	-		
		BC450-1	52,5	19,6	-	1,6	3	-		
		BC600-1	50,2	19,8	-	1	2,7	-		
BC750-1		48,1	19,4	-	0,5	2	-			
ČK-2		-	28	-	5,1	4,8	-			
BC300-2		70,1	32,8	-	3,6	5,4	-			
BC450-2		49,1	25,4	-	1,7	3,7	-			
Méndez et al. (1)	BC600-2	45,5	24,7	-	1	3,1	-			
	BC750-2	44,4	24,9	-	0,6	2,4	-			
	ČK	-	5,9	-	-	-	-	-		
	FS	-	6,3	-	-	-	-	-		
	BC400	78,8	7,8	-	-	-	-	-		
	BC600	73,6	8,7	-	-	-	-	-		

Poznámky: (1) počet různých komunálních ČOV; - nedefinováno; FS je vstupní surovina smíchaná s přísadou

Pomalá MAP ČK ve vztahu k SCP / biocharu je popsána v tabulce Tab. 17. Autoři Antunes et al. (Antunes et al., 2017) zkoumali vliv procesní teploty 300-800 °C na chemické a fyzikální vlastnosti SCP / biocharu získaného z ČK prostřednictvím pomalé MAP. Ukázalo se, že procesní teplota ovlivňuje specifický povrch S_{BET} , obsah popela a obsah těkavých látek, ale neovlivňuje významně pH a chemické složení výsledného SCP / biocharu, zatímco výtěžek SCP / biocharu klesal s rostoucí teplotou pyrolýzy.

V rámci výzkumu mikrovlnné pyrolýzy na AdMaS VUT v Brně (Ševčík et al., 2018) jsme se zaměřili na parametry: obsah sušiny, podíl organických a minerálních složek jednotlivých materiálů, hmotnost a objemová hmotnost výstupních složek v závislosti na průběhu mikrovlnné depolymerizace a přípravě vstupních směsí. Chemické analýzy byly zaměřeny především na obsah TK v SCP / biocharu. Podobné výsledky dílčího výzkumu mikrovlnné pyrolýzy jsou dostupné v samostatné publikaci (Racek et al., 2019).

Tab. 17 SCP / biochar po pomalé MAP ČK dle různých autorů (Antunes et al., 2017) (Ševčík et al., 2018)

Pyrolýza	Autor a typ komunální ČOV	Vzorek (ČK, FS-vstupní surovina, BC-biochar a teplota)	Výtěžek SCP / biochar (%)	pH	C (%)	C _{org} (%)	H (%)	N (%)	O (%)	
Pomalá MAP	Antunes et al. (1)	ČK	-	6,1	19,9	-	3,5	2,2	17,8	
		BC300	0,91	6,4	-	-	-	-	-	
		BC400	0,9	6,4	-	-	-	-	-	
		BC500	0,88	6,3	-	-	-	-	-	
		BC600	0,85	6,4	-	-	-	-	-	
		BC700	0,82	6,5	-	-	-	-	-	
		BC800	0,77	6,6	-	-	-	-	-	
	Ševčík et al. (1)	ČK	-	-	-	-	-	-	-	-
		BC-ČK	61	27,4	-	-	-	-	-	-
		BC-ZSM	56,8-61,6	23,1-29,3	-	-	-	-	-	-
		BC-ZSM+seno	62,1	33,6	-	-	-	-	-	-
		BC-ZSM+lignin	59,6	-	-	-	-	-	-	-
		BC-ZSM+dřevěný prach	58,5	-	-	-	-	-	-	-
		BC-BL	53,5-56,7	27,1-27,2	-	-	-	-	-	-
BC-BL+seno	63,4	39,4	-	-	-	-	-	-		

Poznámky: (1) počet různých komunálních ČOV; - nedefinováno; FS je vstupní surovina smíchaná s přísadou; ZSM je zeolitový katalyzátor; BL200 je zeolitový katalyzátor.

Tab. 18 popisuje vybrané, zejména agronomické parametry: poměr SCP/biochar:C:N, poměr H:C, poměr H:C_{org}, poměru O:C, obsah P, S_{BET} a obsah minerálního popela podle několika autorů (Piskorz et al., 1986) (Chen et al., 2014) (Atienza-Martínez et al., 2015) (Zielińska et al., 2015) (Lu et al., 2013) (Agrafioti et al., 2013) (Méndez et al., 2013) (Antunes et al., 2017).

Tab. 18 Vybrané doplňkové parametry SCP / biocharu po pyrolýze ČK dle různých autorů (Piskorz et al., 1986) (Chen et al., 2014) (Atienza-Martínez et al., 2015) (Zielińska et al., 2015) (Lu et al., 2013) (Agrafioti et al., 2013) (Méndez et al., 2013) (Antunes et al., 2017)

Pyrolýza	Autor a typ komunální ČOV	Vzorek (ČK, FS-vstupní surovina, BC-biochar a teplota)	Procesní čas	Poměr C:N	Poměr H:C	Poměr H:C _{org}	Poměr O:C	P (g·kg ⁻¹)	Specifický povrch S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	Obsah minerální složky popele (%)	
Blesková pyrolýza	Piskorz et al. (1)	ČK			-					-	
		BC350			0,93					67,36	
		BC400			0,88					75,38	
		BC450	0,55 s	-	0,62	-	-	-	-	80,27	
		BC500			0,52					81,74	
		BC550			0,56					83,67	
		BC650			0,35					88,09	
Rychlá pyrolýza	Chen et al. (1)*	ČK			-					-	
		BC500			0,48		0,45	18,19	25,4	74,21	
		BC600	20 min	-	0,22		0,3	18,76	20,3	77,9	
		BC700			0,15		0,3	20,35	32,2	81,53	
		BC800			0,03		0,17	19,35	48,5	83,93	
		BC900			0,09		0,11	20,24	67,6	88,07	
Torefakce	Atienza-Martínez et al. (1)**	ČK	-		1,59		0,37			39,04	
			3,6 min		1,67		0,31			41,2	
		BC220	6,1 min		1,7		0,38			40,9	
			10,2 min		1,76		0,33			41,1	
			3,6 min		1,36		0,35			41,8	
		BC270	6,1 min	-	1,65-1,76		0,36-0,40			41,7-42,9	
			10,2 min		1,66		0,32			43,1	
			3,6 min		1,66		0,32			44,2	
		BC320	6,1 min		1,29		0,16			53	
	10,2 min		1,19		0,12			54,7			
Pomalá pyrolýza	Zielinska et al. (4)	ČK	-		1,99-2,35		0,13-0,52		1,0-3,9	55,83-61,32	
		BC500			0,36-0,49		0,12-0,17		16,3-35,7	64,10-73,56	
		BC600	5 h		0,22-0,36		0,05-0,13		9,0-24,0	63,86-77,77	
		BC700			0,16-0,31		0,01-0,12		9,2-54,1	67,98-79,08	
		ČK	-			0,58-0,73		20,1-28,4		-	
Pomalá pyrolýza	Lu et al. (3)	BC300			0,29-0,36		29,5-42,6	4,0-6,7		-	
		BC400	2 h	-	0,20-0,31		29,2-58,8	8,7-17,7		-	
		BC500			0,21-0,28		34,1-59,5	10,2-26,5		-	
		BC600			0,20-0,26		35,5-57,6	6,3-18,2		-	
Pomalá pyrolýza	Agrafioti et al. (1)	ČK	-							-	
		BC300	30 min	-					0,5-18,0	-	
		BC500	30 min						4,0-90,0	-	
Pomalá pyrolýza	Méndez et al. (1)	ČK								-	
		FS	2 h	-					6,8	-	
		BC400							33,4	-	
Pomalá MAP	Antunes et al. (1)	ČK							16,6	55,5	
		BC300							50,1	55,8	
		BC400	10 min	-						51,6	57,2
		BC500							51,9	58,3	
		BC600							51,4	59,1	

BC700	60,9	62,4
BC800	64,7	63,3

Poznámky: (1) počet různých komunálních ČOV; - nedefinováno; FS je vstupní surovina smíchaná s přísadou; * autoři popisují proces pyrolýzy jako rychlou pyrolýzu, ale podle doby zdržení by měl být charakterizován jako pomalá pyrolýza; ** autoři popsali tuto pyrolýzu jako rychlý tarifikační proces sloužící jako předúprava pro pyrolýzu.

5.2 CHARAKTERISTIKA SCP / BIOCHARU PO MIKROVLNNÉ A STŘEDNĚPLOTNÍ PYROLÝZE ČISTÍRENSKÉHO KALU

Výzkum procesu mikrovlnné pyrolýzy se zaměřením na předpřípravu vstupní suroviny, procesní parametry pyrolýzy a výtěžky byl popsán již v předchozí kapitole 4, kde v rámci výzkumu jsme se zaměřili na **kvalitativní parametry, tedy zaměřili jsme se na charakteristiku výstupního SCP / biocharu**. Konkrétně se v první části jedná o tabulkové zpracování přehledu parametrů týkajících se složení vybraných nutrientů (P, Mg, K, Ca) v Tab. 19. V této tabulce je uvedeno celkové složení provedené v **kyselinovém výluhu** (celkový obsah), tedy provedené **extrakcí v Aqua Regia (kyselinový výluh provedený v lučavce královské)**, pro vzorky sušeného ČK získaného ze dvou komunálních ČOV, které byly míchány a peletizovány s aditivu: katalyzátor v podobě zeolitu a organické aditivo v podobě dřevěných pilin. Současně byly připraveny také vzorky vstupní suroviny obsahující jak katalyzátor, tak také organické aditivo (75 % ČK + 20 % pilin + 5 % zeolitu, respektive 50 % ČK + 45 % pilin + 5 % zeolitu).

Tab. 19 Složení vstupní suroviny a složení SCP / biocharu po mikrovlnné pyrolýze: celkový obsah vybraných nutrientů P, Mg, K, Ca – kyselinový výluh

Zdroj ČK	Popis vstupní suroviny	Poměr ČK:ADD (%)	Nutrienty (mg·kg ⁻¹ sušinu vzorku) - kyselinový výluh				Celkem nutrienty - kyselinový výluh
			P	Mg	K	Ca	
ČOV1	sušený ČK = prekurzor	100:0	44 627	9 094	5 958	4 419	64 098
	SCP z 100 % ČK	100:0	69 216	5 343	4 527	3 171	82 256
	SCP z 95 % ČK + 5 % zeolit	95:5	65 793	6 221	4 023	3 751	79 789
	SCP z 75 % ČK + 25 % piliny	75:25	54 208	5 451	3 573	3 216	66 448
	SCP z 50 % ČK + 50 % piliny	50:50	35 853	3 835	3 025	3 135	45 849
	SCP z 75 % ČK + 20 % piliny + 5 % zeolit	75:20:5	60 378	6 264	4 439	4 200	75 281
	SCP z 50 % ČK + 45 % piliny + 5 % zeolit	50:45:5	55 345	6 321	4 300	5 375	71 340
ČOV2	sušený ČK = prekurzor	100:0	19 219	4 049	2 936	1 745	27 949
	SCP z 100 % ČK	100:0	55 127	2 944	3 961	2 449	64 481
	SCP z 95 % ČK + 5 % zeolit	95:5	51 796	8 687	2 896	1 945	65 324
	SCP z 75 % ČK + 25 % piliny	75:25	39 072	4 043	3 146	3 392	49 654
	SCP z 50 % ČK + 50 % piliny	50:50	30 330	3 120	2 818	1 961	38 230
	SCP z 75 % ČK + 20 % piliny + 5 % zeolit	75:20:5	49 307	4 330	3 190	2 304	59 130
	SCP z 50 % ČK + 45 % piliny + 5 % zeolit	50:45:5	33 715	3 990	3 052	2 777	43 533

Poznámky: ČK-čistírenský kal, FS-feedstock, SCP-pevný uhlíkatý produkt, ADD-aditivo, - neměřeno

Navazující Tab. 20 reprezentuje stejné vstupní vzorky se zaměřením na obsah vybraných nutrientů (P, Mg, K, Ca) ve vodném výluhu, které reprezentují dostupnost nutrientů v prostředí s neutrálním pH, jedná se v podstatě o nutrienty dostupné v neutrálním pH prostředí pro rostliny.

Tab. 20 Složení vstupní suroviny a složení SCP / biocharu po mikrovlnné pyrolýze: obsah vybraných nutrientů P, Mg, K, Ca – vodný výluh

Zdroj ČK	Popis vstupní suroviny	Poměr ČK:ADD (%)	Nutrienty (mg·kg ⁻¹ sušinu vzorku) - vodný výluh				Celkem nutrienty - vodný výluh
			P	Mg	K	Ca	
ČOV1	sušený ČK = prekurzor	100:0	332,2	357,2	635,0	844,0	2 168
	SCP z 100 % ČK	100:0	69,3	325,4	705,8	823,8	1 924
	SCP z 95 % ČK + 5 % zeolit	95:5	36,2	244,3	170,0	527,7	978
	SCP z 75 % ČK + 25 % piliny	75:25	96,5	358,1	663,0	1 000,0	2 118
	SCP z 50 % ČK + 50 % piliny	50:50	90,8	256,1	641,3	631,3	1 620
	SCP z 75 % ČK + 20 % piliny + 5 % zeolit	75:20:5	10,4	124,4	89,0	321,3	545
	SCP z 50 % ČK + 45 % piliny + 5 % zeolit	50:45:5	641,0	54,3	50,0	156,7	902
ČOV2	sušený ČK = prekurzor	100:0	338,0	316,8	526,0	698,3	1 879
	SCP z 100 % ČK	100:0	86,2	567,3	891,3	982,4	2 527
	SCP z 95 % ČK + 5 % zeolit	95:5	37,3	307,9	304,3	353,8	1 003
	SCP z 75 % ČK + 25 % piliny	75:25	58,8	295,0	573,0	873,3	1 800
	SCP z 50 % ČK + 50 % piliny	50:50	94,9	239,4	424,3	657,7	1 416
	SCP z 75 % ČK + 20 % piliny + 5 % zeolit	75:20:5	19,5	210,8	120,0	147,1	497
	SCP z 50 % ČK + 45 % piliny + 5 % zeolit	50:45:5	41,8	157,0	190,0	246,7	635

Poznámky: (1) počet různých komunálních ČOV; - nedefinováno; FS je vstupní surovina smíchaná s přísadou; ZSM je zeolitový katalyzátor; BL200 je zeolitový katalyzátor.

V navazující Tab. 21 jsou zobrazeny další parametry C_{org} , S_{BET} , pH a EC, které souvisí zcela s kvalitativním hodnocením výstupního SCP / biocharu, v tomto případě zejména z agronomického a pedologického hlediska.

Tab. 21 Složení vstupní suroviny a složení SCP / biocharu po mikrovlnné pyrolýze: C_{org} , S_{BET} , pH a EC

Zdroj ČK	Popis vstupní suroviny	Poměr ČK:ADD (%)	Další parametry			
			C_{org} (%)	S_{BET} (m ² ·g ⁻¹)	pH (-)	EC (μS·cm ⁻¹)
ČOV1	sušený ČK = prekurzor	100:0	30,8	-	7,5	2 100
	SCP z 100 % ČK	100:0	33,7	9,3	n	n
	SCP z 95 % ČK + 5 % zeolit	95:5	26,2	5,2	6,6	1 037
	SCP z 75 % ČK + 25 % piliny	75:25	37,6	2,2	6,7	1 029
	SCP z 50 % ČK + 50 % piliny	50:50	48,4	1,5	6,7	713
	SCP z 75 % ČK + 20 % piliny + 5 % zeolit	75:20:5	34,7	3,8	7,4	481
	SCP z 50 % ČK + 45 % piliny + 5 % zeolit	50:45:5	43,4	4,2	8,0	489

5. Charakteristika pevného uhlíkatého produktu

ČOV2	sušený ČK = prekurzor	100:0	33,2	-	7,2	2 070
	SCP z 100 % ČK	100:0	33,0	6,8	n	n
	SCP z 95 % ČK + 5 % zeolit	95:5	27,5	10,4	6,8	963
	SCP z 75 % ČK + 25 % piliny	75:25	40,4	3,5	6,4	1 054
	SCP z 50 % ČK + 50 % piliny	50:50	47,5	3,0	6,5	956
	SCP z 75 % ČK + 20 % piliny + 5 % zeolit	75:20:5	34,9	4,3	n	n
	SCP z 50 % ČK + 45 % piliny + 5 % zeolit	50:45:5	43,1	5,1	6,8	714

Poznámky: (1) počet různých komunálních ČOV; - nedefinováno; FS je vstupní surovina smíchaná s přísadou; ZSM je zeolitový katalyzátor; BL200 je zeolitový katalyzátor.

Výzkum procesu středněteplotní termické pyrolýzy se zaměřením na procesní parametry pyrolýzy a výtěžky byl popsán v předchozích kapitole 4, nyní obdobně jako mikrovlnné pyrolýzy i zde jsme se v rámci výzkumu zaměřili na **kvalitativní parametry, tedy charakteristiku výstupního SCP / biocharu**. Konkrétně se jedná o tabulkové zpracování přehledu složení vybraných nutrientů (P, Mg, K, Ca) v tabulce Tab. 22, jedná se o celkové složení provedené v kyselinovém výluhu (celkový obsah), tedy extrakcí v *Aqua Regia*, pro vzorky sušeného ČK získaného ze šesti komunálních ČOV z toho jeden vzorek ČK byl v poměru 50:50 smíchan se sušeným gastro odpadem.

Tab. 22 Složení vstupní suroviny a složení SCP / biocharu po středněteplotní pyrolýze: celkový obsah vybraných nutrientů P, Mg, K, Ca – kyselinový výluh

Popis vstupní suroviny	Poměr ČK:ADD (%)	Označení vzorku	Nutrienty (mg·kg ⁻¹ sušinu vzorku) - kyselinový výluh				Celkem nutrienty - kyselinový výluh
			P	Mg	K	Ca	
Sušený ČK	100:0	ČK ČOV3	3 419	3 033	4 448	1 528	12 428
		SCP TP1	6 773	5 352	6 096	3 006	21 226
Sušený ČK	100:0	ČK ČOV2	19 219	4 049	2 936	1 745	27 949
		SCP TP1	66 236	6 161	5 193	2 764	80 354
Sušený ČK	100:0	ČK ČOV4	27 776	2 641	1 908	2 379	34 703
		SCP TP1	44 080	4 752	3 201	4 581	56 614
Sušený ČK + Gastro odpad	50:50	FS ČOV5	15 526	2 280	3 561	2 492	23 859
		SCP TP1	29 559	5 275	12 089	3 788	50 710
Sušený ČK	100:0	ČK ČOV5	14 781	5 385	3 423	2 539	26 128
		SCP TP2	43 053	9 180	5 106	3 533	60 872
Sušený ČK	100:0	ČK ČOV6	19 100	4 710	2 330	35 400	61 540
		SCP TP3	30 300	8 580	5 480	62 600	106 960

Poznámky: ČK-čistírenský kal, FS-feedstock, SCP-pevný uhlíkatý produkt, ADD-aditivo, - neměřeno

Navazující Tab. 20 reprezentuje stejné vstupní vzorky se zaměřením na obsah vybraných nutrientů (P, Mg, K, Ca) ve vodném výluhu, které reprezentují dostupnost nutrientů ve prostředí s neutrálním pH.

Tab. 23 Složení vstupní suroviny a složení SCP / biocharu po středněteplotní pyrolýze: obsah vybraných nutrientů P, Mg, K, Ca – vodný výluh

Popis vstupní suroviny	Poměr ČK:ADD (%)	Označení vzorku	Nutrienty (mg·kg ⁻¹ sušinu vzorku) - vodný výluh				Celkem nutrienty - vodný výluh
			P	Mg	K	Ca	
Sušený ČK	100:0	ČK ČOV3	964,4	375,3	530,0	430,0	2 300
		SCP TP1	30,8	42,7	70,0	420,0	564
Sušený ČK	100:0	ČK ČOV2	338,0	316,8	526,0	698,3	1 879
		SCP TP1	67,4	158,1	1 090,7	428,7	1 745
Sušený ČK	100:0	ČK ČOV4	308,7	455,4	380,0	1 306,7	2 451
		SCP TP1	1,6	65,7	159,0	2 258,7	2 485
Sušený ČK + Gastro odpad	50:50	FS ČOV5	1 067,2	382,7	2 429,3	362,3	4 242
		SCP TP1	30,6	146,2	4 762,7	799,0	5 738
Sušený ČK	100:0	ČK ČOV5	227,8	177,5	312,0	348,7	1 066
		SCP TP2	8,2	195,2	70,0	286,7	560

Poznámky: (1) počet různých komunálních ČOV; - nedefinováno; FS je vstupní surovina smíchaná s přísadou; ZSM je zeolitový katalyzátor; BL200 je zeolitový katalyzátor.

V navazující Tab. 21 jsou zobrazeny další parametry C_{org} , S_{BET} , pH a EC, které souvisí zcela s kvalitativním hodnocením výstupního SCP / biocharu, zejména tedy z pedologického hlediska.

Tab. 24 Složení vstupní suroviny a složení SCP / biocharu po středněteplotní pyrolýze: C_{org} , S_{BET} , pH a EC

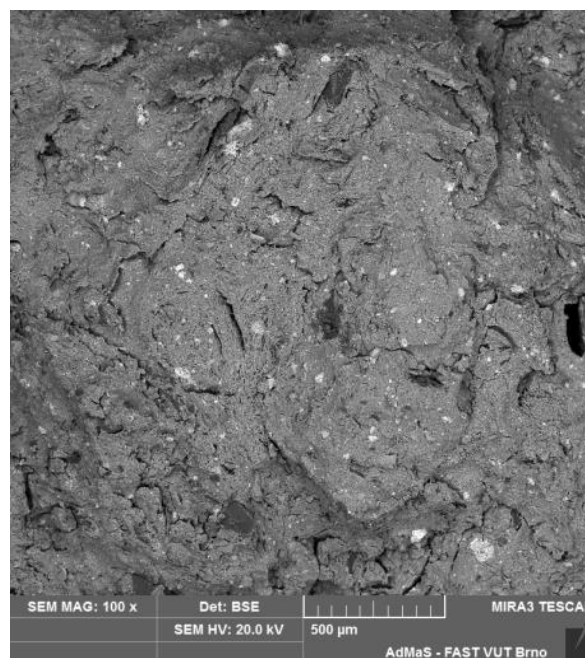
Popis vstupní suroviny	Poměr ČK:ADD (%)	Označení vzorku	Další parametry			
			C_{org} (%)	S_{BET} (m ² ·g ⁻¹)	pH (-)	EC (μS·cm ⁻¹)
Sušený ČK	100:0	ČK ČOV3	31,8	-	6,9	2 030
		SCP TP1	35,2	5,6	7,0	466
Sušený ČK	100:0	ČK ČOV2	30,6	-	7,7	2050
		SCP TP1	19,7	10,8	7,6	406
Sušený ČK	100:0	ČK ČOV4	32,4	-	6,2	2 860
		SCP TP1	35,2	13,3	6,9	1 246
Sušený ČK + Gastro odpad	50:50	FS ČOV5	72,7	1,7	8,3	4 100
		SCP TP1	53,5	12,3	8,3	3 600
Sušený ČK	100:0	ČK ČOV5	30,6	-	7,7	2 050
		SCP TP2	19,7	12,7	7,6	406
Sušený ČK	100:0	ČK ČOV6	21,9	-	6,6	2 090
		SCP TP3	17,6	23,2	10,0	170

Poznámky: (1) počet různých komunálních ČOV; - nedefinováno; FS je vstupní surovina smíchaná s přísadou; ZSM je zeolitový katalyzátor; BL200 je zeolitový katalyzátor.

5.3 ELEMENTÁRNÍ SLOŽENÍ SCP / BIOCHARU

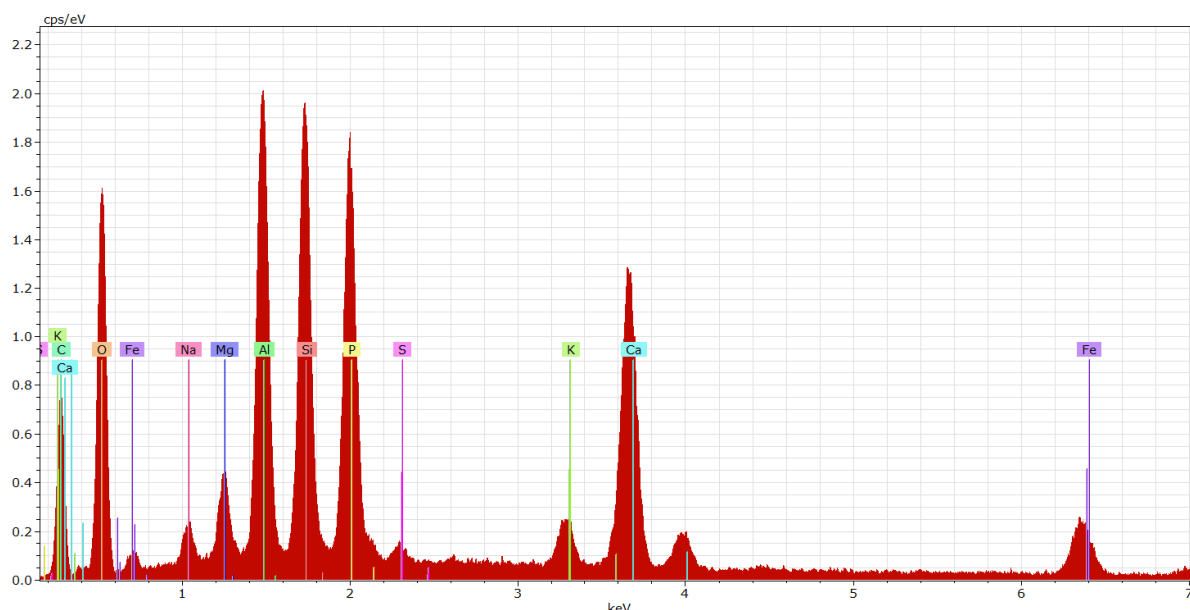
Na základě zpracování a vyhodnocení předchozích kapitoly chemické složení SCP / biocharu závisí na typu pyrolýzy, složení a strukturní konzistenci vstupní suroviny, procesní teplotě, době zdržení a aditivech, které zlepšují / ovlivňují proces pyrolýzy nebo výsledné vlastnosti SCP / biocharu, v tomto případě hlavního produktu pyrolýzy ČK. SCP / biochar je heterogenní materiál s významným podílem anorganické složky, a proto je obtížné kvantifikovat jeho přesné chemické složení. Obecně se SCP / biochar skládá hlavně z organického C, zatímco anorganická část obsahuje hlavně minerály jako Ca, Mg, K, P, TK a anorganické uhličitany v závislosti na typu vstupní suroviny ČK.

Povrchová morfologie SCP / biocharu po mikrovlnné pyrolýze ČK je znázorněna na fotografii Obr. 22 (Racek et al., 2020), která zachycuje snímek pořízený ze skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) získaný pomocí zpětně rozptýleného elektronového detektoru. SEM je velmi užitečná technika pro získání struktury SCP / biocharu z různých vstupních materiálů (Özçimen & Ersoy-Meriçboyu, 2010). Světlé části na fotografii Obr. 22 představují oblasti obsahující prvky s vyššími atomovými čísly, než je okolní plocha.



Obr. 22 SEM morfologie povrchu biocharu po mikrovlnné pyrolýze z ČK (Racek et al., 2020)

Výsledky energeticky disperzní rentgenové spektroskopie (EDX) těchto světelných částí SCP / biocharu po mikrovlnné pyrolýze ČK jsou zobrazeny na Obr. 23. Lze pozorovat, že světlé oblasti obsahují převážně prvky S, K, C, Ca, O, Fe, Na, Mg, Al, Si, P, K a Fe. Kovy jsou pravděpodobně ve formě oxidů, síranů nebo uhličitánů. Tmavé části na fotografii na Obr. 22 představují uhlíkatou část (popel, minerální hmota) SCP / biocharu. Detailní pohled na obrázek přibližuje členitou porézní strukturu. Na základě charakteristik procesních podmínek mikrovlnné pyrolýzy ČK může tento SCP / biochar obsahovat nepyrolyzované zbytky ČK a stabilní kondenzované aromatické struktury vzniklé vysokoteplotní transformací původní organické hmoty surového ČK. Tvorba minerálů závisí na typu suroviny a na tom, zda SCP / biochar není plně karbonizovaný a vykazuje karbonizované a nekarbonizované fáze. Vzhledem k velkému zvětšení SEM znázorňuje fotografie Obr. 22 viditelné praskliny indikující makropóry.



Obr. 23 EDX analýza světlých částí biocharu z mikrovlnné pyrolýzy ČK (Racek et al., 2020)

5.3.1 Celkový uhlík a celkový organický uhlík

Biochar obecně obsahuje vysoký obsah stabilního C, proto pyrolýza představuje jednu z metod k zachycování a sekvenci C. Předpokládá se, že biochar je odolný vůči mikrobiálnímu rozkladu díky vysokému stupni aromaticity a obsahu pouze několika funkčních skupin (Xu et al., 2012). Několik studií však ukázalo, že některé zásoby C v biocharu se mohou za určitých podmínek rozložit (Fungai & Parikh, 2020). Zpravidla biochar, který obsahuje větší podíl organického C (C_{org} nebo TOC) a nižší obsah anorganického C (TIC), součet těchto dvou uhlíkových frakcí dává celkový C (TC nebo pouze C). Obsah TC se často používá pro odvození charakteristik jako je potenciální **imobilizace dusíku (poměr C:N)**, **aromaticita (poměr H:C)** a **stabilita (poměr O:C)**. Obsah TC a C_{org} je závislý na vstupní surovině biocharu a teplotě pyrolýzy, **většinou vyšší procesní teplota pyrolýzy znamená vyšší obsah C** (Keiluweit et al., 2010). C_{org} v biocharu se v čase snižuje v závislosti na agitaci klimatických podmínek a organismů. C_{org} je přímo spojen s poměrem O:C, tj. čím vyšší je poměr, tím nižší je stabilita biocharu.

Podle tabulek Tab. 15 až Tab. 17 několik autorů uvedlo obsah C v surovém ČK následovně: 29,5 % (Atienza-Martínez et al., 2015), 21,6-26,2 % (Zielińska et al., 2015), 23,8-33,2 % (Lu et al., 2013), 37,9 % (Agrafioti et al., 2013), 37,3 % (Agar et al., 2018), 32,3 % (Hossain et al., 2011), 23,3-28,0 % (Roberts et al., 2017) a 19,9 % (Antunes et al., 2017). V těchto případech byly obsahy C po pyrolýze v biocharu nižší než u ČK a s rostoucí procesní teplotou pyrolýzy obsah C klesal např. od 20,5 % do 10,0 % (Chen et al., 2014).

Podle Tab. 6 předpisu IBI ("IBI", 2015) je uveden požadavek na $C_{org} \geq 60$ % pro biochar kategorie A, dále pak $C_{org} \geq 30$ % pro biochar kategorie B. Předpis EBC ("EBC", 2022) dříve předepisoval požadavek na hodnotu $C_{org} \geq 50$ %, nyní po aktualizaci v 2022 tohoto předpisu EBC je postačující pouze prohlášení k obsahu C_{org} . Z provedeného

review pouze několik autorů se zaměřilo na C_{org} , což odpovídá hodnotám 3,9–11,2 % (Lu et al., 2013) a 23,1 %–39,4 % (Ševčík et al., 2018).

Výzkum mikrovlnné pyrolýzy ČK se, mimo jiné parametry charakterizující výstupní SCP / biochar, zaměřil na obsah C_{org} . S ohledem na data uvedená v Tab. 21 se u dvou vzorků sušeného ČK, respektive u vzorku SCP / biochar po mikrovlnné pyrolýze měnil z 30,8→33,7 %, respektive z 33,2→33,0 %. V případě přidání katalyzátoru jako aditiva v podobě 5 % zeolitu došlo k výraznému snížení obsahu C_{org} , v tomto případě došlo ke snížení z 30,8→26,2 %, respektive z 33,2→27,5 %. Přidáním organického aditiva v podobě 25 % pilin, respektive 50 % pilin, došlo k výraznému nárůstu obsahu C_{org} na hodnoty 37,6 % a 48,4 % u prvního vzorku ČK, dále pak na hodnoty 40,4 %, respektive 47,5 % u druhého vzorku ČK. Přidáním 5 % zeolitu se obsah C_{org} opět v SCP / biocharu snížil.

V rámci výzkumu středněteplotní pyrolýzy ČK na jednotce TP1 u sušeného ČK bez přidání aditiv došlo podle údajů v Tab. 24 k navýšení obsahu C_{org} z 31,8→35,2 %, respektive z 32,4→35,2 %, ale pak i ke snížení z 30,6→19,7 %. Snížení nastalo v případě průmyslových jednotek TP2 a TP3, kdy došlo k výraznému poklesu obsahu C_{org} z 30,6→19,7 %, respektive z 21,9→17,6 %. V rámci přidání 50 % organického aditiva v podobě sušeného gastro odpadu došlo k redukci obsahu C_{org} z 72,7→53,5 %, který si však i po středněteplotní pyrolýze zachoval výsledný vysoký obsah C_{org} nad 50 %.

Obsah C_{org} je obecně nižší než TC / C, současně na základě výsledků pyrolýzy ČK je výrazně nižší, proto není možné splnit podmínku $IBI \geq 60$ % pro suroviny pocházející pouze ze surového ČK. V rámci výzkumu jsme prokázali, že vyšší úroveň C_{org} lze dosáhnout přidáním jiných organických aditiv přidaných do vstupní suroviny před procesem pyrolýzy, tedy s provedením míchání s následnou peletizací vstupní suroviny se dá zajistit vyšší obsah C_{org} pro ČK.

5.3.2 Poměr C:N pro potenciální imobilizaci dusíku

Autoři Fungai a Parikh (Fungai & Parikh, 2020) popsali poměr C:N jako jeden z nejdůležitějších chemických parametrů půdních úprav, který lze použít **k predikci mineralizace a uvolňování N v půdách**. Poměr C:N v hodnotě 20:1 je přijatelný pro použití půdních úprav, jako jsou hnůj a kompost. Vysoká úroveň poměru C:N představuje vysokou imobilizaci mikrobiologického oživení, pro zvýšení dostupného N pro rostliny je často preferován rozsah 12:1.

5.3.3 Poměr H:C pro aromaticitu

Poměr H:C se často používá jako zástupná hodnota **pro hodnocení stupně aromaticity a jako indikátor schopnosti mineralizace** (Fungai & Parikh, 2020). Předpisy IBI ("IBI", 2015) a EBC ("EBC", 2022) popisují poměr $H:C_{org}$ s maximální hodnotou 0,7 jako indikátor stupně karbonizace a stability biocharu a hodnoty přesahující 0,7 jsou známkou nepyrolytických zuhelnatělých nebo pyrolýzních nedostatků.

Na základě údajů uvedených v Tab. 18 pouze dva autoři uvedli poměr H:C pro vstupní surovinu z ČK a to: 1,59 (Atienza-Martínez et al., 2015), 1,99-2,35 (Zielińska et al., 2015). Poměr H:C pro biochar byl uváděn 0,35-0,93 (Piskorz et al., 1986), 0,09-0,48 (Chen et al., 2014), 1,19-1,76 (Atienza-Martínez et al., 2015) a 0,16-0,49 (Zielińska et al., 2015). Na základě těchto údajů, jak teplota pyrolýzy stoupá, poměr H:C klesá. Autoři Lu et al. (Lu et al., 2013) se zaměřili na poměr H:C_{org} a uváděli hodnoty 0,58-0,73 pro ČK a 0,20-0,36 pro biochar, což lze porovnat s mezinárodním předpisem IBI ("IBI", 2015) a EBC ("EBC", 2022), jež uvádějí maximální hodnotu 0,7. Rovněž bylo potvrzeno, že procesní teplota klesá s rostoucí hodnotou poměru H:C.

5.3.4 Poměr O:C pro stabilitu

Poměr O:C lze použít k **predikci stability biocharu v půdě** a poměr O:C typicky klesá se zvýšenou procesní teplotou pyrolýzy, což ukazuje na stabilnější biochar s nižším obsahem funkčních skupin na bázi O (Fungai & Parikh, 2020). Předpis EBC ("EBC", 2022) uvádí poměr O:C_{org} jako indikátor pro charakterizaci biocharu a jeho odlišení od jiných produktů karbonizace, zatímco molární poměr O:C_{org} musí být menší než 0,4. Na základě literatury (Spokas, 2014) **poměr O:C menší než 0,2 odpovídá stabilitě více než 1 000 let, poměr O:C mezi 0,2-0,6 odpovídá stabilitě mezi 100-1 000 lety a poměr O:C větší než 0,6 odpovídá stabilitě méně než 100 let.**

Na základě údajů uvedených v Tab. 18 pouze dva autoři uvedli poměr O:C s hodnotami pro ČK následovně: 0,37 (Atienza-Martínez et al., 2015), 0,13-0,52 (Zielińska et al., 2015). Poměr O:C pro stabilitu odpovídá následujícím hodnotám v biocharu: 0,11-0,45 (Chen et al., 2014), 0,12-0,40 (Atienza-Martínez et al., 2015) a 0,01-0,17 (Zielińska et al., 2015). Pyrolyzovaný ČK při vyšší procesní teplotě měl nižší poměr O:C. Předpis EBC ("EBC", 2022) definuje maximální hodnotu 0,4 pro poměr O:C_{org}, autoři zabývající se pyrolýzou ČK tento poměr však neuvedli.

5.3.5 Nutrienty (P, Mg, K a Ca)

Dvě nejdůležitější elementární živiny (nutrienty) v biocharu jsou P a N (Carpenter et al., 1998), které lze ve vhodných formách použít jako hnojivo. Významný obsah těchto prvků najdeme v OV, respektive pak v ČK. Obsah P je převážně ve formě síranových iontů. N se vyskytuje především ve žluté OV, ve formě amoniaku a dusičnanů, což jsou produkty degradace organických molekul obsahujících N. Dostupnost N je částečně řízena typem pyrolýzního zpracování a obvykle je určena následujícím pořadím:

kompostovaný ČK < anaerobně vyhnílý SČK < aerobně vyhnílý ČK (Paz-Ferreiro et al., 2018).

Obsah P je popsán v tabulce Tab. 18, v rozpětí obsahu v ČK nabývajícím následujících hodnot: 20,1-28,4 g·kg⁻³ (Lu et al., 2013) a v SCP / biocharu 18,19-20,24 g·kg⁻³ (Chen et al., 2014), neboli 29,5-59,9 g·kg⁻³ (Lu et al., 2013).

Na základě údajů uvedených v tabulkách Tab. 15 až Tab. 17 se obsah N v ČK pohybuje v rozmezí 2,2-7,1 % a v SCP / biocharu 0,5-2,4 % (Piskorz et al., 1986), 0,5-1,5 % (Chen et al., 2014), 4,7-5,2 % (Atienza-Martínez et al., 2015), 1,9-4,0 % (Zielińska et al., 2015), 2,0-5,4 % (Lu et al., 2013), 0,3-7,1 % (Agrafioti et al., 2013), 1,9 % (Agar et al., 2018), 1,2-3,32 % (Hossain et al., 2011), 2,4-5,4 % (Roberts et al., 2017). Obecně platí, že jak se procesní teplota pyrolýzy zvyšuje, obsah N v SCP / biocharu se snižuje.

V rámci výzkumu mikrovlnné a středněteplotní pyrolýzy ČK jsme prováděli **dva typy rozborů / výluhů pro stanovení obsahu vybraných nutrientů v ČK**, respektive ve výstupním SCP / biocharu: **i) kyselinový výluh (extrakt v Aqua Regia), a ii) vodný výluh (extrakt ve vodě)**. Kyselinový výluh i) reprezentuje celkový obsah nutrientů, které se nachází v daném vzorku, kdežto vodný výluh ii) reprezentuje nutrienty, které jsou dostupné v neutrálním pH prostředí, které by byly v podstatě biologicky dostupné pro rostliny při neutrálním pH prostředí / půdy.

Ze sumarizovaných údajů **mikrovlnné pyrolýzy ČK** uvedených v Tab. 19 pro **kyselinový výluh i)** je zřejmé, že ČK je výrazný zdroj vybraných nutrientů, v tomto případě zejména P, u kterého došlo k jeho zakoncentrování, respektive **navýšení celkového obsahu P z 44,6→69,2 g·kg⁻¹ u prvního vzorku a z 19,2→55,1 g·kg⁻¹ u druhého vzorku ČK**. Přidáním aditiva, který v podstatě P neobsahuje (zeolit) nebo jej obsahuje v malém množství (dřevěné piliny) došlo ke snížení obsahu P v rozmezí 35,8-65,8 g·kg⁻¹ u prvního vzorku a 30,3-51,8 g·kg⁻¹ u druhého vzorku ČK. Rozdílná situace nastala u Mg, kdy došlo mikrovlnnou pyrolýzou ke snížení obsahu z 9,1→5,3 g·kg⁻¹, respektive 4,0→2,9 g·kg⁻¹ u druhého vzorku ČK. **Celkový obsah vybraných nutrientů (P, Mg, K a Ca) mikrovlnnou pyrolýzou ze sušeného ČK narostl z hodnoty 64,1→82,3 g·kg⁻¹ u prvního vzorku, respektive 27,9→64,5 g·kg⁻¹ u druhého vzorku.**

V tabulce Tab. 20 jsou uvedeny obsahy vybraných nutrientů (P, Mg, K a Ca) po provedení **vodném výluhu ii)** a to jak pro vstupní sušený ČK, tak i pro výstupní SCP / biochar po **mikrovlnné pyrolýze ČK**. V rámci P došlo k obrácenému trendu než v případě kyselinových výluhů, tedy prostřednictvím mikrovlnné pyrolýzy došlo **ke snížení obsahu P ve vodném výluhu z 332,2→69,3 mg·kg⁻¹ u prvního vzorku, respektive 338,0→86,2 mg·kg⁻¹ u druhého vzorku ČK**. Přidáním aditiva v podobě 5 % zeolitu dochází ještě k další výrazné redukci P a to na hodnoty **36,2 mg·kg⁻¹ u prvního vzorku respektive 37,3 mg·kg⁻¹ u druhého vzorku ČK**. V rámci přidání organického aditiva trend dalšího snižování obsahu P už nenastal. U ostatních nutrientů (Mg, K a Ca) trend snižování není zřejmý, zde dochází lehce k zakoncentrování po procesu mikrovlnné pyrolýzy. Obsah vybraných nutrientů (P, Mg, K a Ca) ve vodném výluhu po provedené mikrovlnné pyrolýze ČK je ve většině případů nižší než ve vstupním sušeném ČK.

Z údajů výzkumu **středněteplotní pyrolýzy ČK** uvedených v Tab. 22 pro **kyselinový výluh i)** je zřejmé, obdobně jako u mikrovlnné pyrolýzy, že v rámci P došlo k jeho zakoncentrování, respektive **navýšení celkového obsahu P z 3,4→6,7 g·kg⁻¹ u**

prvního vzorku, z 19,2→66,2 g·kg⁻¹ u druhého vzorku a z 27,8→44,1 g·kg⁻¹ u třetího vzorku ČK po středněteplotní pyrolýze na jednotce TP1. Obdobně došlo k zakoncentrování P u průmyslových instalací jednotek TP2 a TP3, kdy došlo k navýšení P z 14,8→43,1 g·kg⁻¹, respektive z 19,1→30,3 g·kg⁻¹. Podobný trend je možné pak sledovat i v rámci ČK smíchaného s 50 % sušeného gastro odpadu, kdy došlo k nárůstu celkového obsahu P z 15,5→30,0 g·kg⁻¹. Na rozdíl od mikrovlákné pyrolýzy, došlo k nárůstu všech sledovaných nutrientů, a to včetně Mg, a středněteplotní pyrolýzou ČK pak celkový obsah sledovaných nutrientů (P, Mg, K a Ca) narostl následovně 12,4→21,2 g·kg⁻¹, 27,9→80,4 g·kg⁻¹, 34,7→56,6 g·kg⁻¹ u jednotky TP1, dále pak z 26,1→60,9 g·kg⁻¹ u průmyslové jednotky TP2, respektive 61,5→107,0 g·kg⁻¹ u průmyslové jednotky TP3. U vzorku s přidáním 50 % sušeným gastro odpadem narostl celkový obsah sledovaných nutrientů z 23,9→50,7 g·kg⁻¹.

V tabulce Tab. 23 jsou uvedeny obsahy vybraných nutrientů (P, Mg, K a Ca) po provedeném **vodném výluhu ii)** a to jak pro vstupní sušený ČK, tak i pro výstupní SCP / biochar po **středněteplotní pyrolýze ČK**. Obdobně jak tomu bylo u mikrovlákné pyrolýzy, i zde došlo k obrácenému trendu než v případě kyselinových výluhů, tedy prostřednictvím středněteplotní pyrolýzy došlo **ke snížení obsahu P ve vodném výluhu z 964,4→30,8 mg·kg⁻¹ u prvního vzorku, respektive 338,0→67,4 mg·kg⁻¹ u druhého vzorku ČK a 308,7→1,6 mg·kg⁻¹ u třetího vzorku po středněteplotní pyrolýze provedené na jednotce TP1.** Stejný trend snižování obsahu P ve vodném výluhu je zřejmý i v rámci přidání organického aditiva i v rámci průmyslové instalace jednotky TP2. U ostatních nutrientů (Mg, K a Ca), obdobně jako tomu bylo u mikrovlákné pyrolýzy, trend snižování není natolik zřejmý, zde dochází lehce k zakoncentrování po procesu středněteplotní pyrolýzy.

Na základě výzkumu jsme prokázali, že ČK je významným zdrojem nutrientů, zejména P, u kterého procesem mikrovlákné a středněteplotní pyrolýzy dochází k jeho zakoncentrování, respektive navýšení celkového obsahu P. Přidáním katalyzátoru, v tomto případě 5 % zeolitu, došlo k snížení dostupnosti obsahu P v kyselinovém výluhu, ale zejména pak k významnému snížení dostupnosti P ve vodném výluhu. Lze předpokládat, že P se zafixoval / imobilizoval do mikrostruktury biocharu / zeolitu a je méně dostupný v kyselinovém, ale zejména pak vodném výluhu. Tato snížená dostupnost může být vnímána pozitivně z hlediska postupného uvolňování P do vodného / půdního prostředí, respektive lze očekávat nižší frekvenci požadavku na hnojení půdy P.

5.3.6 Specifický povrch S_{BET}

Brunauer-Emmett-Teller (BET) **specifický povrch (S_{BET}) je specifická plocha na gram vzorku a obvykle se měří fyzikální sorpcí plynu (dusík N_2 a CO_2) na povrch SCP / biocharu při teplotě kapalného dusíku (Fungai & Parikh, 2020). S_{BET} závisí na vstupní surovině pro výrobu SCP / biocharu a na procesní teplotě pyrolýzy (Keiluweit et al., 2010). SCP / biochar představuje pak schopnost poskytovat mikrobiální stanoviště, zadržovat vodu a přidání živiny a odstraňovat kontaminanty**

závislé na S_{BET} (Fungai & Parikh, 2020). Na základě EBC ("EBC", 2022) je S_{BET} **měřtkem kvality a charakteristik biocharu**.

Parametr S_{BET} vstupní suroviny je popsán v Tab. 18 a nabývá hodnot 1,0-3,9 $m^2 \cdot g^{-1}$ (Zielińska et al., 2015), respektive 16,6 $m^2 \cdot g^{-1}$ (Antunes et al., 2017). Několik autorů se zaměřilo na S_{BET} v SCP / biocharu ČK získaného při různých teplotách pyrolýzy: 500-900 °C vedlo k 25,4-67,6 $m^2 \cdot g^{-1}$ (Chen et al., 2014), 500-700 °C vytvořilo 16,3-54,1 $m^2 \cdot g^{-1}$ (Zielińska et al., 2015), 300-600 °C mělo za následek 4,0-18,2 $m^2 \cdot g^{-1}$ (Lu et al., 2013), 300-500 °C mělo za následek 0,5-90 $m^2 \cdot g^{-1}$ (Agrafioti et al., 2013), 400-600 °C mělo za následek 33,4- 37,2 $m^2 \cdot g^{-1}$ (Méndez et al., 2013) a 300-800 °C vedlo k 50,1-64,7 $m^2 \cdot g^{-1}$ (Antunes et al., 2017). Na základě údajů uvedených v tabulce Tab. 18 vedlo **zvýšení procesní teploty pyrolýzy k vyšší hodnotě S_{BET}** , což byl mimo jiné i jeden z několika důvodů doplnění výzkumu o proces středněteplotní pyrolýzy ČK.

Z údajů výzkumu **mikrovlnné pyrolýzy ČK** uvedených v tabulce Tab. 21 pro parametr S_{BET} je možné vyčíst hodnoty pro pyrolyzované vzorky ČK bez přidání aditiva, s přidáním katalyzátoru (5 % zeolit), organického aditiva (25 % nebo 50 % dřevěných pilin) nebo kombinací, tedy přidáním katalyzátoru a organického aditiva (75 % ČK + 20 % dřevěné piliny + 5 % zeolit nebo 50 % ČK + 45 % dřevěné piliny + 5 % zeolit). U sušené vstupní suroviny ČK (prekurzor) nebylo možné stanovit parametr S_{BET} , ten je možné stanovit až u SCP / biocharu. Na základě výsledků uvedených v tabulce Tab. 21 lze konstatovat, že **i) přidání organického aditiva v podobě dřevěných pilin z měkkého dřeva nemá pozitivní vliv na navýšení parametru S_{BET}** . **Dále ii) přidání katalyzátoru v podobě 5 % zeolitu má vliv na navýšení parametru S_{BET} v kombinaci s organickým aditivem** v podobě pilin, respektive je možné porovnat hodnoty 2,2 $m^2 \cdot g^{-1}$ / 3,8 $m^2 \cdot g^{-1}$ (75 % ČK+ 25 % piliny / 75 % ČK + 20 % piliny + 5 % zeolit), respektive 1,5 $m^2 \cdot g^{-1}$ / 4,2 $m^2 \cdot g^{-1}$ (50 % ČK + 50 % piliny / 50 % ČK + 45 % piliny + 5 % zeolit) u prvního vzorku a hodnoty 3,5 $m^2 \cdot g^{-1}$ / 4,3 $m^2 \cdot g^{-1}$ (75 % ČK+ 25 % piliny / 75 % ČK + 20 % piliny + 5 % zeolit), respektive 3,0 $m^2 \cdot g^{-1}$ / 5,1 $m^2 \cdot g^{-1}$ u druhého vzorku) (50 % ČK + 50 % piliny / 50 % ČK + 45 % piliny + 5 % zeolit).

Z údajů výzkumu **středněteplotní pyrolýzy ČK** uvedených v tabulce Tab. 24 pro parametr S_{BET} je možné vyčíst hodnoty pro pyrolyzované vzorky ČK bez přidání katalyzátoru a v rámci středněteplotní pyrolýzy na jednotce TP1 bylo dosaženo pro vstupní surovinu ČK následujících hodnot S_{BET} : **5,6 $m^2 \cdot g^{-1}$, 10,8 $m^2 \cdot g^{-1}$ a 13,3 $m^2 \cdot g^{-1}$** . V rámci průmyslových instalací středněteplotních pyrolýzních jednotek TP2 a TP3 byla naměřena hodnota S_{BET} **12,7 $m^2 \cdot g^{-1}$, respektive 23,2 $m^2 \cdot g^{-1}$** . U vzorku podrobeném středněteplotní pyrolýze v jednotce TP1 s přidaným organickým aditivem v podobě 50 % gastro odpadu byla naměřena hodnota S_{BET} výjimečně i u vstupního sušeného peletizovaného vzorku 1,7 $m^2 \cdot g^{-1}$ a u výstupního **SCP / biocharu pak 12,3 $m^2 \cdot g^{-1}$** .

Na základě výzkumu jsme prokázali, že S_{BET} je významným parametrem / měřtkem kvality charakteristiky SCP / biocharu a samotného provedeného procesu mikrovlnné a středněteplotní pyrolýzy, jelikož u nedostatečně pyrolyzovaných vzorků nebylo možné změřit tento parametr. U mikrovlnné

pyrolýzy přidání organického aditiva v podobě dřevěných pilin z měkkého dřeva nemělo vliv na navýšení parametru S_{BET} , pro budoucí testování by bylo vhodné se zaměřit na organické aditivo v podobě tvrdého dřeva, které se jeví pro navýšení parametru S_{BET} jako přijatelné řešení. Dále v rámci testování mikrovlnné pyrolýzy bylo zjištěno, že přidání katalyzátoru v podobě zeolitu má vliv na navýšení parametru S_{BET} a to mimo jiné v kombinaci s organickým aditivem. Dále dle výzkumu středněteplotní pyrolýzy ČK jsme odhalili, že parametr S_{BET} je vyšší o jeden řád oproti výsledkům z mikrovlnné pyrolýzy a dosahuje naměřené hodnoty až $23,2 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

5.4 AGRONOMICKÉ ZOHLEDNĚNÍ SLOŽENÍ BIOCHARU

Agronomické zohlednění složení biocharu je jedním ze tří hlavních účelů certifikace a podle předpisů ("IBI", 2015) ("EBC", 2022) a zaměřuje se prioritně na obsah minerálního popela, pH, CEC, EC a objemovou hmotnost.

5.4.1 Obsah minerálního popela

Obecně je obsah minerálního popela **mírou anorganických a živinových složek po odstranění organické hmoty a vody během pyrolýzy**. Obsah minerálního popela je důležitý pro několik agronomických parametrů, transport a zapravení do půdy. **Obsah popela v SCP / biocharu odráží anorganický obsah původní suroviny a zvyšuje se s rostoucí procesní teplotou pyrolýzy**. Anorganické složky zahrnují P, S, K, Ca, Mg, Na, Fe, Zn atd., kdy obsah popela závisí na různém typu pyrolýzy, na složení vstupní suroviny (Fungai & Parikh, 2020) a úzce souvisí s pH, EC a minerálním složením (Lehmann & Joseph, 2009).

Podle údajů v Tab. 18 se několik autorů zaměřilo na obsah popela ve vstupní surovině, který byl 39,04 % (Atienza-Martínez et al., 2015), 55,83-61,32 % (Zielińska et al., 2015) a 55,5 % (Antunes et al., 2017), zatímco obsah v SCP / biocharu po pyrolýze byl 67,36-89,38 % (Piskorz et al., 1986), 74,21-88,07 % (Chen et al., 2014), 40,9-54,7 % (Atienza-Martínez et al., 2015), 64,10-79,08 % (Zielińska et al., 2015) a 55,8-63,3 % (Antunes et al., 2017).

Z výzkumu středněteplotní pyrolýzy ČK je možné např. zmínit stanovení obsahu popela u vzorku z ČOV6 zpracovaného středněteplotní pyrolýzní jednotkou TP3, kdy došlo k nárůstu obsahu popela po pyrolýze sušeného ČK z 46,7→73,7 %.

5.4.2 pH biocharu

Parametr pH je měřítkem kyselosti nebo zásaditosti. SCP / biochary jsou zpravidla zásadité / alkalické (pH>7), proto jejich použití často zvyšuje pH kyselých půd (vápnění) a ovlivňuje mobilitu kationtů v půdě (Van Zwieten et al., 2010) (Lehmann et al., 2009). Zvýšení pH půdy má za následek zvýšenou saturaci zásadami pro koncentrace Ca a Mg a zvýšenou mikrobiální aktivitu půdy (Fungai & Parikh, 2020). Podle předpisu EBC ("EBC", 2022) je hodnota pH SCP / biocharu

důležitým kritériem s ohledem na jeho specifické použití v substrátech, úpravách půdy nebo při vázání živin v chovu zvířat. Pokud však má SCP / biochar hodnotu **pH vyšší než 10, musí dodací list obsahovat příslušné informace o manipulaci s ohledem na zdravotní a bezpečnostní rizika.**

Na základě údajů uvedených v tabulkách Tab. 15 až Tab. 17 odpovídá hodnota pH pro ČK neutrálním, spíše kyselým hodnotám, jako je 7,0-7,4 (Zielińska et al., 2015), 5,9 (Agrafioti et al., 2013), 4,42 (Hossain et al., 2011), 5,9 (Méndez et al., 2013) a 6,1 (Antunes et al., 2017). Naproti tomu se zvyšující se procesní teplotou pyrolýzy se parametr pH stal alkalickým, jak je uvedeno v tabulkách Tab. 15 až Tab. 17, tedy 8,81→12,15 (Chen et al., 2014), 7,1→13,1 (Zielińska et al., 2015), 7,2→8,5 (Lu et al., 2013), 5,32→12,00 (Hossain et al., 2011), 7,8→8,7 (Méndez et al., 2013) and 6,4→6,6 (Antunes et al., 2017). **Nepříjemné pH nad 10 bylo dosaženo převážně pomocí pyrolýzy při teplotách vyšších než 600 °C** (Chen et al., 2014) (Zielińska et al., 2015) (Hossain et al., 2011), s výjimkou MAP (Antunes et al., 2017), kdy se pH s rostoucí procesní teplotou významně neměnilo.

Z údajů uvedených v tabulce Tab. 21 lze konstatovat, že v rámci mikrovlnné pyrolýzy bylo pH v intervalu hodnot 6,6-8,0 u prvního vzorku a 6,4-6,8 u druhého vzorku ČK. Parametr pH po středněteplotní pyrolýze je uveden v Tab. 24 a parametr pH u jednotky TP1 nepatrně narostl z 6,9→7,0, z 6,2→6,9 nebo nepatrně klesl 7,7→7,6 a v rámci přidání organického aditiva v podobě sušeného gastro odpadu hodnota pH 8,3 zůstala zachována. Nicméně významného navýšení parametru pH došlo v rámci průmyslové instalace jednotky TP3, kdy hodnota pH výrazně stoupa z 6,6→10,0 tedy na kritickou úroveň.

5.4.3 Kationtová výměnná kapacita, elektrická vodivost

CEC je indikátorem vyměnitelných kationtů, jako jsou Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ a Na^+ , které jsou důležitým ukazatelem kvality a produktivity půdy. EC je měřítkem schopnosti materiálu vést elektrický proud a běžně se používá jako náhrada za salinitu, hlavní rozpustné a snadno rozpustné hlavní kationty ve vodných extraktech a půdě (Fungai & Parikh, 2020). CEC a EC SCP / biocharu závisí na vstupní surovině a podmínkách pyrolýzy.

Méndez et al. (Méndez et al., 2013) uvedli pokles CEC ($\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$) a EC ($\text{dS}\cdot\text{m}^{-1}$) s vyšší teplotou pyrolýzy. ČK poskytl výsledky $13,73 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ a $0,41 \text{ dS}\cdot\text{m}^{-1}$, zatímco SCP / biochar vedl k hodnotám $29,90 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ a $3,04 \text{ dS}\cdot\text{m}^{-1}$ při $400 \text{ }^\circ\text{C}$ a $11,67 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ a $1,46 \text{ dS}\cdot\text{m}^{-1}$ při $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

Chen et al. (Chen et al., 2014) se zaměřili na stanovení CEC jako funkci procesní teploty pyrolýzy a naměřili hodnoty $75,75 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ pro $500 \text{ }^\circ\text{C}$, $30,81 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ pro $600 \text{ }^\circ\text{C}$, $50,34 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ pro $700 \text{ }^\circ\text{C}$, $126,62 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ pro $800 \text{ }^\circ\text{C}$ a $247,51 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ pro $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Nízké CEC bylo dosaženo při pyrolýzní teplotě $600 \text{ }^\circ\text{C}$, při vyšších procesních teplotách se hodnoty CEC zvyšovaly.

Z údajů uvedených v tabulce Tab. 21 lze konstatovat, že v rámci mikrovlnné pyrolýzy se hodnota EC snižuje po procesu pyrolýzy, v tomto případě ze vstupní suroviny ČK o hodnotě $2\,100\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ na hodnoty v intervalu $481\text{--}1\,037\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pro první vzorek a z $2\,070\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ na hodnoty v intervalu $714\text{--}1\,054\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pro druhý vzorek. Parametr EC po středněteplotní pyrolýze je uveden v tabulce Tab. 24 a v rámci středněteplotní pyrolýzy na jednotce TP došlo ke snížení EC z $2\,030\text{--}466\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $2\,050\text{--}406\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a z $2\,860\text{--}1\,246\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. U vzorku s přidaným organickým aditivem v podobě 50 % gastro odpadu došlo k redukci EC z $4\,100\text{--}3\,600\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Významného snížení parametru EC bylo dosaženo v rámci průmyslových instalací středněteplotních pyrolýzních jednotek TP2 a TP3 z hodnoty $2\,050\text{--}406\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, respektive $2\,090\text{--}170\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

5.5 POTENCIÁLNÍ RIZIKA OHROŽENÍ ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

SCP / biochar může obsahovat částice a organické sloučeniny s potenciálním nepříznivým dopadem na zdraví plodin a půdy. Ty představují potenciální environmentální problém spojený s ČK jako vstupní surovinou, který zpravidla obsahuje nebezpečné látky, jako jsou TK a organické polutanty.

5.5.1 Těžké kovy v odborné literatuře

TK představují hlavní anorganické kontaminanty půdy. Obecně, pokud jde o rozsah pH v ČK, TK se vyskytují hlavně v nerozpustné formě. Dostupnost a mobilita TK v ČK pro rostliny a organismy je dána především fyzikálními a chemickými vlastnostmi půdy. Překročení limitu jednoho TK může představovat toxicitu v půdě při použití ČK v zemědělství.

Dostupnost TK v ČK klesá v řádu $(\text{Cd} + \text{Zn}) > (\text{Ni} + \text{Cu}) > (\text{Pb} + \text{Cr})$, což souvisí s různě silnou vazbou těchto prvků v půdě (Kubík, 2009). Cd a Zn jsou tedy obecně nejdostupnějšími TK pro rostliny v půdě.

Některé TK jsou však biologicky esenciální prvky vyžadované v nízkých koncentracích jako mikroživiny (např. Co, Cu, Cr, Mn, Se a Zn). Neesenciální TK jsou fyto toxické, zootoxické nebo obojí, a proto jsou známé jako toxické prvky (např. As, Cd, Pb a Hg). Obě skupiny TK jsou toxické pro rostliny, zvířata i člověka v přemrštěných koncentracích (Kunhikrishnan et al., 2020).

Zastaralá směrnice Rady 86/278/EHS ("86/278/EEC", 1986) definuje limitní hodnoty pro TK: Cd, Cu, Ni, Pb, Zn a Hg v ČK pro použití v zemědělství v EU; a United States Environmental Protection Agency (USEPA) (USA, 1999) definují maximální povolenou koncentraci v ČK pro tyto TK: Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg a Cr pro zemědělské použití v USA.

Podle pokynů IBI ("IBI", 2015) a EBC ("EBC", 2022) je vybraný parametr definován pro osm TK: As, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni a Zn. Několik autorů (Zhao et al., 2017) (Liu et al., 2018) (Liu et al., 2016) (Yuan et al., 2011) (Jin et al., 2016) publikovalo podrobnou analýzu environmentálních rizik způsobených kontaminací TK v biocharu získaném

z MAP ČR. Autoři použili pokročilou sekvenční extrakci BCR (Commission of the European Communities Bureau of Reference), jejímž výsledkem jsou čtyři frakce F1-F4 různé rozpustnosti, a tedy biologické dostupnosti.

Tab. 25 Těžké kovy ve vstupní surovině a v SCP / biocharu ("IBI", 2015) ("EBC", 2022) (Chen et al., 2014) (Lu et al., 2013) (Roberts et al., 2017)

Předpis / autor	Předpis / autor a typ komunální ČOV	Vzorek (ČK, FS- vstupní surovina, BC-biochar a teplota)	Těžké kovy (mg·kg ⁻¹ sušinu vzorku)							
			As	Cd	Cr	Cu	Pb	Hg	Ni	Zn
Předpis	IBI	Kategorie A	13	1,4	93	143	121	1	47	416
		Kategorie B	100	20	100	6 000	300	10*	400	7 400
	EBC	Agro Bio	13	0,7	70	70	45	0,4	25	200
		Agro/Urban/ Consumer Materials	13	1,5	90	100	120	1	50	400
Rychlá pyrolýza	Chen et al. (1)**	ČK	-	-	-	-	-	-	-	-
		BC500	-	3,37	100,34	202,44	51,52	-	-	-
		BC600	-	3,7	100,94	208,48	nd	-	-	-
		BC700	-	nd	114,58	242,3	nd	-	-	-
		BC800	-	nd	105,81	201,49	nd	-	-	-
		BC900	-	nd	112,02	183,71	nd	-	-	-
Pomalá pyrolýza	Lu et al. (3)	ČK	-	2,28- 5,26	-	401,0- 611,3	136,5- 224,5	-	-	629,1- 1 237,9
		BC300	-	3,30- 7,45	-	479,9-1 034,3	189,5- 350,0	-	-	849,3-1 909,4
		BC400	-	3,76- 9,82	-	548,6- 1 197,7	194,2- 438,3	-	-	911,6-2 103,6
		BC500	-	4,25- 8,85	-	564,9-1 267,3	211,8- 506,4	-	-	1 014,5- 2 304,8
		ČK-1	9,7	2,2	19,3	493	47,7	1,73	22,7	970
Pomalá pyrolýza	Roberts et al. (2)	BC300-1	11,7	2,9	25,3	543	59	0,06	34,7	1267
		BC450-1	12,3	3,5	30,7	490	65	<0,01	70	1600
		BC600-1	10,3	3,6	29	487	68,7	<0,01	30,3	1667
		BC750-1	9	0,24	26,3	563	55,7	<0,01	53	1567
		ČK-2	7	2,3	19,3	423	41	1,33	23,7	740
		BC300-2	7,5	3,1	27	533	54,3	0,1	50,3	970
		BC450-2	7,3	4,3	34,3	453	66,7	<0,01	60,3	1267
		BC600-2	6,1	6,3	30,3	527	67	<0,01	57,7	1200
BC750-2	5,2	0,27	25,3	543	59	<0,01	90,3	1167		

Poznámky: (1) počet různých komunálních ČOV; - nedefinováno; FS je vstupní surovina smíchaná s přísadou; * methyl mercury 10 mg·kg⁻¹ a inorganic mercury 40 mg·kg⁻¹; ** autoři popisují proces pyrolýzy jako rychlou pyrolýzu, ale podle doby procesu by měl být charakterizován jako pomalá pyrolýza; nd - nezjištěno

Obsah TK ve vstupní surovině (ČK) a v biocharu je uveden a porovnán s mezinárodními předpisy IBI ("IBI", 2015) a EBC ("EBC", 2022) v Tab. 25. Obecně se obsah TK v ČK lišil a závisel na kvalitě ČOV přitékajících do ČOV. Na základě uváděných údajů nemá zvyšující se procesní teplota pyrolýzy významný vliv na obsah TK v SCP / biocharu.

5.5.2 Fixace / imobilizace těžkých kovů

V rámci výzkumu fixace / imobilizace TK po mikrovlnné pyrolýze bylo autorem habilitační práce publikováno / spolupublikováno několik publikací (Ševčík et al., 2018) (Racek et al., 2019) (Raček et al., 2019) (Raček et al., 2022). Níže jsou sumarizovány vybrané informace z testování dvou sušených vzorků ČK se smíchanými aditivami, v tomto případě s katalyzátorem a organickým aditivem.

Stanovení obsahu TK

Pro srovnání obsahu TK ve vzorcích měřen dvěma optimalizačními metodami. Pro optimalizaci metod Advanced Mercury Analyzer (AMA) a Atomic Absorption Spectrometer (AAS) pro stanovení vybraných TK certifikovaných referenčních materiálů kalibračních standardních roztoků ASTASOL® s koncentrací měřeného kovu $1000 \pm 0.002 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ in 5% HNO_3 , od společnosti Analytika s.r.o. Všechny ostatní použité chemikálie byly analytické čistoty.

i) Extrakce v Aqua Regia (kyselinový výluh) bylo provedeno následovně: 10 gramů rozemletého vzorku bylo přeneseno do baňky obsahující 60 ml Aqua Regia ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$ v poměru 3:1). Takto připravený vzorek se vaří pod zpětným chladičem po dobu 2 hodin. Po ochlazení byl vzorek zfiltrován. Pro analýzu byl zředěn destilovanou vodou v poměru 1:8.

ii) Extrakce v destilované vodě (vodný výluh) byla provedena následovně: 5 gramů rozemletého vzorku bylo naváženo do plastové láhve a bylo přidáno 50 ml vody (připravené na Milli-Q Ultrapure Water Systems). Směs byla třepána po dobu 24 hodin a poté zfiltrována.

Analýzy obsahu TK byly provedeny pomocí atomového absorpčního spektrometru s elektrotermální atomizací ZEE nit 60 od Analytik Jena (Německo) s korekcí pozadí Zeeman a vybranou dutou katodou od Photron (Austrálie). Hg byla analyzována na atomovém spektrometru Advanced Mercury Analyzer AMA 254 při vlnové délce 253,65 nm. (Raček et al., 2022)

Publikovaný článek s názvem „Heavy metal fixation in biochar after microwave pyrolysis of sewage sludge“ (Racek et al., 2019) se zaměřil na sekvestraci TK po mikrovlnné pyrolýze ČK. Pro stanovení účinnosti sekvestrace byla použita nová metodika. Ke studiu vlivu peletizace a přidávání aditiv byly použity ČK ze tří ČOV lišících se kapacitou, přítokem a postupem sušení. Celkový obsah TK v ČK a vyrobených SCP / biocharech byl stanoven extrakcí pomocí Aqua Regia (kyselinový výluh), zatímco rozpustná frakce (biologicky dostupná, potenciálně škodlivá frakce) byla stanovena extrakcí pomocí destilované vody (vodný výluh). Analýzy odhalily významně nízké koncentrace biologicky dostupných TK po procesu mikrovlnné pyrolýzy v SCP / biocharech připravených peletizací a s aditivami. Mikrovlnná pyrolýza proto odhalila svůj potenciál fixovat / imobilizovat většinu TK ve struktuře SCP / biochar, čímž brání jejich fixaci, solubilizaci a biologické dostupnosti pro rostliny a mikroorganismy a může umožnit jeho atraktivní použití v zemědělství.

V rámci této publikace (Racek et al., 2019) a disertační práce kolegy z AdMaS VUT v Brně (Ševčík, 2020), kterému autor habilitační práce dělal školitele-specialistu, byly prezentovány následující výpočetní postupy / rovnice směřující ke stanovení fixace / imobilizace TK v ČK, respektive v SCP / biocharu po pyrolýze.

i) Byla změřena vstupní hmotnost ČK (SS) pro jednotku mikrovlonné pyrolýzy MP1 a byly vypočteny biologicky dostupné TK (BAHM_{SS}) v ČK pomocí následující rovnice:

$$BAHM_{SS} = C_{SSW} \cdot SS_{IN} (mg) \quad R.1$$

kde BAHM_{SS} představuje biologicky dostupné TK v ČK (mg), C_{SSW} je obsah TK v ČK stanovený extrakcí ve vodě (mg·kg⁻¹) a SS_{IN} je vstupní hmotnost ČK v (kg) do vsádkového reaktoru mikrovlonné pyrolýzy.

ii) Dále pak obsah celkových TK v ČK (THM_{SS}) před MP byl stanoven na základě následujícího vztahu:

$$THM_{SS} = C_{SSAR} \cdot SS_{IN} (mg) \quad R.2$$

kde THM_{SS} (mg) reprezentuje celkový obsah TK ve vstupu ČK a C_{SSAR} reprezentuje celkový obsah TK v ČK stanovený extrakcí v *Aqua Regia* (mg·kg⁻¹), tedy kyselinový výluh. Toto celkové množství TK je uvažováno jako 100 % vstupní hmotnosti TK vstupující do systému mikrovlonné pyrolýzy, viz graf v Obr. 24.

iii) Biologicky dostupné TK v CP / biocharu (BAHM_{BC}) po mikrovlonné pyrolýze ČK lze vyjádřit prostřednictvím následující rovnice:

$$BAHM_{BC} = C_{BCW} \cdot BC_{OUT} (mg) \quad R.3$$

kde BAHM_{BC} (mg) představuje biologicky dostupné TK v SCP / biocharu po mikrovlonné pyrolýze, C_{BCW} je obsah TK v SCP / biocharu stanovený extrakcí ve vodě (mg·kg⁻¹) a BC_{OUT} je výstupní hmotnost SCP / biocharu (kg) ze vsádkového reaktoru jednotka mikrovlonné pyrolýzy MP1.

iv) Celkový obsah TK v SCP / biocharu (THM_{BC}) po použití mikrovlonné pyrolýzy v byly stanoveny na základě rovnice:

$$THM_{BC} = C_{BCAR} \cdot BC_{OUT} (mg) \quad R.4$$

kde THM_{BC} (mg) reprezentuje celkový obsah TK v SCP / biocharu po mikrovlonné pyrolýze a C_{BCAR} představuje obsah TK v SCP / biocharu po mikrovlonné pyrolýze stanovené extrakcí v *Aqua Regia* (mg·kg⁻¹).

v) HM_{FIXSS} představuje TK v ČK a HM_{FIXSS} byl kalkulován pomocí následující rovnice:

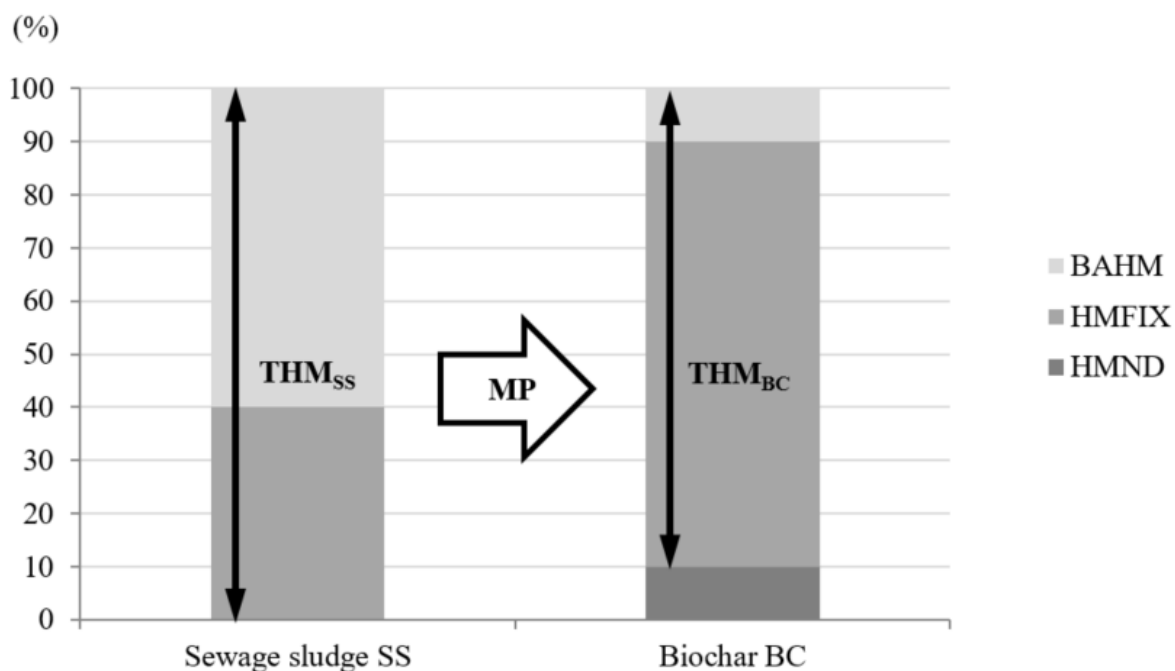
$$HM_{FIXSS} = THM_{SS} - BAHM_{SS} (mg) \quad R.5$$

vi) HM_{FIXBC} představuje fixované / imobilizované TK v SCP / biocharu a HM_{FIXBC} byl vypočten pomocí rovnice:

$$HM_{FIXBC} = THM_{BC} - BAHM_{BC} (mg) \quad R.6$$

vii) HM_{ND} představuje nedetekované TK v SCP / biocharu a HM_{ND} byl vypočten podle následující rovnice:

$$HM_{ND} = THM_{SS} - THM_{BC} (mg) \quad R.7$$



Obr. 24 Příklad transformace TK před (ČK = SS) a po procesu mikrovlnné pyrolýzy (SCP / biochar = BC) (Racek et al., 2019)

Transformace TK pomocí mikrovlnné pyrolýzy je znázorněna v grafu Obr. 24 se sloupci definovaných v %, vlevo pro TK ve vstupní surovině (ČK) a vpravo pro TK obsažených v SCP / biocharu po procesu mikrovlnné pyrolýzy. Graf interpretuje biologicky dostupné TK stanovené extrakcí ve vodě / vodním výluhem (BAHM), detekované kyselinovým výluhem v *Aqua Regia* (HM_{FIX}) a nedetekované TK v SCP / biocharu HM_{ND} . Celkové TK obsažené v SCP / biocharu po mikrovlnné pyrolýzy THM_{BC} byly stanoveny pomocí rovnice R.4.

Dále v rámci výzkumu fixace / imobilizace TK složení vstupní suroviny (ČK, FS) ze směsi ČOV1 a ČOV2 a SCP / biocharu po mikrovlnné pyrolýze je uvedeno v tabulce Tab. 26. Tato tabulka dále zahrnuje i celkový (absolutní) obsah TK stanovený v kyselinovém výluhu, v lučavce královské „*Aqua Regia*“. V rámci výzkumu jsme měřili obsah těchto TK: As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb a Zn a uvedená tabulka zahrnuje také sumu těchto TK a % vyjádření nárůstu obsahu TK po mikrovlnné pyrolýze. Hodnoty s redukcí obsahu TK po procesu mikrovlnné pyrolýzy je možné zdůvodnit významnou heterogenitou vzorků.

Tab. 26 Složení vstupní suroviny a složení SCP / biocharu po mikrovlnné pyrolýze: celkový obsah TK (Raček et al., 2022)

Typ použitých o aditiva	Poměr ČK:AD D (%)	Označení vzorku	TK (mg·kg ⁻¹ sušinu vzorku) - kyselinový výluh v <i>Aqua Regia</i>								Celkem TK - kyselinový výluh	% Vyjádření nárůstu obsahu TK	
			As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn			
Sušený ČK	100:0	ČK ČOV2	4,4	0,5	24	76	32,9	8,9	18	323	487	100 %	
		SCP ČOV2	4,6	0,8	19	82	13,2	8,7	21	411	560	115 %	
Drcený vápenec	98:2	FS ČOV1	5,3	3,0	268	385	50,2	24,0	30	3 074	3 840	100 %	
		SCP ČOV1	20,9	4,3	399	561	1,9	37,7	56	3 315	4 397	115 %	
		FS ČOV2	13,6	0,3	97	115	24,1	15,2	28	1 015	1 308	100 %	
		SCP ČOV2	9,7	0,8	64	170	1,3	23,1	45	3 178	3 492	267 %	
Odpadní celulóza	95:5	FS ČOV1	7,1	3,6	705	357	65,8	28,2	39	3 031	4 236	100 %	
		SCP ČOV1	27,0	3,4	399	611	2,2	40,8	42	3 913	5 039	119 %	
		FS ČOV2	9,5	0,2	67	105	21,6	16,6	29	529	777	100 %	
Plastový odpad (LDPE)	95:5	SCP ČOV2	8,4	0,2	77	187	2,0	29,4	48	3 731	4 082	525 %	
		FS ČOV1	14,5	3,5	300	451	60,3	25,3	35	4 483	5 373	100 %	
		SCP ČOV1	28,2	3,7	386	609	1,3	39,7	41	3 816	4 926	92 %	
		FS ČOV2	35,4	4,1	42	165	27,4	13,4	36	2 510	2 834	100 %	
Dřevěné piliny	90:10	SCP ČOV2	92,5	5,4	69	267	0,9	20,3	49	2 248	2 752	97 %	
		FS ČOV1	3,8	2,7	514	514	76,5	29,0	39	518	1 697	100 %	
		SCP ČOV1	4,9	3,4	667	667	9,3	44,6	52	566	2 014	119 %	
		FS ČOV2	10,4	0,2	79	111	20,7	16,4	31	1 532	1 800	100 %	
Dřevěný prach	90:10	SCP ČOV2	12,9	1,6	59	108	3,0	21,4	40	2 930	3 177	176 %	
		FS ČOV1	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	
		SCP ČOV1	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	
		FS ČOV2	9,9	0,2	49	103	27,0	15,3	32	473	709	100 %	
Seno	70:30	SCP ČOV2	10,9	0,2	63	174	1,7	25,1	33	1 528	1 836	259 %	
		FS ČOV1	1,3	0,3	61	75	27,6	8,5	23	371	568	100 %	
		SCP ČOV1	13,9	1,8	91	133	1,5	18,2	31	633	924	163 %	
		FS ČOV2	21,9	2,8	33	141	13,1	12,4	26	2 218	2 468	100 %	
Plevy	70:30	SCP ČOV2	10,5	2,1	129	151	3,5	21,6	39	485	843	34 %	
		FS ČOV1	1,1	0,6	66	108	32,2	7,5	22	447	685	100 %	
		SCP ČOV1	12,2	1,5	81	153	4,2	23,5	35	725	1 036	151 %	
		FS ČOV2	13,9	0,3	29	88	24,6	12,4	26	407	601	100 %	
			SCP ČOV2	6,3	0,3	52	154	0,7	25,8	29	1 056	1 325	221 %

Poznámky: ČK-čistírenský kal, FS-feedstock, SCP-pevný uhlíkatý produkt, ADD-aditivo, n-neměřeno

Celkový obsah TK v SCP / biocharu vyjádřený v % ČK / FS z ČOV je uveden v Tab. 27. Celkový obsah TK v ČK, FS a vyrobeném SCP / biocharu byl stanoven extrakcí pomocí *Aqua Regia*. Výpočet hodnot v tabulce 7 je proveden v % na základě hmotnosti vstupní dávky suroviny ČK / FS před procesem mikrovlnné pyrolýzy a výstupní dávky SCP / biocharu po procesu mikrovlnné pyrolýzy.

Tab. 27 Celkový obsah TK stanovený kyselinovým výluhem v SCP / biocharu po mikrovlnné pyrolýze vyjádřený v % vstupní suroviny (Raček et al., 2022)

Typ použitých o aditiva	Kyselinový výluh v <i>Aqua Regia</i>									Průměr (%)
	TK (%)									
	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn		
Sušený ČK	ČOV2	90,1	140,7	68,2	93,6	34,6	84,9	100,9	110,3	90,4
Drcený vápenec	ČOV1	152,5	85,2	89,2	87,1	2,3	94,3	114,0	64,8	86,2
	ČOV2	42,4	49,9	39,2	87,5	3,1	90,7	96,1	66,6	59,4
Odpadní celulóza	ČOV1	151,4	58,0	34,2	104,1	2,0	87,2	65,8	78,1	72,6
	ČOV2	51,3	53,4	66,9	103,8	5,4	102,7	95,4	100,0	72,4
Plastový odpad (LDPE)	ČOV1	123,6	67,1	82,1	86,2	1,4	99,9	74,5	54,3	73,6
	ČOV2	78,9	73,3	90,9	89,9	1,7	84,2	76,2	49,9	68,1
Dřevěné piliny	ČOV1	77,2	76,5	78,0	78,0	7,5	92,2	79,9	65,8	69,4
	ČOV2	68,5	53,9	40,7	53,2	8,1	70,5	71,6	99,3	58,2
Dřevěný prach	ČOV2	56,6	54,9	65,5	86,0	3,2	83,5	54,4	75,7	60,0
Seno	ČOV1	37,8	100,0	78,9	92,0	3,0	111,6	70,0	90,2	72,9
	ČOV2	26,8	42,2	92,4	62,0	13,9	95,8	86,5	11,6	53,9
Plevy	ČOV1	104,5	119,7	71,4	82,1	7,6	144,1	91,2	93,9	89,3
	ČOV2	21,4	58,1	86,6	82,8	1,4	98,4	53,7	34,5	54,6

Poznámky: ČK-čistírenský kal, FS-feedstock, TK: těžký kov

Podle Tab. 27 představuje hodnocení každého TK samostatně k fixaci / imobilizaci TK, za předpokladu celkového obsahu TK k celkové hmotnosti před / po procesu mikrovlnné pyrolýzy. Imobilizace TK v kyselinovém výluhu v *Aqua Regia* nebylo dosaženo sušeným ČK bez aditiva. Naopak celkový obsah TK po mikrovlnné pyrolýze u organických přísad, např. v rámci aditiva v podobě sena v množství 30 %, byl celkový obsah TK pak 72,9 % u vzorku ČOV1 a 53,9 % u vzorku z ČOV2. Podle kyselinových výluhů v *Aqua Regia* byla fixace TK stanovena následovně $100 - 72,9 = 27,1$ % pro vzorek z ČOV1 a $100 - 53,9 = 46,1$ % pro vzorek z ČOV2.

Tab. 28 popisuje celkový obsah TK kyselinovým výluhem v *Aqua Regia* ve vstupní surovině FS z ČOV2 a v SCP / biocharu po mikrovlnné pyrolýze na základě celkové hmotnosti na vsádce ($\text{mg} \cdot \text{hmotnost vsádka}^{-1}$) a Tab. 29 popisuje obsah TK ve vodném výluhu, tedy TK vyluhovatelné ve vodě při neutrálním pH a tzv. biologicky dostupné pro rostliny v půdním prostředí s neutrálním pH.

Tab. 28 Obsah TK ve vzorku se senem 30 % (FS a SCP / biochar) z ČOV2 po mikrovlnné pyrolýze, kyselinový výluh v *Aqua Regia* (Raček et al., 2022)

Typ použitéh o aditiva Poměr ČK:ADD (%)	Hmotnos t vsádky před/po mikrovln né pyrolýze (mg)	Označení vzorku	Kyselinový výluh v <i>Aqua Regia</i>									Celkem TK (mg)
			TK (mg·vsádku ⁻¹)									
			As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn		
Seno 70:30	1300	FS ČOV2	28,5	3,7	43,5	183	17,0	16,2	33,5	2 883	3 208	3 208
	587		4,1	0,1	35,6	74	3,0	11,9	14,6	364	508	
	839	SCP ČOV2	10,9	2,1	43,5	224	2,2	21,9	44,6	357	706	544
	691		7,9	2,5	41,5	41	1,9	12,7	27,6	284	419	

Poznámky: FS-feedstock, TK: těžký kov

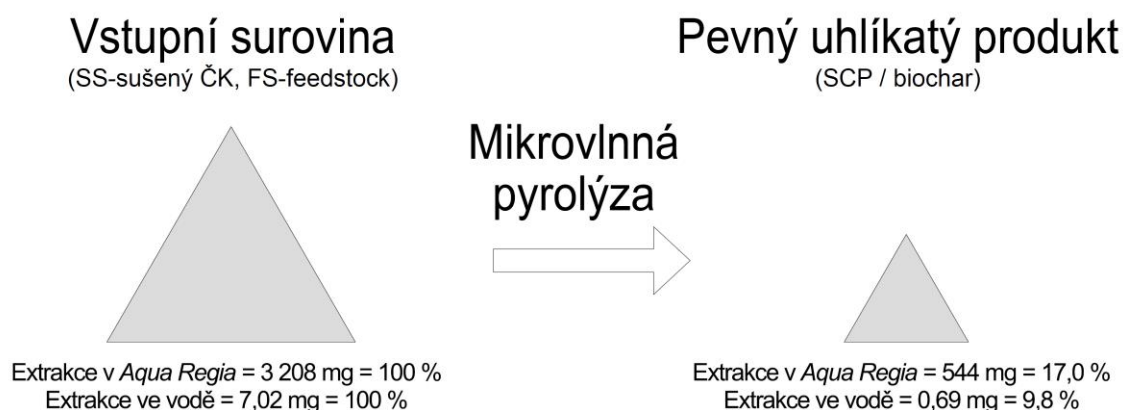
Tab. 28 ukazuje organické aditivo v podobě sena v poměru 70:30 a celkový obsah TK ve vstupní surovině FS je 3 208 mg a celkový obsah TK v SCP / biocharu (průměr 3 hodnot) je 544 mg pro kyselinový výluh v *Aqua Regia*. Tabulka Tab. 29 uvádí opět pro aditivo v podobě sena, že **obsah biologicky dostupných TK ve vstupní surovině FS je 7,02 mg a obsah biologicky dostupných TK v SCP / biocharu je 0,69 mg pro vodný výluh.**

Tab. 29 Obsah TK ve vzorku se senem 30 % (FS a SCP / biochar) z ČOV2 po mikrovlnné pyrolýze, vodný výluh (Raček et al., 2022)

Typ použitéh o aditiva Poměr ČK:ADD (%)	Hmotnos t vsádky před/po mikrovln né pyrolýze (mg)	Označení vzorku	Vodný výluh									Celkem TK (mg)
			TK (mg·vsádku ⁻¹)									
			As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn		
Seno 70:30	1300	FS ČOV2	0,138	0,001	0,313	1,394	1,394	2,785	0,025	0,967	7,016	7,02
	587		0,088	0,001	0,118	0,245	0,014	0,436	0,001	0,640	1,543	
	839	SCP ČOV2	0,001	0,001	0,005	0,005	0,112	0,019	0,001	0,060	0,204	0,69
	691		0,001	0,001	0,008	0,008	0,067	0,021	0,002	0,216	0,324	

Poznámky: FS-feedstock, TK: těžký kov

Grafické znázornění celkového obsahu TK v kyselinovém výluhu, tedy extrakce v *Aqua Regia* a ve vodném výluhu, tedy extrakce ve vodě pro vzorek FS / SCP z ČOV2 se senem v poměru 70:30, před a po mikrovlnné pyrolýze je zobrazen na Obr. 25. V tomto případě **bylo fixováno na 83,0 %** (tj. $100 - 17,0 = 83,0$ %) **TK v kyselinovém výluhu v *Aqua Regia* a 90,2 %** (tj. $100 - 9,8 = 90,2$ %) **TK ve vodném výluhu.**



Obr. 25 Ilustrace redukce / imobilizace celkového obsahu HM pro FS s aditivem v podobě 30 % sena (ČOV2) přepočteného na celkový obsah TK kyselinovém výluhu v Aqua Regia (extrakce v Aqua Regia) a ve vodném výluhu (extrakce ve vodě). (Raček et al., 2022)

V rámci výzkumu středněteplotní pyrolýzy ČK z pohledu obsahu TK autor habilitační práce spolupracoval při tvorbě a vyhodnocení několika samostatných výzkumných zpráv (Hlavínek et al., 2021) (Hlavínek et al., 2021) (Hlavínek et al., 2022). Níže jsou sumarizovány vybrané informace z testování pěti různých vzorků ČK, z čehož jeden vstupní sušený ČK byl smíchan v poměru 50:50 se sušeným gastro odpadem a následně peletizován a podroben středněteplotní pyrolýze.

Tabulka Tab. 30 zachycuje celkový obsah TK (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb a Zn) v kyselinovém výluhu v Aqua Regia pro pět vstupních sušených vzorků ČK bez přidaného aditiva a jednoho vzorku s přidaným organickým gastro odpadem v podobě organického aditiva. Relativně nízkého celkového obsahu TK bylo dosaženo u vzorku z ČOV4 a to $815 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ a u vzorku z ČOV3 v množství $1\,023 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, což je dáno charakterem stokové sítě, kdy se jedná o lokality s malou ČOV do 10 000 EO a bez průmyslových OV. Nízkého obsahu TK bylo dosaženo také u směsného vzorku FS, ale zde došlo k naředění TK obsažených v ČK s gastro odpadem, který TK obsahuje pouze ve stopovém množství. Kromě směsného vzorku s gastro aditivem došlo k zakoncentrování obsahu TK po středněteplotní pyrolýze z 100 % na 162-168 %.

Tab. 30 Obsah TK ve vzorcích před (vstupní surovina) a (SCP / biochar) po středněteplotní pyrolýze, kyselinový výluh v Aqua Regia

Typ použitého aditiva Poměr ČK:ADD (%)	Označení vzorku	TK ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušinu vzorku) - kyselinový výluh v Aqua Regia								Celkem TK - kyselinový výluh	% Vyjádření nárůstu obsahu TK
		As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn		
ČK 100:0	ČK ČOV3	1,2	-	67,7	80,4	1,55	22,5	13,6	836	1023	100 %
	SCP TP1	2,1	-	54,6	163,4	0,05	44,1	31,3	1395	1690	165 %
ČK 100:0	ČK ČOV2	24,2	11,2	43,8	174,5	1,36	27,3	5,5	1011	1299	100 %

5. Charakteristika pevného uhlíkatého produktu

	SCP TP1	33,3	-	63,4	368,1	0,02	52,9	100,8	1535	2153	166 %
ČK 100:0	ČK ČOV4	4,3	-	30,2	180,8	1,99	20,4	4,4	573	815	100 %
	SCP TP1	9,8	-	48,0	291,5	0,04	38,2	29,9	906	1324	162 %
ČK+gastro 50:50	FS ČOV5	5,2	-	46,8	61,9	0,73	21,3	3,3	382	521	100 %
	SCP TP1	8,4	-	66,7	147,5	0,01	33,1	34,9	934	1225	235 %
100:0	ČK ČOV5	8,7	-	51,0	179,1	1,59	30,1	20,8	745	1036	100 %
	SCP TP2	11,1	-	123,4	404,4	0,01	48,9	65,9	1038	1692	163 %
100:0	ČK ČOV6	16,1	2,8	50,6	173,0	1,63	30,1	61,4	999	1335	100 %
	SCP TP3	23,6	4,1	72,2	228,0	0,30	40,3	93,6	1780	2242	168 %

Poznámky: TK: těžký kov

Tab. 31 zachycuje obsah TK ve vodném výluhu pro čtyři vstupní sušené vzorky bez přidaného aditiva a jednoho vzorku s organickým gastro odpadem. Obsah TK ve vodném výluhu je v porovnání s celkovým obsahem TK v kyselinovém výluhu zcela minimální.

Tab. 31 Obsah TK ve vzorcích před (vstupní surovina) a (SCP / biochar) po středněteplotní pyrolýze, vodný výluh

Typ použitého aditiva Poměr ČK:ADD (%)	Označení vzorku	TK (mg·kg ⁻¹ sušinu vzorku) - vodný výluh								Celkem TK - vodný výluh
		As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	
ČK 100:0	ČK ČOV3	-	-	-	0,72	0,08	1,10	-	2,25	4,15
	SCP TP1	0,35	-	-	0,05	0,04	-	-	0,14	0,58
ČK 100:0	ČK ČOV2	1,00	-	-	1,25	-	2,53	0,16	0,86	5,80
	SCP TP1	-	-	-	0,05	-	-	-	11,89	11,94
ČK 100:0	ČK ČOV4	0,12	-	-	0,38	0,12	1,72	-	3,37	5,71
	SCP TP1	-	-	-	0,07	-	0,14	-	0,26	0,47
ČK+gastro 50:50	FS ČOV5	0,63	-	0,20	0,35	0,02	2,57	-	3,16	6,93
	SCP TP1	-	-	-	0,05	-	0,10	-	-	0,15
100:0	ČK ČOV5	0,91	-	-	2,50	-	6,44	0,12	3,12	13,09
	SCP TP2	-	-	-	0,05	-	-	-	0,11	0,16

Poznámky: TK: těžký kov

5.5.3 Další znečišťující látky v čistírenském kalu

Další znečišťující látky, mezi které patří také organické polutanty uvolňované z průmyslových a zemědělských procesů nebo produktů pro domácnost zahrnují perzistentní organické látky (POP), dále nově vznikající organické polutanty a některé pesticidy (Zhang et al., 2020). POP obsahují průmyslové chemikálie, jako jsou polychlorované bifenyly (PCB), PAH a průmyslové vedlejší produkty, jako jsou dioxiny, furany, chlorfenoly a toxafeny. Mezi nově vznikající organické polutanty patří hormony a jejich metabolity (např. estrogen, progesteron), průmyslové chemikálie (např. estery kyseliny ftalové, barviva), léčiva a produkty osobní péče (např. trimethoprim, triclosan, antibiotika). Mezi pesticidy patří aldrin, chlordan, DDT, dieldrin atd.

V rámci výzkumu středněteplotní pyrolýzy byly na vzorku z ČOV6 zpracovaném středněteplotní pyrolýzou ČK průmyslovou jednotkou TP3 stanoveny další znečišťující látky: halogenové organické sloučeniny (AOX), suma polycyklických aromatických uhlovodíků (12 PAU), 16 EPA PAH, 8 EFSA PAH, Benzolpyren, Benzolfluoranthene, suma polychlorovaných bifenyků (7 PCB), polychlorované dibenzo-p-dioxiny (PCDD) a dibenzofurany (PCDF), které jsou sumarizovány v tabulce Tab. 32.

Tab. 32 Celkový obsah dalších znečišťujících látek obsažených ve vstupní surovině ČK a v SCP / biocharu po středněteplotní pyrolýze

Parametr / hodnota	AOX	12 PAU	16 EPA PAH	8 EFSA PAH	Benzol pyren	Benzol fluoranthene	7 PCB	PCDD	PCDF	PCDD/F
	mg·kg ⁻¹ sušiny						µg·kg ⁻¹ sušiny			
ČK ČOV6	232	5,13	4,12	2,87	0,43	0,74	0,18	0,11	0,00	0,11
SCP TP3	157	6,08	1,56	0,38	0,09	0,13	0,14	0,09	0,00	0,09

Dle hodnot uvedených v Tab. 32 lze konstatovat, že hodnoty vstupní suroviny ČK a SCP / biocharu pro parametry AOX a 12 PAU plní požadavek legislativy ČR, v tomto případě po použití ČK na zemědělské půdě ("Vyhláška č. 273/2021 Sb.", 2021) a minerální hnojiva – d) popele ze samostatného spalování biomasy, produkty získané procesem pyrolýzy ("Vyhláška č. 474/2000 Sb.", 2000).

Dále podle hodnot v Tab. 32 pro SCP / biochar lze konstatovat splnění parametrů 16 EPA PAH, 16 EFSA PAH a Benzol pyren s limitními hodnotami dle EBC – Agro Bio a EBC – Agro / Urban / Consumer Materials ("EBC", 2022).

V neposlední řadě podle hodnot uvedených v Tab. 32 lze pro vstupní surovinu ČK a výstupní SCP / biochar konstatovat splnění parametrů Benzol fluoranthene a 7 PCB s limitními hodnotami dle EBC – Agro Bio a EBC – Agro / Urban / Consumer Materials ("EBC", 2022).

Nicméně parametr PCDD/F v limitní koncentraci 0,02 dle EBC – Agro Bio a EBC – Agro / Urban / Consumer Materials ("EBC", 2022) nebyl splněn pro vstupní ČK a ani pro výstupní SCP / biochar.

5.5.4 Vliv sušení nebo pyrolýzy čistírenského kalu na redukci léčiv

Společný publikovaný článek autorů Bodík et al. (Bodík et al., 2019) se zaměřil na definování míry redukce farmaceutik v termických procesech finálního zpracování ČK, kdy ČK ze tří komunálních ČOV (označené jako CZ A, B a C) byly podrobeny termickým procesům jako **i) laboratorní nízkoteplotní sušení** (55 respektive 105 °C), **ii) reálné nízkoteplotní sušení** (85 °C), **iii) mikrovlnná pyrolýza** a **iv) spalování ČK**. Z naměřených výsledků vyplývá, že se zvyšováním teploty těchto procesů se zvyšuje i odstraňování (rozklad) léčiv z ČK.

V rámci tohoto publikovaného článku laboratorně sušený ČK z ČOV CZ A byl peletizován a následně podroben procesu mikrovlnné pyrolýzy jednotkou MP1 při teplotě do 257 °C. Ve vstupní peletizované surovině ČK byla sumární koncentrace farmaceutik 11 140 ng·g⁻¹ sušiny, po procesu mikrovlnné pyrolýzy klesla v SCP / biocharu na hodnotu 9 580 ng·g⁻¹, což představuje asi 14 % pokles. Podobně jako to bylo pozorováno při sušení ČK, látky jako sulfapyridin, telmisartan a amfetamin tvořily celkem koncentraci 7 900 ng·g⁻¹, což představuje 82 % všech sledovaných složek v ČK.

Procesu mikrovlnné pyrolýzy byl podroben také ČK po sušení na pásové sušárně na ČOV CZ C při teplotě do 85 °C. Celková koncentrace sledovaných farmaceutik v sušeném ČK byla 21 400 ng·g⁻¹ sušiny, přičemž opět dominovaly látky telmisartan, sulfapyridin, amfetamin a azithromycin, které v sušeném ČK tvořily asi 76 %. Takto definovaný ČK byl podroben procesu mikrovlnné pyrolýzy jednotkou MP1 po dobu 40 minut, při teplotě nepřesahující 300 °C. Celková koncentrace farmaceutik po mikrovlnné pyrolýze dosáhla hodnoty 6 400 ng·g⁻¹, což představuje pokles o 70 %. Látky sulfapyridin a telmisartan byly odstraněny s účinností více než 90 %, naopak amfetamin a theophiline nebyly odstraněny vůbec, respektive byl pozorován nárůst jejich koncentrací v SCP / biocharu po procesu mikrovlnné pyrolýzy.

V dalším testu byl sušený ČK z ČOV CZ C nejprve peletizován a následně byl podroben mikrovlnné pyrolýze jednotkou MP1, přičemž byly použity různé vzdálenosti vlnovodu od vrchní části suroviny – 25 mm, 50 mm a 100 mm. Celková koncentrace farmaceutik v peletizovaném vstupním ČK byla 15 830 ng·g⁻¹ sušiny, přičemž opět dominovaly telmisartan, sulfapyridin, amfetamin a azithromycin, které tvořily celkem 11 900 ng·g⁻¹, což je asi 75 % všech složek. Výsledky získané po mikrovlnné pyrolýze s různými vzdálenostmi vlnovodu od suroviny byly velmi rozdílné:

- při vzdálenosti vlnovodu 100 mm od suroviny v reaktoru byla celková koncentrace farmaceutik 12 900 ng·g⁻¹, což představuje asi 18,5 % odstranění, přičemž tradičně dominovaly sulfapyridin a amfetamin,
- při vzdálenosti 25 mm se několikanásobně zvýšila koncentrace amfetaminu (16 000 ng·g⁻¹) a sulfapyridinu (12 000 ng·g⁻¹), což způsobilo téměř dvojnásobný nárůst celkové koncentrace farmaceutik,
- nejlepších výsledků bylo dosaženo při vzdálenosti vlnovodu 50 mm, kdy sumární koncentrace látek dosáhla hodnoty 1 040 ng·g⁻¹, což představuje odstranění na úrovni asi 93,5 %. Prakticky všechny sledované složky byly zcela eliminovány, nejvyšší položkou byl amfetamin o koncentraci 440 ng·g⁻¹.

Z uvedeného vyplývá, že vzdálenost vlnovodu od suroviny může hrát důležitou roli při termickém rozkladu ČK prostřednictvím mikrovlnné pyrolýzy.

Procesy sušení ČK (do 100 °C) snižují obsah farmaceutik v ČK v rozsahu 10–50 %, přičemž část těchto látek se odstraní zcela. Je třeba ale podotknout, že samotný proces sušení ČK bude vždy jen předstupněm dalšího termického nakládání s ČK, proto nepovažujeme nedostatečnou účinnost odstraňování

farmaceutik za nedostatek procesu sušení. Perspektivně se jeví spojení procesu sušení s mikrovlnnou pyrolýzou ČK, kdy účinnosti odstraňování farmaceutik se jeví poměrně vysoké (až do 95 %). Je zřejmé, že pyrolýzní zpracování nebo spalování ČK při vysokých teplotách (nad 500 °C) rozloží a odstraní všechny organické látky z ČK.

5.5.5 Ekotoxicita

Podle vyhlášky MŽP č. 8/2021 Sb. o Katalogu odpadů a posouzení vlastností odpadů ("Vyhláška č. 8/2021 Sb.", 2021) jsou ČK zařazeny do skupiny 19 08 05, tedy do kategorie „O“ jako ostatní odpad. ČK ale může být také označen O/N (tedy ostatní a nebezpečný odpad), a to v případě, že je tak znečištěn, tedy obsahuje vybrané nebezpečné látky, resp. vykazuje vybrané nebezpečné vlastnosti, v tomto případě např. **ekotoxicitu**, že se musí označit O/N.

Podle vyhlášky MŽP č. 273/2021 Sb. o podrobnostech nakládání s odpady ("Vyhláška č. 273/2021 Sb.", 2021), respektive přílohy č. 5.3 této vyhlášky jsou stanoveny **limitní hodnoty ekotoxikologických testů podle čtyř zkušebních organismů** uvedených v tabulce Tab. 33.

Tab. 33 Limitní hodnoty ekotoxikologických testů podle přílohy č. 5.3 vyhlášky č. 273/2021 Sb.

Zkušební organismus	Doba působení	I.	II.
Bakterie <i>Aliivibrio fischeri</i>	15 minut a 30 minut	Neprokáže se inhibice světelné emise bakterií větší než 25 % při expozici 15 minut a ani při expozici 30 minut	Neprokáže se inhibice nebo stimulace světelné emise bakterií větší než 25 % při expozici 15 minut a ani při expozici 30 minut
Perloočka <i>Daphnia magna Straus</i>	48 hodin	Procento imobilizace perlooček nesmí přesáhnout 30 %	Procento imobilizace perlooček nesmí přesáhnout 30 %
Řasa <i>Desmodesmus subspicatus</i>	72 hodin	Neprokáže se inhibice růstu řas větší než 30 % ve srovnání s kontrolou	Neprokáže se inhibice nebo stimulace růstu řas větší než 30 % ve srovnání s kontrolou
Salát <i>Lactuca sativa</i>	120 hodin	Neprokáže se inhibice růstu kořene salátu větší než 50 % ve srovnání s kontrolou	Nesleduje se

V rámci výzkumu mikrovlnné a středněteplotní pyrolýzy ČK jsme vybrali tři vzorky SCP / biocharu ze vstupního sušeného ČK bez přidaného aditiva a podrobili jsme je testům ekotoxicity dle legislativy ČR, a to konkrétně v rámci i) vzorku z ČOV2 zpracovaného mikrovlnnou pyrolýzou jednotkou MP2, dále pak ii) vzorku ČOV5 zpracovaného prostřednictvím průmyslové instalace středněteplotní pyrolýzy jednotkou TP2 a pak iii) vzorku ČK z ČOV6 zpracovaného prostřednictvím průmyslové instalace termické středněteplotní pyrolýzy jednotkou TP3. Všechny tři tyto testované vzorky SCP /

biocharu byly negativní, **mikrovlnná a středněteplotní pyrolýza měla tedy pozitivní dopad na zajištění ekotoxicity v souladu s legislativními podmínkami ČR.**

5.6 ZHODNOCENÍ

Mezinárodní předpisy IBI a EBC ("IBI", 2015) ("EBC", 2022) definují biochar a popisují jej jako soubor standardizovaných metod pro analýzu biocharu. Tyto metody slouží jako vodítko pro analýzu fyzikálních a chemických vlastností biocharu. Charakteristiky biocharu podle předpisů jsou stanoveny pro tři hlavní účely: i) elementární složení, ii) agronomická hlediska a iii) potenciální environmentální rizika.

Elementární složení zahrnuje následující charakteristiky SCP / biocharu: celkový obsah C, C_{org} , poměr C:N pro potenciální imobilizaci N, poměr H:C pro aromaticitu, poměr O:C pro stabilitu, P a N, specifický povrch S_{BET} . V rámci zhodnocení elementárního složení mohou konstatovat následující:

- biochar obecně obsahuje vysoký obsah stabilního C, proto pyrolýza představuje jednu z metod k zachycování a sekvestraci C. Obsah TC se často používá pro odvození charakteristik jako je potenciální imobilizace N (poměr C:N), aromaticita (poměr H:C) a stabilita (poměr O:C). Obsah TC a C_{org} je závislý na vstupní surovině biocharu a teplotě pyrolýzy, většinou vyšší procesní teplota pyrolýzy znamená vyšší obsah C. C_{org} v biocharu se v čase snižuje v závislosti na agitaci klimatických podmínek a organismů. C_{org} je přímo spojen s poměrem O:C, tj. čím vyšší je poměr, tím nižší je stabilita biocharu,
- obsah C_{org} je obecně nižší než TC / C, současně na základě výsledků výzkumu pyrolýzy ČK je výrazně nižší, proto není možné splnit podmínku dle mezinárodního předpisu $IBI \geq 60 \%$ pro suroviny pocházející pouze ze surového ČK. V rámci výzkumu jsme potvrdili, že vyšší úroveň C_{org} lze dosáhnout přidáním jiných organických aditiv před procesem pyrolýzy,
- poměr C:N jako jeden z nejdůležitějších chemických parametrů půdních úprav, který lze použít k predikci mineralizace a uvolňování N v půdách, dále poměr H:C se často používá jako zástupná hodnota pro hodnocení stupně aromaticity a jako indikátor schopnosti mineralizace, dále poměr O:C lze použít k predikci stability biocharu v půdě a poměr O:C typicky klesá se zvýšenou procesní teplotou pyrolýzy,
- dvě nejdůležitější elementární živiny, nutrienty v ČK, respektive v SCP / biocharu jsou P a N, které lze ve vhodných formách použít jako hnojivo. V rámci výzkumu mikrovlnné a středněteplotní pyrolýzy ČK jsme provedli dva typy rozborů / výluhů po stanovení obsahu vybraných nutrientů v ČK, respektive ve výstupním SCP / biocharu: i) kyselinový výluh (extrakt v *Aqua Regia*), a ii) vodný výluh (extrakt ve vodě). Kyselinový výluh i) reprezentuje celkový obsah nutrientů, které se nachází v daném vzorku, kdežto vodný výluh ii) reprezentuje nutrienty, které jsou dostupné v neutrálním pH prostředí, které by byly v podstatě biologicky dostupné pro rostliny při neutrálním pH prostředí / půdy,
- v rámci výzkumu jsme prokázali, že ČK je významným zdrojem nutrientů, zejména P, u kterého procesem mikrovlnné a středněteplotní pyrolýzy dochází k jeho

zakoncentrování, respektive navýšení celkového obsahu P. Přidáním 5 % zeolitu došlo k snížení dostupnosti obsahu P v kyselinovém výluhu, ale pak k významnému snížení dostupnosti P ve vodném výluhu. Lze předpokládat, že P se zafixoval / imobilizoval do mikrostruktury biocharu / zeolitu a je méně dostupný v kyselinovém, ale zejména pak ve vodném výluhu. Tato snížená dostupnost může být vnímána pozitivně z hlediska postupného uvolňování P do vodného / půdního prostředí, respektive lze očekávat nižší frekvenci požadavku na hnojení půdy P,

- specifický povrch S_{BET} je významným parametrem měřítkem kvality charakteristiky SCP / biocharu a samotného provedeného procesu mikrovlnné a středněteplotní pyrolýzy. U mikrovlnné pyrolýzy přidání organického aditiva v podobě dřevěných pilin z měkkého dřeva nemělo vliv na navýšení parametru S_{BET} , avšak přidání katalyzátoru v podobě zeolitu má vliv na navýšení S_{BET} , a to mimo jiné v kombinaci s organickým aditivem. V rámci výzkumu středněteplotní pyrolýzy ČK jsme odhalili, že parametr S_{BET} je vyšší o jeden řád oproti výsledkům z mikrovlnné pyrolýzy a dosahuje naměřené hodnoty až $23,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,

Agronomické úvahy zahrnují: obsah minerálního popela, pH, CEC a EC. V rámci zhodnocení agronomických úvah k SCP / biocharu připraveného mikrovlnou pyrolýzou a středněteplotní pyrolýzou mohou konstatovat následující:

- obsah minerálního popela je mírou anorganických a živinových složek po odstranění organické hmoty a vody během pyrolýzy. Obsah minerálního popela je důležitý pro několik agronomických parametrů, transport a zapravení do půdy. Obsah popela v SCP / biocharu odráží anorganický obsah původní suroviny a zvyšuje se s rostoucí procesní teplotou pyrolýzy. Z výzkumu je možné např. zmínit obsah popela u vzorku, kdy došlo k nárůstu obsahu popela po pyrolýze sušeného ČK z $46,7 \rightarrow 73,7 \%$,
- pH je měřítkem kyselosti nebo zásaditosti. SCP / biochary jsou zpravidla alkalické ($\text{pH} > 7$), proto jejich použití často zvyšuje pH kyselých půd (vápnění) a ovlivňuje mobilitu kationtů v půdě. Pokud SCP / biochar má hodnotu pH vyšší než 10, musí dodací list obsahovat příslušné informace o manipulaci s ohledem na zdravotní a bezpečnostní rizika. V rámci mikrovlnné pyrolýzy bylo pH v intervalu hodnot 6,6-8,0 u prvního vzorku a 6,4-6,8 u druhého vzorku ČK. Parametr pH po středněteplotní pyrolýze u jednotky TP1 nepatrně narostl z $6,9 \rightarrow 7,0$, z $6,2 \rightarrow 6,9$ a v rámci přidání organického aditiva v podobě sušeného gastro odpadu hodnota pH 8,3 zůstala zachována. Nicméně významného navýšení parametru pH došlo v rámci průmyslové instalace jednotky TP3, kdy hodnota pH výrazně stoupa z $6,6 \rightarrow 10,0$ tedy na kritickou úroveň,
- CEC je indikátorem vyměnitelných kationtů, které jsou důležitým ukazatelem kvality a produktivity půdy. EC je měřítkem schopnosti materiálu vést elektrický proud a běžně se používá jako náhrada za salinitu, hlavní rozpustné a snadno rozpustné hlavní kationty ve vodných extraktech a půdě. V rámci výzkumu mikrovlnné pyrolýzy jsme zjistili, že hodnota EC se snižuje po procesu pyrolýzy, v tomto případě ze vstupní suroviny ČK o hodnotě $2 \cdot 100 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ na hodnoty v intervalu 481-

1 037 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pro první vzorek a z 2 070 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ na hodnoty v intervalu 714–1 054 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pro druhý vzorek. Po středněteplotní pyrolýze TP1 došlo ke snížení EC z 2 030→466 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a z 2 860→1 246 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. U vzorku s přidaným organickým aditivem v podobě 50 % gastro odpadu došlo k redukci EC z 4 100→3 600 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Významného snížení parametru EC bylo dosaženo v rámci průmyslových instalací středněteplotních pyrolýzních jednotek TP2 a TP3 z hodnoty 2 050→406 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, respektive 2 090→170 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Mezi potenciální rizika ohrožení životního prostředí patří zejména: TK a organické polutanty. V rámci zhodnocení potenciálních rizik ohrožení životního prostředí k SCP / biocharu připraveného mikrovlnnou pyrolýzou a středněteplotní pyrolýzou mohou konstatovat následující:

- TK představují hlavní anorganické kontaminanty půdy a vyskytují se hlavně v nerozpustné formě. Dostupnost a mobilita TK v ČK pro rostliny a organismy je dána především fyzikálními a chemickými vlastnostmi půdy. Překročení limitu jedné TK může představovat toxicitu v půdě při použití ČK v zemědělství. Obdobně jako u nutrientů byly pro stanovení obsahu TK provedeny dva druhy výluhů: extrakce v destilované vodě (vodný výluh) v neutrálním pH a ii) extrakce v *Aqua Regia* (kyselinový výluh) pro určení celkového obsahu TK,
- fixace / imobilizace TK v kyselinovém výluhu v *Aqua Regia* po mikrovlnné pyrolýze nebylo dosaženo u sušeného vzorku ČK bez aditiva. Naopak celkový obsah TK u vzorků s přidanými organickými, např. v podobě sena (30 %) byl 72,9 % a 53,9 % pro tyto dva pyrolýzované vzorky. Podle kyselinových výluhů v *Aqua Regia* byla fixace / imobilizace / volatilizace (např. Hg) TK pak 27,1 % a 46,1 % u těchto dvou vzorků. U stejných vzorků s přidaným aditivem v podobě sena, ale v rámci extrakce v destilované vodě (vodný výluh) byl obsah biologicky dostupných TK ve vstupní surovině FS 7,02 mg a obsah biologicky dostupných TK v SCP / biocharu po mikrovlnné pyrolýze ČK ve výši 0,69 mg, což reflektuje fixaci / imobilizaci TK ve výši 83,0 % v kyselinovém výluhu v *Aqua Regia* a 90,2 % ve vodném výluhu,
- v rámci středněteplotní pyrolýzy ČK bylo hodnoceno pět vstupních sušených vzorků bez přidaného aditiva a jednoho vzorku s organickým aditivem v podobě gastro odpadu. Relativně nízkého celkového obsahu TK po extrakci v *Aqua Regia* bylo dosaženo u dvou vzorků ČK a to 815 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, respektive 1 023 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, což je dáno charakterem stokové sítě, kdy se jedná o lokality s malou ČOV do 10 000 EO a bez průmyslových OV. Nízkého obsahu TK bylo dosaženo u směsného vzorku s gastro odpadem, který TK obsahuje pouze ve stopovém množství. Kromě směsného vzorku s gastro odpadem došlo k zakoncentrování obsahu TK mezi vstupní surovinou a výstupním SCP / biocharem z 100 % na 162–168 %. Obsah TK ve vodném výluhu po středněteplotní pyrolýze je v porovnání s celkovým obsahem TK v kyselinovém výluhu zcela minimální.

Procesy sušení ČK (do 100 °C) snižují obsah farmaceutik v ČK v rozsahu 10–50 %, přičemž část těchto látek se zcela odstraní, část je odstraněna částečně. Perspektivně se jeví spojení procesu sušení s mikrovlnnou pyrolýzou ČK, kdy účinnosti odstraňování

farmaceutik se jeví poměrně vysoké (až do 95 %). Je zřejmé, že pyrolýzní zpracování nebo spalování ČK při vysokých teplotách (nad 500 °C) rozloží a odstraní všechny organické látky z ČK.

V rámci výzkumu mikrovlnné a středněteplotní pyrolýzy ČK jsme vybrali tři vzorky SCP / biocharu ze vstupního sušeného ČK bez přidaného aditiva a podrobili jsme je testům ekotoxicity dle legislativy ČR. Všechny tři tyto testované vzorky SCP / biocharu byly negativní, mikrovlnná a středněteplotní pyrolýza měla tedy pozitivní dopad na zajištění ekotoxicity v souladu s legislativními podmínkami.

6 TRANSFORMACE ČISTÍRENSKÉHO KALU PRO MATERIÁLOVÉ VYUŽITÍ

Historicky kultura Terra Preta představuje první použití biocharu v zemědělství a původní biochar byl pravděpodobně produkován v přírodním ohni. Dřevěné uhlí získané spolu s popelem bylo přidáváno do exkrementů a dalších odpadů za účelem hygienizace. Upravený materiál (biochar) byl následně přidáván jako hnojivo na pole po kompostování nebo po fermentaci. Půda Terra Preta se po staletí formovala za pomoci druhotného využití biocharu po recyklaci organického odpadu. (Schmidt, 2012) (Glaser et al., 2001)

Na využití biocharu v zemědělství lze obecně nahlížet ve dvou hlavních aplikačních oblastech: i) použití biocharu v chovu zvířat a ii) jako půdní doplněk (kondicionér půdy).

Autor Schmid (Schmidt, 2012) uvádí, že až 90 % biocharu používaného v Evropě směřuje do chovu zvířat. Jedná se o siláž, přísadu do krmiva, přísadu podestýlky, úpravu kejdy, kompostování hnoje, nebo úpravu vody v chovu ryb. Hlavním rozdílem oproti aplikacím do půdy je skutečnost, že farmáři zaznamenají účinek během několika dní. Ať už se používá v krmivu, při úpravě kejdy, farmáři rychle zaznamenají snížení zápachu. Při použití jako doplněk stravy pro zvířata se rychle sníží průjem,lepší se příjem potravy, zmizí alergie a zvířata se ztiší.

Současně autor Schmidt (Schmidt, 2008) uvádí, že snad nejznámějším účinkem biocharu jako půdního doplňku je zvýšení schopnosti půdy zadržovat vodu. Dalšími účinky je zlepšení provzdušnění půdy a usnadnění uvolňování krmiva zvýšením hodnoty pH. Z aplikačního hlediska se biochar v zemědělství uplatňuje jako hnojivo, kompost, náhrada rašeliny, ochrana rostlin a nosič hnojiv pro stopové prvky. V mírném klimatu by měl být biochar používán pouze tehdy, když je nejprve obohacen živinami a pouze po povrchové aktivaci mikrobiální oxidací. Nejlepším způsobem obohacení živin je koagregace biocharu (řízený aerobní rozklad organické hmoty pomocí více než jednoho materiálu, tedy exkrementů a pevného organického odpadu). To zahrnuje přidání 10-30 % biocharu k ČK určeným pro kompostování. Kompost lze použít jako vysoce účinnou náhražku rašeliny například ve sklenících, zahradnictví a dalších speciálních pěstitelských provozech.

Z hlediska všech výstupních produktů pyrolýzy organického materiálu má nejvyšší potenciál **energetického využití pyrolýzní plyn a pyrolýzní olej**. Mají vlastnosti, které je činí zvláště atraktivními sekundárními zdroji: kvalitní pyrolýzní oleje mají podobné vlastnosti jako motorová nafta a lze je použít jako motorová paliva. Nicméně i **SCP / biochar má také určitý energetický obsah** (v obecné rovině řečeno, čím vyšší obsah C, tím vyšší obsah energie). Důležitým vlivem na výhřevnost / kalorickou hodnotu SCP / biocharu je původ vstupního materiálu pro pyrolýzu. Kalorická hodnota vyhnílého sušeného ČK se může pohybovat mezi 8,5-17 MJ·kg⁻¹, a pokud vzorek nebyl podroben vyhnívání, může být kalorická hodnota až 23 MJ·kg⁻¹ (Racek et al., 2020).

Kolegové z Univerzity z Pávie (Callegari & Capodaglio, 2018) se zaměřili i na **jiné využití SCP / biocharu po pyrolýze ČK než jen v energetice a v zemědělství**, a to zejména ve vztahu k atraktivnímu specifickému povrchu, tedy zaměřili se na aplikace směřující k sanaci a obnově kontaminovaných půd, jako náhrada GAC v oblasti čištění / úpravy čištění OV, ke zlepšení vlastností půdy (zlepšení vlastností půdy pro růst rostlin, snižování agrochemického znečištění, kompenzaci emisí skleníkových plynů, a boji se změnou klimatu), sekvestraci C / zachycování a ukládání C, dále jako sekundární zdroj pro výrobu GAC, katalyzátor pro přeměnu pyrolýzního plynu na zkapalněné uhlovodíky pomocí Fischer–Tropsch syntézy a řadu dalších aplikací.

Autoři Paz-Ferreiro et al. (Paz-Ferreiro et al., 2018) se ve svém review článku zaměřili na implementaci SCP / biocharu po pyrolýze biosolids / ČK a samotnou **využitelnost spatřují v definování vlivu na výnos rostlin a dostupnosti půdních živin, účinků na biologické vlastnosti půdy** (zvýšení půdních enzymatických aktivit), **vlivu na snižování emisí skleníkových plynů při ukládání C do půdy, mobility TK a využití při spolukompostování**.

Specifické vlastnosti SCP / biocharu, včetně velkého specifického povrchu, porézní struktury, obohacených povrchových funkčních skupin a minerálních složek, znamenají potenciál jeho použití jako adsorbentu pro odstraňování znečišťujících látek zejména z OV. Ve srovnání s GAC lze SCP / biochar považovat za potenciální levný a účinný inovativní adsorbent. Nejběžněji používaným uhlíkatým sorbentem je GAC, které je upraveno (aktivováno) kyslíkem pro zvýšení jeho polaritu, mikroporéznosti a S_{BET} . Jeho výroba vyžaduje vysoké teploty a dodatečné aktivační procesy, proto se výroba SCP / biocharu zdá být z hlediska konverze odpadu do výsledného produktu atraktivní a ve výsledku levnější, protože má nižší počáteční energetické nároky. Účinnost odstraňování znečišťujících látek je závislá na původu ČK a jeho předúpravě před pyrolýzou (Zhang et al., 2013). Za další vhodnou aplikaci SCP / biocharu ve vodním hospodářství lze považovat také odstraňování znečišťujících látek v půdě např. v rámci procesu dekontaminace (Racek et al., 2020).

Kromě výše uvedeného standardního použití SCP / biocharu jej lze využít i v méně obvyklých aplikacích. Literatura poskytuje různé možnosti, jako jsou **výfukové filtry, vnitřní vzduchové filtry, uhlíková vlákna nebo speciální plastová plniva, jako jsou polovodiče nebo skladování energie v bateriích, redukční činidlo při zpracování kovů, kosmetice a zdravotnictví.** V Japonsku a Číně se biochar vyrobený z bambusu vetkává do textilií, aby získal lepší tepelné a prodyšné vlastnosti a omezil zápach potu. Stejných účinků je dosaženo začleněním biocharu do podšívkové vrstvy bot a ponožek. Speciální oblastí využití biocharu je využití v dekontaminačních technologiích, jako půdní příměs pro sanaci půdy (zejména pro použití v bývalých dolech, vojenských základnách a skládkách) jako půdní substráty (vysoká adsorpce, půdní substrát pro použití při čištění ekologických zátěží z městských oblastí, kontaminované půdy). Biochar může pomoci také jako bariéra zabraňující uvolňování pesticidů do povrchových vod (okraje polí a rybníků mohou být

pokryty 300-500 mm hlubokou bariérou tvořenou biocharem pro odfiltrování pesticidů). Podobně může pomoci při úpravě vody z rybníků a jezer (biochar adsorbuje pesticidy a hnojiva, zlepšuje také okysličení vody) (Schmidt, 2012).

Z výše uvedeného přehledu je zřejmá rozsáhlá oblast implementace SCP / biocharu po pyrolýze, celkově je možné uvést 55 způsobů využití biocharu (Schmidt, 2012).

V rámci výzkumu materiálové transformace organického odpadu pro materiálové využití jsme se okrajově zaměřili na definování potenciálu SCP / biocharu jako adsorbentu pro snížení koncentrace mikropolutantů v odpadní vodě (Úterský et al., 2018) a pro čištění tunelových vod (Korytář et al., 2022) v podstatě jako náhrada za konvenční GAC. Nicméně z hlediska hlavních směrů transformace ČK mikrovlnnou a středněteplotní pyrolýzou pro materiálové využití je prioritní implementace SCP / biocharu do i) energetického využití (Raček et al., 2018) (Raček et al., 2019) nebo využití v ii) zemědělství (Lonova et al., 2022) / BGI (Novotný et al., 2022) (Novotný et al., 2022).

V následujících podkapitolách jsou sumarizovány podstatné informace týkající se výzkumu transformace ČK mikrovlnnou a středněteplotní pyrolýzou pro materiálové využití SCP / biocharu do i) energetického využití nebo využití v ii) zemědělství / BGI na AdMaS VUT v Brně.

6.1 ENERGETICKÉ VYUŽITÍ ČISTÍRENSKÉHO KALU

OV obsahují v přivedeném znečištění značné množství energie. Jeden EO odpovídá energii ve výši $170 \text{ kWh} \cdot \text{EO} \cdot \text{rok}^{-1}$, neboli $0,4657 \text{ kWh} \cdot \text{EO} \cdot \text{d}^{-1}$. Tato energie se z cca 45 % ztratí oxidací v aerobním stupni čištění a rovněž ve zbytkovém znečištění, které je obsaženo v odtoku z ČOV. Zbýlý podíl přechází do ČK. Pokud se ČK stabilizuje anaerobním způsobem, tak část energie, původně obsažené v OV a následně v ČK, odchází ve formě bioplynu, nepoměrně menší část energie se spotřebuje na vlastní biologický proces a zbytek je obsažen ve stabilizovaném ČK. Energie obsažená v ČK je vždy vázána na organický podíl ČK, proto je dosti velký rozdíl v energii vztažené na sušinu ČK v případě porovnání surového a stabilizovaného ČK. **Energetický obsah ČK se nejčastěji vyjadřuje jako spalné teplo / výhřevnost, s kalorickou hodnotou.** Při energetickém využívání ČK je výhodné překlasifikovat stabilizovaný ČK z odpadu na tuhé alternativní palivo (TAP). Často se udává, že odvodněný vyhnílý ČK ze splaškových OV má obdobné složení sušiny jako hnědé uhlí, a to jak z hlediska kalorické hodnoty, tak i složení popelovin (Hartig, 2017). Kalorická hodnota vyhnílého sušeného ČK se může pohybovat mezi $8,5$ a $17 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, a pokud ČK nebyl podroben vyhnívání, může být jeho kalorická hodnota až $23 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Raček et al., 2020).

V návaznosti na publikace týkající se energetického využití ČK (Raček et al., 2018) (Raček et al., 2019) (Ševčík et al., 2020) lze konstatovat, že z řady možností přípravy ČK **pro energetické využití je prvním nezbytným krokem separace vlhkosti.** Standardně je obsažená voda v ČK v podmínkách ČR většinou separována

mechanicky (zahuštění a následné odvodnění), čímž ale není dosahováno dostatečného podílu sušiny. **Proto je pro energetické využití nutné ČK vysušit.** V závislosti na uvažované technologii může být předpoklad požadavku na charakteristickou frakci sušeného ČK. Některé sušárny ČK nabízejí na výstupu kalový granulát, což je již pro řadu technologií forma, která je schopna prostupu kotlem, či pyrolýzním, nebo zplyňovacím reaktorem. Další alternativou s pokročilejšími zrnitostními parametry je využití peletizace ČK lisováním.

Jak již bylo zmíněno výše, **sušený ČK má energetickou hodnotu podobnou méně kvalitnímu hnědému uhlí, proto se spalování ČK provádí spalováním přímo jako monospalování nebo jako spoluspalování společně s klasickým hnědým, černým uhlím nebo s komunálním odpadem, případně v cementárnách** (Stasta et al., 2006). **Popel ze spalování ČK obsahuje větší množství kovů, jmenovitě Cr, Cu, Ni, Pb, Zn a Fe a tento popel je tudíž toxičtější, než popel ze spalování uhlí** (Cenni et al., 2001). Popel z monospalování ČK obsahuje významné množství P určeného k materiálové recyklaci / transformaci.

6.1.1 Energie ze spalování čistírenského kalu

Základním a nejčastěji používaným způsobem zpracování biomasy, zahrnující také biosolids vč. ČK, je spalování. Jedná se o termickou přeměnu neboli oxidace materiálu za dostatečného přístupu kyslíku. Je to reakce exotermní, jejímž produktem je tepelná energie, kterou je možno dále využívat například pro výrobu tepla nebo elektrické energie. Teplotní podmínky při spalování se pohybují okolo 800-1 200 °C v závislosti na druhu spalovaného materiálu (Jakubes et al., 2006) (FITE a.s. & VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2010).

ČK je možné spalovat ve specializovaných spalovnách (monospalování ČK), nebo je možné je spoluspalovat (spoluspalování ČK) s energeticky bohatšími palivy v uhelných elektrárnách, spalovnách odpadů a cementárnách. Spalovny ČK jsou provozovány při teplotách 850-950 °C a vyšší teploty se nedoporučují z důvodů tavení popela. Jde o systémy s fluidním ložem nebo s etážovými pecemi. Spalovny ČK musí být vybaveny účinným systémem čištění spalin.

Aby byl ČK v rámci spalování využit jako zdroj energie, je nutné zajistit jeho autarkní spalování při adiabatické spalovací teplotě min. 850 °C, což vyžaduje splnění dvou podmínek i) zajištění vhodného ohniště a ii) zajištění paliva s minimální výhřevností / kalorickou hodnotou 4,2 MJ·kg⁻¹ sušiny ČK. **Pro účely energetického využití ČK je vhodné změnit klasifikaci stabilizovaného ČK na TAP** podle ČSN EN – 15357. TAP se podle normy ČSN EN 15359 – Tuhá alternativní paliva – Specifikace a třídy klasifikují na základě sledování výhřevnosti, obsahu chloru a rtuti, tedy dle ekonomického, technického a environmentálního hlediska. (Hartig, 2017)

6.1.2 Energie ze zplyňování čistírenského kalu

Zplyňování je přeměna biomasy na plyn probíhající za vyšších teplot a omezeného přístupu kyslíku. Základní podstatou je podstechiometrické množství kyslíku, jež zajistí přeměnu C pouze na CO. Podmínkou reakce je přítomnost zplyňovacího média, což je kyslík, popřípadě vzduch obohacený na minimálně 90 % kyslíkem. Teploty procesu se pohybují v rozmezí 1 000-1 500 °C. Syntézní plyn vznikající při zplyňování obsahuje hlavně CO a H, přičemž nežádoucí složky mají oproti spalování jiný charakter, protože tvorba vyšších uhlíkatých látek je potlačena. Syntézní plyn se využívá pro výrobu H, methanolu nebo kapalných paliv (Žvaková, 2017) (FITE a.s. & VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2010)

Dle původu tepla, jež je do procesu dodáváno, rozlišujeme dva způsoby zplyňování **i) autotermní a ii) alotermní zplyňování**. Autotermní zplyňování, tedy proces, který si sám pokrývá energetické potřeby spalovacími exotermními reakcemi, jež produkují zpětně využitelné teplo. Do reaktoru je nezbytné dodávat kyslík a výhřevnost vzniklého plynu je mírně nižší (2,5-8,0 MJ·m⁻³). Alotermní zplyňování vyžaduje externí přísun tepla, jenž je zajištěn předeříváním zplyňovacího média a paliva, otopem stěn reaktoru, popřípadě přívodem tepla přímo do reaktoru. Médium zde využívaným je vodní pára. **Plyn vznikající zplyňováním ČK má výhřevnost / kalorickou hodnotu cca 14 MJ·m⁻³ a je tedy lépe využitelný.** (Ochodek et al., 2007)

6.1.3 Energie z pyrolýzy čistírenského kalu

Jak již bylo popsáno v několika předešlých kapitolách, zejména v kapitolách 1.4.1 Pyrolýza čistírenského kalu a 4.2 Proces pyrolýzy, pyrolýza / torefakce jsou metody založené na termickém rozkladu organických složek materiálů v inertní atmosféře za nepřístupu oxidačních činidel. Výhodou různých druhů pyrolýzy např. proti spalování je možnost získat z produkovaného kondenzátu, či pyrolýzního oleje další hodnotné produkty, a ne pouze elektřinu a teplo (Fonts et al., 2012). Mimo to na rozdíl od spalování tyto dva procesy navíc neprodukují přímo CO₂ (Kos, 2015).

Energetické využití pyrolýzního oleje

Jedná se o složitou směs, kterou je možné analyzovat pouze pokročilými analytickými metodami. Orientační složení pyrolýzního oleje po pyrolýze ČK je následující: 20 % vody, 40 % sloučenin detekovaných plynovou chromatografií, 15 % netěkavých sloučenin detekovaných pomocí kapalinové chromatografie a 15 % neidentifikovaných sloučenin (Žvaková, 2017). Vlastnosti pyrolýzního oleje pocházejícího z mikrovlnné pyrolýzy jsou rozdílné v porovnání s pyrolýzním olejem z konvenčního způsobu ohřevu. Výhodou pyrolýzního oleje z mikrovlnné pyrolýzy je vyšší obsah C, vyšší kalorická hodnota a nižší obsah kyslíku (Huang et al., 2016). **Pyrolýzní olej má objemovou hmotnost kolem 1 200 kg·m⁻³ a kalorickou hodnotu 16-20 MJ·kg⁻¹. Kalorická hodnota pyrolýzního oleje je srovnatelná kalorické hodnotě biomasy a odpovídá přibližně 40 % výhřevnosti fosilních paliv.** Nižší kalorická hodnota je způsobena vysokým obsahem vody a vysokým obsahem kyslíku. **Pyrolýzní olej by**

mohl po úpravě nahradit palivo na bázi ropy, je ale potřeba použít petrochemické procesy úpravy. Typické fyzikální vlastnosti pyrolýzního oleje z biomasy a topného oleje jsou porovnány v Tab. 34.

Tab. 34 Typické fyzikální vlastnosti pyrolýzního oleje z biomasy a z topného oleje (Jayasinghe & Hawboldt, 2012)

Fyzikální vlastnosti	Pyrolýzní olej	Topný olej
Obsah vody (hm %)	15-30	0,1
pH	2,5	-
Specifická objemová hmotnost (g·cm ⁻³)	1,2	0,94
Elementární složení (%)	Uhlík	85
	Vodík	11
	Kyslík	1
	Dusík	0,3
Popel	0-0,2	0,1
Viskozita (cP)	40-100	180
Pevný podíl hm %)	0,2-1,0	1
Kalorická hodnota (MJ·kg ⁻¹)	16-19	40

Energetické využití pyrolýzního plynu

Stejně jako výtěžky pyrolýzního oleje se výtěžky pyrolýzního plynu liší v závislosti na vstupní surovině na procesu pyrolýzy. Jedním z nejdůležitějších parametrů je procesní teplota pyrolýzy, tedy při vyšší teplotě ve fluidním loži se zvyšuje výtěžek plynu. **Výtěžky plynu se pohybují v rozmezí 8-45 % pro biomasu a 5-30 % pro ČK.** Podobně jako u pyrolýzy biomasy jsou v pyrolýze ČK hlavní sloučeniny: CO, CO₂, CH₄, H₂, H₂S a lehké uhlovodíky. **V závislosti na parametrech pyrolýzy a vstupní suroviny se kalorická hodnota pyrolýzního plynu pohybuje v širokém intervalu hodnot 5-36 MJ·kg⁻¹.** Někteří autoři doporučují použít energii v pyrolýzním plynu pro samotný proces pyrolýzy nebo pro sušení ČK před pyrolýzou. Nicméně jedním z hlavních nedostatků pro energetické využití plynů může být mimo jiné vysoké množství znečišťující látky H₂S. (Fonts et al., 2012)

Energetické využití SCP / biocharu

SCP / biochar obvykle představuje hlavní produkt pyrolýzy ČK, jehož výtěžek se liší s ohledem na vstupní surovinu a proces pyrolýzy, obvykle v rozpětí 35-80 %. Významným energetickým znakem SCP z ČK, oproti biomase, je vysoký obsah popele. **Během pyrolýzy se organický C snižuje s rostoucí teplotou, zatímco většina anorganického obsahu zůstává v pevné matici SCP.** Většina kovů obsažených v sušeném ČK zůstává po pyrolýze ve výsledném SCP, tyto TK jsou zafixovány / imobilizovány do struktury C a stávající hůře vyluhovatelné do okolního prostředí. Některé TK (např. Hg nebo Cu) jsou volatilizovány a přecházejí s výpary do pyrolýzního oleje. **Kalorická hodnota SCP je dle literatury po pyrolýze 5-21 MJ·kg⁻¹,** kde nízké hodnoty intervalu jsou pro spalování neatraktivní. (Fonts et al., 2012)

V Tab. 35 jsou sumarizované dílčí výsledky energetického potenciálu vstupní suroviny a výstupního SCP po mikrovlnné pyrolýze ČK prostřednictvím pyrolýzní jednotky MP2 ze vstupního ČK z komunální ČOV1 a ČOV2 bez aditiv a s aditivu na bázi katalyzátoru a organického aditiva.

Tab. 35 Kalorická hodnota vstupní suroviny a SCP po mikrovlnné pyrolýze ČK

Zdroj ČK	Popis vstupní suroviny	Poměr ČK:ADD (%)	Kalorická hodnota (MJ·kg ⁻¹)
ČOV1	sušený ČK = prekurzor	100:0	12,2
	SCP z 100 % ČK	100:0	9,0
	SCP z 95 % ČK + 5 % zeolit	95:5	10,8
	SCP z 75 % ČK + 25 % piliny	75:25	15,1
	SCP z 50 % ČK + 50 % piliny	50:50	18,2
	SCP z 75 % ČK + 20 % piliny + 5 % zeolit	75:20:5	13,8
	SCP z 50 % ČK + 45 % piliny + 5 % zeolit	50:45:5	14,5
ČOV2	sušený ČK = prekurzor	100:0	13,7
	SCP z 100 % ČK	100:0	13,3
	SCP z 95 % ČK + 5 % zeolit	95:5	10,5
	SCP z 75 % ČK + 25 % piliny	75:25	15,8
	SCP z 50 % ČK + 50 % piliny	50:50	18,0
	SCP z 75 % ČK + 20 % piliny + 5 % zeolit	75:20:5	13,7
	SCP z 50 % ČK + 45 % piliny + 5 % zeolit	50:45:5	16,9

Na základě výsledků kalorických hodnot uvedených v Tab. 35 pro vzorky zpracované mikrovlnou pyrolýzou je zřejmé, že **kalorická hodnota u vzorku bez přidaného aditiva z ČOV1 klesla výrazně z 12,2→9,0 MJ·kg⁻¹** a u vzorku bez aditiva z **ČOV2 klesla nepatrně z 13,7→13,3 MJ·kg⁻¹**. V rámci přidaného aditiva na bázi katalyzátoru, v tomto případě zeolitu v množství 5 % došlo sice k poklesu kalorické hodnoty, ale v rámci vzorku z ČOV1 byla hodnota 10,8>9,0 MJ·kg⁻¹ pro vzorek bez aditiva a u vzorku z ČOV2 bylo tomu obráceně 10,5<13,3 MJ·kg⁻¹ pro vzorek bez aditiva. **Přidáním organického aditiva v podobě 25 %, respektive 50 % pilin došlo k navýšení kalorické hodnoty ve výstupním SCP po mikrovlnné pyrolýze až na hodnoty 15,1 a 18,2 MJ·kg⁻¹ pro vzorek z ČOV1, dále pak 15,8 a 18,0 MJ·kg⁻¹ pro vzorek z ČOV2.** Vzorky s přidaným katalyzátorem, tedy zeolitem v množství 5 % dosáhly kalorické hodnoty nižší než jen s organickým aditivem a to 13,8 a 14,5 MJ·kg⁻¹ pro vzorek z ČOV1, dále pak 13,7 a 16,9 MJ·kg⁻¹ pro vzorek z ČOV2. Z uvedených hodnot se dá vyvodit, že **přidání katalyzátoru v podobě zeolitu, tedy absorbentu mikrovlnného záření, má vliv na snížení kalorické hodnoty.**

V Tab. 36 jsou sumarizované dílčí výsledky energetického potenciálu vstupní suroviny a výstupního SCP po termické středněteplotní pyrolýze ČK bez aditiva zpracované pyrolýzní jednotkou TP1 a průmyslovými termickými středněteplotními pyrolýzními jednotkami TP2 a TP3.

Tab. 36 Kalorická hodnota vstupní suroviny a SCP po termické středněteplotní pyrolýze ČK

Zdroj ČK	Popis vstupní suroviny	Poměr ČK:ADD (%)	Kalorická hodnota (MJ·kg ⁻¹)
ČOV3	Sušený ČK = prekurzor	100:0	16,4
	SCP TP1		12,4
ČOV4	Sušený ČK = prekurzor	100:0	13,2
	SCP TP1		7,3
ČOV5	Sušený ČK = prekurzor	100:0	14,1
	SCP TP2		13,6
ČOV6	Sušený ČK = prekurzor	100:0	10,6
	SCP TP3		8,0

Na základě výsledků kalorických hodnot uvedených v Tab. 36 pro vzorky bez aditiva zpracované termickou středněteplotní pyrolýzou je zřejmé, že **kalorická hodnota u všech vzorků byla po středněteplotní pyrolýze nižší**. V rámci pyrolýzní jednotky TP1 umístěné na AdMaS VUT v Brně došlo ke snížení kalorické hodnoty procesem středněteplotní pyrolýzy z 16,4→12,4 MJ·kg⁻¹, respektive 13,2→7,3 MJ·kg⁻¹. V rámci průmyslových instalací středněteplotních pyrolýz ČK došlo u jednotky TP2 ke snížení z 14,1→13,6 MJ·kg⁻¹ a u jednotky TP3 z 10,6→8,0 MJ·kg⁻¹.

6.2 IMPLEMENTACE BIOCHARU V ZEMĚDĚLSTVÍ / MODROZELENÉ INFRASTRUKTUŘE

Na základě review článku (Novotny et al., 2022) vypracovaného ve spolupráci kolegů z AdMaS VUT v Brně a z Univerzity Banja Luka **SCP / biochar přidaný do substrátu při použití v zemědělství nebo do zelené střechy v rámci BGI zvyšuje kapacitu zadržování vody (WHC). WHC je schopnost materiálu zadržovat vodu v závislosti na celkovém objemu pórů, S_{BET}, struktuře pórů, použitém zdroji biomasy a struktuře půdy** (Weber & Quicker, 2018) (Bikbulatova et al., 2018). Zvýšení retenční schopnosti půdy pomocí SCP / biocharu je důležité pro půdy s vyšší obsahu písku, protože retence vody v těchto půdách je nízká a nedostatek vody je kritický pro počáteční růst rostlin (Laghari et al., 2015) (Basso et al., 2013). **Zadržování vody v půdě je důležité i pro stabilizaci půdního prostředí a zachování biologických funkcí půdy**. SCP / biochar s vyšším S_{BET} má významný vliv na WHC (Sarfaraz et al., 2021), S_{BET} SCP / biocharu se zvyšuje s rostoucí teplotou pyrolýzy (Weber & Quicker, 2018). Schopnost zadržovat vodu souvisí s hydrofobností biocharu. V biocharu produkovaném při teplotě nad 400–500 °C dochází k reakcím, které vedou ke ztrátě hydrofobnosti a biochar se stává hydrofilním a může vázat vodu (Kinney et al., 2012)

(Weber & Quicker, 2018). Vyšší hydrofobnost může být způsobena stlačeným vzduchem v pórech, zanášením porů dehty a oleji, které se při nižších teplotách neodpařily. Lepší výsledky pro biochar vznikající při vyšších teplotách jsou pravděpodobně způsobeny přítomností rozšířené nanopórové struktury zajišťující fyzikální adsorpci vody (Das & Sarmah, 2015). **Hydrofobnost čerstvě vyrobeného biocharu je způsobena tím, že biochar má obvykle velké molekuly s vysokou objemovou hmotnost H na povrchu, nicméně některé studie ukazují, že i v průběhu stárnutí biocharu může se zvýšit jeho hydrofobnost** (Mia et al., 2017) (Edeh & Mašek, 2022), podobného efektu lze dosáhnout např. oxidací povrchu biocharu při kontaktu se vzduchem a vodou (Basso et al., 2013).

Dále v rámci výzkumu na AdMaS VUT v Brně (Novotny et al., 2022) (Hlavínek et al., 2021) můžeme uvažovat s implementací SCP / biocharu po pyrolýze ČK pro proces sanace půdy. **Sanace půdy je proces, při kterém se znečišťující látky dostávají do kontaktu s biocharem v půdě a na jejím povrchu se adsorbují nečistoty. Aplikací biocharu do půdy odstraníme / imobilizujeme organické polutanty** (antibiotika, pesticidy, PAH, PCB atd.), ale i **anorganické látky jako např. TK** (Wang & Wang, 2019) (Wang et al., 2021) (Nartey & Zhao, 2014) (Yaashikaa et al., 2020). Biochar má mnoho vlastností, které podporují sanaci půdy, mezi ně patří např. S_{BET}, vysoký obsah C, aromaticita, stabilita a CEC (Wang & Wang, 2019) (Gelardi & Parikh, 2021) (Oni et al., 2019).

Množství biocharu přidaného do půdy pro sanaci TK se ve studiích liší a představuje 0,5–30 % (He et al., 2019). Kovové ionty jsou silně adsorbovány na specifická aktivní místa obsahující fenolické a karboxylové funkční skupiny na povrchu biocharu (Nartey & Zhao, 2014). **Podle současných výzkumů lze mechanismy odstraňování / imobilizace TK přidáním biocharu připsat elektrostatickým interakcím, srážení a dalším reakcím** (Peng et al., 2011) (Lu et al., 2012) (Jiang et al., 2012). Zabudování biocharu do půdy zvyšuje počet negativních nábojů na povrch půdy, kvůli klesajícímu zeta potenciálu a nárůstu CEC (Peng et al., 2011). Proto se zvyšuje elektrostatická přitažlivost mezi kladně nabitými TK a půdou. Důvodem srážení TK je zvýšení pH půdy v důsledku přidání biocharu (Lu et al., 2012). **Řada studií** (Beesley & Marmiroli, 2011) (Bian et al., 2014) **poskytla spolehlivá data o účinnosti biocharu při odstraňování TK z vodných roztoků a půdy**. Autoři Beesley a Marmiroli (Beesley & Marmiroli, 2011) použili biochar a významně snížili koncentrace Cd a Zn. Výsledky této studie ukázaly trojnásobné snížení koncentrace Cd a 45násobné snížení koncentrace Zn. Tříleté sledování (Bian et al., 2014) vliv biocharu vyrobeného pyrolýzou pšeničné slámy v aplikačních dávkách 0, 10, 20, 30 a 40 t·ha⁻¹ pozitivně ovlivnil snížení koncentrace Cd a Pb. Mezi aplikačními dávkami nebyl žádný významný rozdíl. Pokles koncentrace Cd se mezi roky měnil a pohyboval se mezi 28–71 % a pokles koncentrace Pb byl mezi 17–80 %. K imobilizaci Pb a Cd došlo také k výměně kationtů na porézní uhlíkové struktuře.

Dále na základě publikovaných dat lze **mechanismus odstraňování organických polutantů popsat jako povrchovou adsorpci a rovnovážnou distribucí /**

rozdělováním. Adsorpce se týká zejména povrchových interakcí vedoucích k adhezí znečišťujících látek na povrch biocharu, zatímco **sorpce zahrnuje jak povrchovou adsorpci, tak i rovnovážnou distribuci molekul znečišťujících látek v mikropórech biocharu.** Sorpce probíhá ve vztahu k povrchovým vlastnostem, jako je S_{BET} , objem mikropórů a velikost pórů (Kwon & Pignatello, 2005) (Ennis et al., 2012).

Sekvestrace půdního C je proces, při kterém se CO_2 odstraňuje z atmosféry a ukládá se do zásoby C v půdě. Pokračující zvyšování atmosférického CO_2 a globálních teplot může mít řadu různých důsledků pro vstup C do půdy prostřednictvím kontrol rychlosti fotosyntézy a ztrát C dýcháním a rozkladem (Yaashikaa et al., 2020) (Galinato et al., 2011). **Sekvestrace C prostřednictvím ukládání biocharu do půdy je jednou z vhodných metod pro zmírnění dopadů změny klimatu** (Lehmann et al., 2006). Při vyšších teplotách pyrolýzy se sice tvoří stabilnější biochar, ale přesto bylo zjištěno, že nejvyšší sekvestrace C je při 500 °C (Purakayastha et al., 2015). Stabilita biocharu je ovlivněna poměrem H/C, kdy jeho nízká hodnota (pod 0,7) ztěžuje rozklad biocharu v půdě (Wijitkosum & Jiwnok, 2019) (Li et al., 2019). **Odstraňování CO_2 v BGI,** zejména prostřednictvím zelených střeš, probíhá na dvou úrovních **i) přímé odstraňování CO_2 v listové ploše rostlin pomocí fotosyntézy a ukládání C v substrátu a rostlinách a ii) nepřímé snižování CO_2 úsporou energie na vytápění a chlazení budov** (Liu & Li, 2012) (Shafique et al., 2020). Současně i travní porosty v městských parcích mají velký potenciál pro ukládání C v půdě (přibližně 25–150 g·cm²·rok⁻¹) (Shafique et al., 2020). Podle autorů (Woolf et al., 2010) může **globální udržitelné zavádění biocharu kompenzovat maximálně 12 % současných antropogenních emisí CO_2 -C.** Optimální složení substrátu a tloušťka vrstvy zelené střešy spolu s výběrem rostlin hraje velmi důležitou roli při návrhu těchto konstrukcí. Správně navržená zelená střeš s ohledem na tyto parametry bude v budoucnu splňovat výkon při zachycování a maximálním ukládání C na střešách. Autoři Shafique et al. (Shafique et al., 2020) porovnávali mnoho studií zaměřených na sekvestraci C v zelených střešách BGI. Výsledky ukazují, že zelená střeš bez přídatku C má skladovací potenciál 0,3–9,8 kg C·m²·rok⁻¹. Ve studii (Chen et al., 2018) bylo 10 % biocharu použito v pěstebním médiu zelené střešy v hloubce substrátu 25 cm. Podle publikovaných výsledků bylo uloženo 9,33 kg C·m²·rok⁻¹ a bylo potvrzeno, že **biochar má díky své dlouhodobé stabilitě vysoký potenciál pro ukládání C** (Chen et al., 2018).

Biochar zapravený do půdy má schopnost účinně odstraňovat skleníkové plyny (Lehmann & Joseph, 2009) (Oni et al., 2019) (Mukherjee & Lal, 2013) **a hlavní charakteristiky biocharu pro redukci skleníkových plynů zahrnují plochu povrchu, funkční skupiny, velikost pórů, prostor pórů, elementární složení, pH a sorpční kapacita.** Přítomnost funkčních skupin, jako jsou karboxylové nebo hydroxylové skupiny na povrchu biocharu, může adsorbovat skleníkové plyny, a tak snížit jejich emise ve srovnání s neupravenou půdou (Mandal et al., 2016). Biochar vyrobený ze dřeva prokázal lepší schopnost zmírňovat skleníkové plyny ve srovnání s biocharem vyrobeným ze zvířecího odpadu a biosolids (Li et al., 2019). **Biochar produkováný pyrolýzou při vyšších teplotách, tedy nad 600 °C, se ukázal být**

účinnější při odstraňování N₂O (Li et al., 2019), což se připisuje především vysokému povrchovému biocharu, který poskytuje více adsorpčních míst pro oxidy dusíku, což snižuje redukci těchto plynů (Oni et al., 2019). **Velmi stabilní biochar vydrží v půdě více než stovky let, než projde chemickým a mikrobiálním rozkladem, především díky jeho polycyklické aromatické struktuře** (Lehmann & Joseph, 2009) (Singh & Cowie, 2010). Bylo prokázáno, že **biochar má velmi pozitivní vliv na snižování emisí skleníkových plynů, což má za následek zpožděnou produkci CO₂, snížení N₂O, produkci syntézního plynu jako náhradu za fosilní paliva pro výrobu tepla nebo elektřiny, snížení množství paliva pro pěstování nebo zavlažování a snížení produkce dusíkatých hnojiv s vysokými emisemi skleníkových plynů** (Singh et al., 2010) (Wood & Cowie, 2004). Autoři Gelardi et al. (Gelardi & Parikh, 2021) porovnali pozorování z 88 studií, které zahrnovaly zmírňování skleníkových plynů, zejména N₂O, a zjistili, že biochar v půdě dokáže odstranit N₂O až o 32 %, nicméně tento efekt nebyl dlouhodobý a po roce měření bylo odstranění již zanedbatelné. Autoři Woolf et al. (Woolf et al., 2010) odhadli, že globální zavedení systémů biocharu by mohlo snížit globální emise skleníkových plynů přibližně o 1,8 Gt CO₂ ekvivalent ročně, nebo 12 % současného antropogenního ekvivalentu CO₂, s 50 % snížením v důsledku sekvence C, 30 % z náhrady fosilních paliv a 20 % z eliminovaných emisí CH₄ a N₂O.

6.2.1 Implementace biocharu v zemědělství

V rámci výzkumného projektu **TA ČR č. TJ02000261 Potenciál torefakce k úpravě čistírenských kalů pro jejich další využití** (Žižlavská et al., 2021) popsaného již v kapitole 4.2.1 Jednotky mikrovlnné pyrolýzy čistírenského kalu byly týmem z Mendelovy univerzity provedeny nádobové pokusy s rostlinami salátu *Lactuca sativa* varianta Briliant. Jako kontrolní varianta sloužily rostliny kultivované v substrátu TS 3 (Pasič) a rostliny kultivované v tomto substrátu s přidavkem standardního zemědělského biocharu (2,5; 5 a 7 %). Experimentální varianty pak byly kultivovány v substrátu s přidavkem SCP / biocharu vyrobených z ČK mikrovlnou pyrolýzou. **Biochar byl přidáván v koncentraci 2,5; 5 nebo 7,5 % a byl smíchan se substrátem ve výslednou homogenní směs, a to pro každou kultivační nádobu samostatně.** Rostliny byly pěstovány v nádobách o objemu 1 litru v řízených podmínkách skleníku v areálu Mendelovy univerzity po dobu 8 týdnů, a to pro každou variantu 4 rostliny.

V rámci tohoto experimentu byly testovány účinky biocharu vyrobeného z ČK (BC) v kombinaci s pilinami (SD) a zeolitem (Z): sledovanými vlastnostmi půdy byly základní fyzikální a biologické kvalitativní ukazatele: pH, mikrobiologická aktivita (enzymy a půdní respirace) a růstové parametry experimentálních rostlin včetně obsahu listových pigmentů.

Na základě výsledků v rámci projektu TA ČR č. TJ02000261 (Žižlavská et al., 2021) bylo možné **diskutovat o účincích biocharu vyrobeného mikrovlnnou pyrolýzou**

ČK a dalších aditiv (katalyzátoru a organických aditiv) **na půdu a růst rostlin** tyto závěry, tedy ve porovnání s kontrolním vzorkem:

- SCP / biochar z ČK připravený bez aditiva, v tomto případě zeolitu, v nižších dávkách snižoval půdní reakci, tedy pH. Nižší dávky SCP / biocharu se zeolitem a vyšší dávkou pilin měly výrazný acidifikační účinek, což vedlo k výraznému poklesu pH,
- zvýšení mikrobiální aktivity enzymu dehydrogenasa (DHA) bylo dosaženo vyšším přísunem organické hmoty SCP / biocharu bez a s pilinami. Současně měl SCP / biochar z ČK pravděpodobně inhibiční účinek (vlivem předpokládaných kontaminantů) na DHA, jejíž pokles rostl s aplikační dávkou SCP / biocharu. Možný chelatační účinek koaplikovaného zeolitu nebo vyšší dávky pilin v pyrolyzované směsi tento efekt tlumil,
- vyšší přísun pyrolyzovaného materiálu z SCP / biocharu zvyšoval aktivitu ureasy, pravděpodobně z důvodu většího množství N v biocharu. Zeolit v biocharu (skrze stabilizaci kationtů např. Ca^{2+}) pravděpodobně zvýšil využitelnost (a snížil vyplavování) P, což vedlo k nižší mineralizační aktivitě spojené s poklesem aktivity fosfatasy. Vysoké dávky biocharu spojené s hodnotami pH minimalizujícími dostupnost půdního P, vedly k možné zvýšené potřebě mineralizace P a nárůstu aktivity fosfatasy,
- půdní respirace se jevila být nejvíce ovlivněna potenciálním biostatickým účinkem kontaminantů z biocharu, výsledné respirační aktivity byly výsledkem bilance mezi stimulací vyšším přísunem degradovatelné organické hmoty a represivním efektem dané aplikační dávky SCP / biocharu,
- žádné signifikantní zvýšení sušiny salátu (oproti kontrole) vlivem aplikace jakékoliv kombinace a dávky SCP / biocharu a aditiv nebylo zjištěno. I zde lze předpokládat negativní vliv, škodlivých, fytostatických látek, obsažených (pravděpodobně) v SCP / biocharu. Nízké dávky biocharu bez aditiv měly výrazně menší negativní dopad,
- lze předpokládat, že celková vitalita rostlin není aplikací SCP / biocharu ovlivněna přímo, ale až sekundárně změnou půdních vlastností a mikrobiální aktivity, které mají vliv na celkovou dostupnost živin v půdě a také vodní režim,
- jak vyplývá z některých studií má aplikace biocharu pozitivní dopad na kultivaci rostlin především na půdách s nižším obsahem organické hmoty. Substrát použitý pro kultivaci rostlin v experimentu měl poměrně vysoký podíl organické hmoty,
- jelikož efekt aplikovaného SCP / biocharu na kultivaci rostliny (i půdní vlastnosti) je proměnlivý v čase, lze předpokládat, že při kultivaci déle rostoucích plodin by bylo dosaženo signifikantnějších rozdílů mezi jednotlivými variantami.

Díličí výsledky z projektu TA ČR č. TJ02000261 (Žižlavská et al., 2021), ve vztahu k implementaci SCP / biocharu připraveného mikrovlnou pyrolýzou ČK do zemědělství, byly zveřejněny v samostatné publikaci (Lonova et al., 2022), která se zaměřuje na definování vlivu ČK na půdní mikrobiologii, stav živin a rostlinnou biomasu. Níže jsou sumarizovány vybrané výsledky z této společné publikace.

Biochar po mikrovlnné pyrolýze ČK byl smíchán se zeolitem nebo/a s pilinami, jak je uvedeno v Tab. 37. Biochar byl aplikován do půdy ve třech dávkách odpovídající uvedeným hmotnostním procentům biocharu v půdě: 2,5 %, 5 % a 7,5 % (25, 50, 75 t·ha⁻¹).

Tab. 37 Příprava vzorků pro nádobové pokusy doplněná biocharem po mikrovlnné pyrolýze ČK, pilin a zeolitu (Lonova et al., 2022)

Úprava	Složení vstupní suroviny pro mikrovlnnou pyrolýzu	Označení
2,5 %hm biochar (ČK + zeolit)	95 %hm ČK + 5 %hm zeolit	2,5 % BC (Z)
5 %hm biochar (ČK + zeolit)	95 %hm ČK + 5 %hm zeolit	5 % BC (Z)
7,5 %hm biochar (ČK + zeolit)	95 %hm ČK + 5 %hm zeolit	7,5 % BC (Z)
2,5 %hm biochar (ČK + piliny)	75 %hm ČK + 25 %hm piliny	2,5 % BC (SD)
5 %hm biochar (ČK + piliny)	75 %hm ČK + 25 %hm piliny	5 % BC (SD)
7,5 %hm biochar (ČK + piliny)	75 %hm ČK + 25 %hm piliny	7,5 % BC (SD)
2,5 %hm biochar (ČK + piliny + zeolit)	75 %hm ČK + 20 %hm piliny + 5 %hm zeolite	2,5 % BC (SD+Z)
5 %hm biochar (ČK + piliny + zeolit)	75 %hm ČK + 20 %hm piliny + 5 %hm zeolite	5 % BC (SD+Z)
7,5 %hm biochar (ČK + piliny + zeolit)	75 %hm ČK + 20 %hm piliny + 5 %hm zeolite	7,5 % BC (SD+Z)

Poznámky: BC-biochar, SD-piliny, Z-zeolit.

I přes zvýšenou mikrobiální aktivitu půdních mikroorganismů, použití tohoto konkrétního SCP / biocharu po mikrovlnné pyrolýze ČK nevyšlo ani nesnížilo výnos biomasy, což lze vysvětlit následovně: i) množství N uvolněného z SCP / biocharu bylo dostatečně vysoké, aby podpořilo půdní mikroorganismus a nedocházelo k žádné konkurenci mezi půdním mikrobiomem a kořeny rostlin *Lactuca sativa* a ii) délka experimentu byla příliš krátká a účinek na rostlinu se nemohl projevit, tedy SCP / biochar ovlivnil půdní mikrobiologické procesy, ale účinek na rostliny se dostavil se zpožděním, iii) TK, jejichž vyšší obsah je častým problémem městských ČK, nedotkl se ani jednoho půdní mikrobiomu ani rostliny, což potvrzuje jeho fixaci a imobilizaci ve struktuře SCP / biocharu. (Lonova et al., 2022)

Publikovaná studie (Lonova et al., 2022) dospěla k závěru, že mikrovlnná pyrolýza ČK s produkovaným SCP / biocharem vykazovala sníženou mikrobiologickou stabilitu obsahu C a byla pravděpodobně méně účinná při sekvestraci C v půdě. Produkovaný SCP / biochar významně ovlivnil chemické a mikrobiologické vlastnosti půdy. Zejména pH půdy bylo významně sníženo v důsledku aplikace SCP / biocharu vyrobeného z ČK a pilin, zatímco dehydrogenáza, β -glukosidáza, arylsulfatáza, fosfatáza, ureáza, N-acetyl- β -D-glukosaminidáza byla zvýšena. Úroveň aplikace SCP / biocharu byla rozhodujícím faktorem při řízení enzymových aktivit. Přidané organické aditivo

k podobě dřevěných pilin podporovalo dostupnost živin ve výsledných SCP / biocharech a indukovala vyšší aktivitu enzymů mineralizujících živiny, zatímco zeolit zpomaloval uvolňování živin z půdy a domněle imobilizoval enzymy. Tento společný účinek biocharu po mikrovlnné pyrolýze ČK, pilin a zeolitu prospíval získávání živin rostlinou ve srovnání s mikrobiálním příjmem živin. Tento účinek však nebyl doprovázen změněným výnosem biomasy salátu, protože čerstvá a suchá nadzemní biomasa nevykazovala žádný významný rozdíl mezi všemi experimentálními ošetřeními. Přestože SCP / biochar pyrolyzovaný ze vstupní peletizované suroviny složené z ČK + SD + Z (v dávce 5 % ČK) nezjistil žádné zlepšení v množství biomasy hlávkového salátu, vykazoval nejvyšší obsah fotosyntetického pigmentu (chlorofyl a, b, karotenoidy) a představuje případný přístup ve výrobě SCP / biocharu na bázi ČK s požadovanými vlastnostmi pro půdní / zemědělské aplikace.

6.2.2 Implementace biocharu v modrozelené infrastruktuře

V rámci výzkumu implementace SCP / biocharu připraveného pyrolýzou z ČK do BGI mohu popsat příklad instalace zelených demonstračních střeš provedených pracovníky AdMaS VUT v Brně na Agronomické fakultě Univerzity Banja Luka v Bosně a Hercegovině v rámci mezinárodního projektu „**Využití biocharu jako materiálově transformovaných odpadů pro extenzivní zelené střechy**“, ve kterém je autor habilitační práce spoluřešitelem uvedeného projektu a v rámci kterého už byly publikovány první výsledky (Novotný et al., 2022).

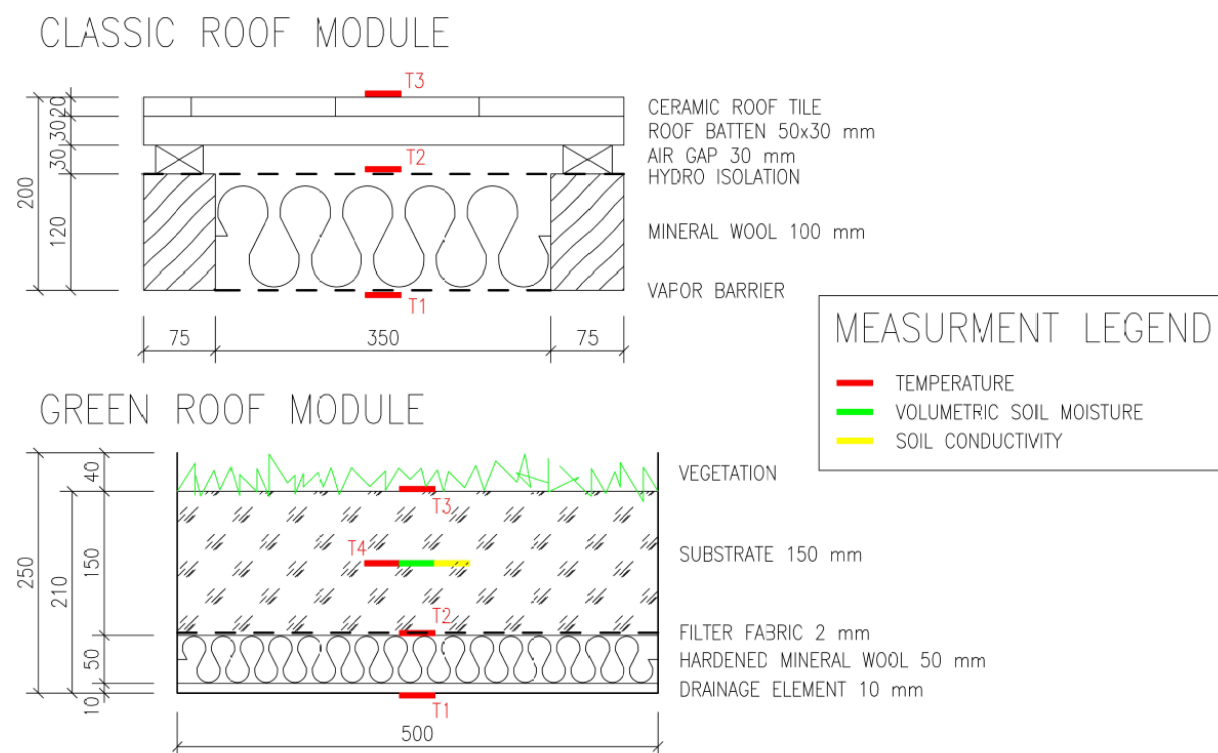
V rámci tohoto projektu je na vybrané lokalitě umístěno 7 experimentálních modulů s různou skladbou konstrukce zelené střechy s implementací inovativních substrátů obsahujících mimo jiné SCP / biochar z organického odpadu včetně vstupního materiálu v podobě ČK. Banja Luka se vyznačuje mírným klimatem s průměrnou roční teplotou 11 °C a ročními srážkami 1 000 mm.

V rámci testování je / bude přednostně zkoumán vliv SCP / biocharu na substrát a vegetaci a vývoj a stav vegetace bude dokumentován v monitorovacím období 1-2 let. Vodní retence každého substrátu bude vyhodnocena s ohledem na naměřené srážky a bude vypočtena evapotranspirace z vegetačních ploch. Tepelné vlastnosti každého substrátu budou porovnány na základě teplotních čidel umístěných v různých hloubkách ve vztahu k měřené teplotě vzduchu a slunečnímu záření. Jsou / budou provedeny fyzikálně-chemické analýzy organické složky substrátu obsahující SCP / biochar. Budou vyhodnoceny fyzikálně-chemické ukazatele výluhů z umělého odtoku dešťových vod jednotlivých modulů.

Na demonstrační lokalitě je instalováno celkem sedm experimentálních modulů (šest modulů se substrátem a kobercem Sedum a jeden modul se standardní keramickou krytinou). Modul zelené střechy je vyroben z nerezové oceli tloušťky 3 mm o rozměru 500×1000×250 mm, účinná plocha modulu je 0,5 m². Modul slouží jako nepropustná vana s jednou perforovanou stranou, kde je umístěna odtoková hrana a žlab pro odvod dešťové vody. V nerezovém modulu je hydroakumulační vrstva, tedy fólie a minerální vlna tloušťky 50 mm, na které je separační vrstva v podobě geotextilie, dále substrát

a vegetační rohož. Klasický modul střešní konstrukce je vyroben z dřevěných trámů a hranolů. Konstrukce využívá parozábranu, tepelně izolační minerální vlnu tloušťky 100 mm, hydroizolační membránu a střešní krytinu. Všechny moduly jsou osazeny na podklad z cementotřískové desky. Schéma konstrukce je na Obr. 26.

Instalace modulů byla provedena ve dnech 8. až 9. 8. 2022 v prostorách univerzity Banja Luka ve spolupráci s AdMaS VUT v Brně a pedagogickými a výzkumnými pracovníky z University Banja Luka. Autor habilitační práce v rámci instalace zajistil přípravu substrátu pro zelené moduly střech, tedy míchání jednotlivých složek substrátu včetně SCP / biocharu vyrobeného pyrolýzou z ČK.



Obr. 26 Schéma složení experimentálních modulů na demonstrační lokalitě v Banja Luka (Novotný et al., 2022)

Experimentální moduly zelených střech jsou vybaveny měřicím zařízením od Fiedler: měření dešťové vody (PF200 s objemem článku 200 mm), měření teploty (PT100-KP), měření vlhkosti půdy a vodivosti (CS650-DS). Meteorologická stanice je instalována s měřením: atmosférického tlaku (ATM11), relativní vlhkosti a teploty vzduchu (RVT13/RK), rychlosti větru (WS103), globálního záření (NR LITE2) a srážek (SR02 s povodím 200 cm²). Všechny senzory jsou připojeny k telemetrické stanici H7 s online přenosem pro budoucí vyhodnocení.

Skladba substrátů vegetačních modulů vychází z užitého vzoru č. 34637 Substrát pro zelené střechy (Sněhota et al., 2020), který byl zpracován ve spolupráci VUT v Brně a ČVUT, autor habilitační práce je spoluautorem tohoto užitého vzoru. **Technické řešení se týká substrátu pro zelené střechy s podílem recyklovaného kameniva a pyrolýzovaného stabilizovaného produktu, v tomto případě SCP / biocharu.**

Hlavními složkami substrátu jsou tříděný stavební recyklát na bázi cihlářské drti, která slouží jako anorganická, částečně vodě odolná složka substrátu, a biochar, který představuje stabilní organickou složku substrátu. Kromě těchto složek substrát obsahuje další konvenční organické a anorganické složky, jako je keramzit, drcená opuka a rašelina. Složení hmoty každého substrátu je popsáno v Tab. 38. Organická složka substrátu je v každém modulu odlišná a zahrnuje dřevěný biochar, biochar z ČK, biochar z gastro odpadu, sušený ČK a kompost obsahující ČK. Ukázka použitých materiálů je na fotografiích Obr. 27.

Tab. 38 Složení substrátu v jednotlivém modulu zelené střechy (Novotný et al., 2022)

Označení	Expandovaný jíl	Drcená opuka	Rašelina	Cihelná drť	Biochar ze dřeva	Biochar z ČK	Biochar z gastro odpadu	Sušený ČK	Kompost s ČK
(% hmotnost)									
M1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
M2	18,0	28,1	11,2	42,7	-	-	-	-	-
M3	16,5	25,8	10,3	39,2	-	-	-	8,2	-
M4	16,5	25,8	10,3	39,2	-	8,2	-	-	-
M5	16,5	25,8	10,3	39,2	-	-	8,2	-	-
M6	16,5	25,8	10,3	39,2	8,2	-	-	-	-
M7	16,5	25,8	10,3	39,2	-	-	-	-	8,2

Poznámky: M1: klasická střecha s keramickou krytinou, M2: standardní zelená střecha, M3: zelená střecha se sušeným ČK, M4: zelená střecha s biocharem z ČK, M5: zelená střecha s biocharem z gastro odpadu, M6: zelená střecha s biocharem ze dřeva, M7: zelená střecha s kompostem obsahujícím ČK

Předpěstované rozchodníkové rohože jsou pěstovány na tvrdnoucí kokosové rohoži ($350 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$) s tkanou polypropylenovou síťovinou pro zpevnění. Jednotlivé rohože jsou minimálně na 85 % plochy pokryty směsí rozchodníků. Tloušťka rohože je 20-30 mm a hmotnost rohože je $7-12 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ v závislosti na nasycení vodou. Vegetaci tvoří směs 4-12 druhů rostlin.

Po vybudování experimentálních modulů, instalaci senzorů a meteorologické stanice bylo dnem 15. 08. 2022 zahájeno období monitorování. Během období monitorování probíhá / bude probíhat pravidelná údržba a čištění monitorovacího zařízení a samotných modulů zelených střech kolegy z Univerzity Banja Luka. V prvním měsíci po pokládce se střechy pravidelně zavlažují, aby se rozchodníkový koberec uchytil v substrátu.



Obr. 27 Ukázka materiálů použitých v substrátech pro zelené střechy (1: keramzit frakce 4/8 mm, 2: keramzit frakce 8/16 mm, 3: drcená opuka frakce 0/12 mm, 4: rašelina, 5: cihelná drť frakce 4/8 mm, 6: biochar ze dřeva, 7: biochar z ČK, 8: biochar z gastro odpadu, 9: sušený ČK, 10: kompost s ČK) (Novotný et al., 2022)

Na fotografii v Obr. 28 je zachycen stav dokončených zelených střech z instalace uskutečněné v srpnu 2022 v areálu Univerzity Banja Luka.



Obr. 28 Fotografie pořízená v srpnu 2022 při dokončení testovacích modulů zelených střech v areálu Univerzity Banja Luka

SCP / biochar má řadu unikátních fyzikálně-chemických vlastností (obsah živin, vysoký měrný povrch, a tedy schopnost zadržovat vodu atd.). Z těchto důvodů je vhodným materiálem pro tvorbu substrátů pro řadu vegetačních konstrukcí (zelené střechy, fasády, zelená parkoviště, zelené stěny atd.), který zde pozitivně ovlivňuje: chemické složení substrátu, dodává živiny do půdy, má zásadní vliv na vodní režim zelených střech (snižuje celkový odtok a snižuje množství živin v odtoku). SCP / biochar obsahuje dlouhodobě stabilní C, který je formou sekvestrace do životního prostředí a tím snižuje uhlíkovou stopu.

Z vodohospodářského hlediska lze přínosy z výzkumu implementace SCP / biocharu připraveného pyrolýzou různodruhových organických odpadů včetně ČK rozdělit do následujících bodů (Novotný et al., 2022):

- i) zelené střechy v kombinaci s biocharem mají velký potenciál chránit kvalitu povodí a snižovat riziko povodní při extrémních srážkách. Zelené střechy díky své retenční schopnosti dokážou pojmout významné množství vody a následně ji postupně uvolňovat. Maximální množství vody, které zelená střecha pojme, závisí na skladbě a vrstvě substrátu, druhu zeleně a skladbě střechy,
- ii) zelené střechy mají potenciál zlepšit tepelný výkon střešního systému prostřednictvím zastínění, izolace a evapotranspirace, čímž se dosáhne snížení energetické náročnosti dané budovy na chlazení a vytápění budovy se zelenou střechou a následný provoz chlazení a vytápění náklady. Snížení teploty městských povrchů pomáhá v boji proti městskému tepelnému ostrovu,
- iii) vlhkost substrátu v zelené střeše a samotná vegetace zajišťují dodatečnou evapotranspiraci, která ochlazuje fotovoltaiku odpařováním vody, takže solární články pracují při nižších teplotách a s vyšší účinností. Zelené střechy s fotovoltaikou jsou ideální nejen z energetického hlediska, ale také pro podporu biodiverzity,
- iv) pozitivní vliv na půdní ekosystém (rostlinný i mikrobiální) mají živiny obsažené v biocharu a také jeho schopnost vázat a postupně uvolňovat živiny zpět do půdy. Biochar je schopen zabránit nadměrnému vyplavování a tím i ztrátě živin. Delší zadržení živin v půdě dále zvyšuje objemovou hmotnost a kvalitu zeleně,
- v) rostliny spotřebovávají CO₂ a produkují kyslík. Množství produkovaného kyslíku závisí na listové ploše a kvalitě zeleného pokryvu, nikoli na samotném zeleném pokryvu. Na zelených střechách se prach odstraňuje při dešti, kde se zachycuje ve vegetační vrstvě a stává se součástí substrátu,
- vi) přeměna organické frakce odpadu na biochar je jedním z udržitelných řešení kvůli vysokému množství produkovaného organického odpadu. V posledních letech byl biochar zkoumán jako půdní doplněk pro zlepšení kvality a úrodnosti půdy, jako adsorbent pro odstraňování znečišťujících látek z půdního prostředí a jako možnost ukládání uhlíku v půdě vedoucí ke zmírnění emisí skleníkových plynů.

6.3 ZHODNOCENÍ

V rámci výzkumu materiálové transformace organického odpadu pro materiálové využití jsme se okrajově zaměřili na definování potenciálu SCP / biocharu jako adsorbentu pro snížení koncentrace mikropolutantů v odpadní vodě a pro čištění tunelových vod v podstatě jako náhrada za konvenční GAC.

Z hlediska hlavních směrů transformace ČK mikrovlnnou a středněteplotní pyrolýzou pro materiálové využití je prioritní implementace SCP / biocharu do i) energetického využití nebo využití v ii) zemědělství / BGI.

Z řady možností přípravy ČK pro energetické využití je prvním nezbytným krokem separace vlhkosti. Standardně je obsažená voda v ČK většinou separována mechanicky (zahuštění a následné odvodnění), čímž ale není dosahováno dostatečného podílu sušiny, proto je pro energetické využití nutné ČK vysušit. Sušený ČK má energetickou hodnotu podobnou méně kvalitnímu hnědému uhlí, proto se spalování ČK provádí spalováním přímo jako monospalování nebo jako spoluspalování společně s klasickým hnědým, černým uhlím nebo s komunálním odpadem, případně v cementárnách. Mikrovlnná a středněteplotní pyrolýza jsou metody založené na termickém rozkladu organických složek materiálů obsažených v ČK v inertní atmosféře za nepřístupu oxidačních činidel. V rámci energetického využití jednotlivých produktů pyrolýzy je možné konstatovat následující:

- kvalitní pyrolýzní olej má objemovou hmotnost kolem $1\ 200\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a kalorickou hodnotu $16\text{-}20\ \text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$. Kalorická hodnota pyrolýzního oleje je srovnatelná kalorické hodnotě biomasy a odpovídá přibližně 40 % výhřevnosti fosilních paliv. Nižší kalorická hodnota je způsobena vysokým obsahem vody a vysokým obsahem kyslíku. Pyrolýzní olej by mohl po úpravě nahradit palivo na bázi ropy, je ale potřeba použít petrochemické procesy úpravy,
- výtěžky pyrolýzního plynu se pohybují v rozmezí 8-45 % pro biomasu a 5-30 % pro ČK. Podobně jako u pyrolýzy biomasy jsou v pyrolýze ČK hlavní sloučeniny: CO, CO₂, CH₄, H₂, H₂S a lehké uhlovodíky. V závislosti na parametrech pyrolýzy a vstupní suroviny se kalorická hodnota pyrolýzního plynu pohybuje v širokém intervalu hodnot $5\text{-}36\ \text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$,
- výtěžek SCP / biochar po pyrolýze ČK je obvykle v rozpětí 35-80 % a je dán zejména složením vstupní suroviny. Významným energetickým znakem SCP z ČK, oproti biomase, je vysoký obsah popele. Během pyrolýzy se organický C snižuje s rostoucí teplotou, zatímco většina anorganického obsahu zůstává v pevné matici SCP. Většina kovů obsažených v sušeném ČK zůstává po pyrolýze ve výsledném SCP, tyto TK jsou zafixovány / imobilizovány do struktury C a stávající hůře vyluhovatelné do okolního prostředí. Kalorická hodnota SCP je dle literatury po pyrolýze $5\text{-}21\ \text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$,
- vzorky, které byly zpracované mikrovlnnou pyrolýzou bez přidaného aditiva, zaznamenaly výrazný pokles kalorické hodnoty z $12,2\rightarrow 9,0\ \text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$

a z $13,7 \rightarrow 13,3 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$. V rámci přidaného aditiva na bázi zeolitu v množství 5 % došlo sice k poklesu kalorické hodnoty, v rámci prvního vzorku z $10,8 > 9,0 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ a u druhého vzorku tomu bylo obráceně $10,5 < 13,3 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$. Přidáním organického aditiva v podobě 25 %, respektive 50 % pilin došlo k navýšení kalorické hodnoty ve výstupním na hodnoty 15,1 a $18,2 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ pro první vzorek a 15,8 a $18,0 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ pro druhý vzorek. Vzorky s přidaným katalyzátorem, tedy zeolitem v množství 5 % dosáhly kalorické hodnoty nižší než jen s organickým aditivem, pak tedy přidání katalyzátoru v podobě zeolitu má vliv na snížení kalorické hodnoty,

- kalorická hodnota u všech vzorků zpracovaných středněteplotní pyrolýzou byla nižší. V rámci pyrolýzní jednotky TP1 došlo ke snížení kalorické hodnoty z $16,4 \rightarrow 12,4 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, respektive z $13,2 \rightarrow 7,3 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$. V rámci průmyslových instalací došlo u jednotky TP2 ke snížení z $14,1 \rightarrow 13,6 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ a u jednotky TP3 z $10,6 \rightarrow 8,0 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.

SCP / biochar přidaný do substrátu při použití v zemědělství nebo do zelené střechy v rámci BGI zvyšuje WHC, tedy schopnost materiálu zadržovat vodu v závislosti na celkovém objemu pórů, S_{BET} , struktuře pórů, použitém zdroji biomasy a struktuře půdy. Zadržování vody v půdě je důležité i pro stabilizaci půdního prostředí a zachování biologických funkcí půdy. V rámci praktických aplikací je možné uvažovat s implementací SCP / biocharu po pyrolýze ČK pro proces sanace půdy, jedná se o proces, při kterém se znečišťující látky dostávají do kontaktu s biocharem v půdě a na jejím povrchu se adsorbují nečistoty. Aplikací biocharu do půdy odstraníme / imobilizujeme organické polutanty, ale i anorganické látky jako např. TK. Sekvestrace C prostřednictvím ukládání biocharu do půdy je jednou z vhodných metod pro zmírnění dopadů změny klimatu, při kterém se CO_2 odstraňuje z atmosféry a ukládá se do zásoby C v půdě. Současně biochar má velmi pozitivní vliv na snižování emisí skleníkových plynů, což má za následek zpožděnou produkci CO_2 , snížení N_2O , produkci syntézního plynu jako náhradu za fosilní paliva pro výrobu tepla nebo elektřiny, snížení množství paliva pro pěstování nebo zavlažování a snížení produkce dusíkatých hnojiv s vysokými emisemi skleníkových plynů.

V rámci implementace SCP / biocharu v zemědělství byl přidáván v koncentraci 2,5; 5 nebo 7,5 % a byl smíchán se substrátem ve výslednou homogenní směs, a to pro každou kultivační nádobu samostatně pro nádobové pokusy. V rámci experimentu byly testovány účinky biocharu vyrobeného mikrovlnnou pyrolýzou ČK v kombinaci s pilinami a zeolitem: sledovanými vlastnostmi půdy byly základní fyzikální a biologické kvalitativní ukazatele: pH, mikrobiologická aktivita a růstové parametry experimentálních rostlin včetně obsahu listových pigmentů s následujícími dílčími závěry:

- SCP / biochar bez aditiva v nižších dávkách snižoval půdní reakci, tedy pH. Nižší dávky biocharu se zeolitem a vyšší dávkou pilin měly výrazný acidifikační účinek, což vedlo k výraznému poklesu pH,
- zvýšení mikrobiální aktivity DHA bylo dosaženo vyšším přísunem organické hmoty biocharu. Současně měl biochar z ČK pravděpodobně inhibiční účinek na DHA, jejíž

pokles rostl s aplikační dávkou biocharu. Možný chelatační účinek koaplikovaného zeolitu nebo vyšší dávky pilin v pyrolyzované směsi tento efekt tlumil,

- vyšší přísun pyrolyzovaného materiálu z biocharu zvyšoval aktivitu ureasy, pravděpodobně z důvodu většího množství N v biocharu. Zeolit v biocharu pravděpodobně zvýšil využitelnost P, což vedlo k nižší mineralizační aktivitě spojené s poklesem aktivity fosfatasy. Vysoké dávky SCP / biocharu spojené s hodnotami pH minimalizujícími dostupnost půdního P, vedly k možné zvýšené potřebě mineralizace P a nárůstu aktivity fosfatasy,
- půdní respirace se jevila být nejvíce ovlivněna potenciálním biostatickým účinkem kontaminant z SCP / biocharu výsledné respirační aktivity byly výsledkem bilance mezi stimulací vyšším přísunem degradovatelné organické hmoty a represivním efektem dané aplikační dávky SCP / biocharu,
- žádné signifikantní zvýšení sušiny salátu (oproti kontrole) vlivem aplikace jakékoliv kombinace a dávky biocharu a aditiv nebylo zjištěno. I zde lze předpokládat negativní vliv, škodlivých, fytostatických látek, obsažených v biocharu. Nízké dávky biocharu bez aditiv měly výrazně menší negativní dopad,
- lze předpokládat, že celková vitalita rostlin není aplikací SCP / biocharu ovlivněna přímo, ale až sekundárně změnou půdních vlastností a mikrobiální aktivity, které mají vliv na celkovou dostupnost živin v půdě a také vodní režim,
- jak vyplývá z některých studií, aplikace biocharu má pozitivní dopad na kultivaci rostlin především na půdách s nižším obsahem organické hmoty. Substrát použitý pro kultivaci rostlin v experimentu měl poměrně vysoký podíl organické hmoty,
- efekt aplikovaného SCP / biocharu na kultivaci rostliny (i půdní vlastnosti) je proměnlivý v čase, lze předpokládat, že při kultivaci déle rostoucích plodin by bylo dosaženo signifikantnějších rozdílů mezi jednotlivými variantami.

V rámci implementace SCP / biocharu v BGI lze zmínit příklad instalace 7 experimentálních modulů s různou skladbou konstrukce zelené střechy a s implementací inovativních substrátů obsahujících mimo jiné SCP / biochar z organického odpadu včetně vstupního materiálu v podobě ČK. V rámci testování je / bude přednostně zkoumán vliv SCP / biocharu na substrát a vegetaci a vývoj a stav vegetace bude dokumentován v monitorovacím období 1-2 let. Skladba substrátů vegetačních modulů vychází z užitého vzoru č. 34637 Substrát pro zelené střechy, který byl zpracován ve spolupráci VUT v Brně a ČVUT, autor habilitační práce je spoluautorem tohoto užitého vzoru. Technické řešení se týká substrátu pro zelené střechy s podílem recyklovaného kameniva a pyrolyzovaného stabilizovaného produktu, v tomto případě SCP / biocharu. SCP / biochar má řadu unikátních fyzikálně-chemických vlastností, proto je vhodným materiálem pro tvorbu substrátů pro řadu vegetačních konstrukcí (zelené střechy, fasády, zelená parkoviště, zelené stěny atd.), který zde pozitivně ovlivňuje: chemické složení substrátu, dodává živiny do půdy, má zásadní vliv na vodní režim zelených střech (snižuje celkový odtok a snižuje množství živin v odtoku). SCP / biochar obsahuje dlouhodobě stabilní C, který je formou sekvestrace do životního prostředí a tím snižuje uhlíkovou stopu.

7 ZÁVĚR

Termické metody zpracování organických odpadů, jako je spalování, zplyňování, hydrotermální karbonizace, pyrolýza a torefakce představují akceptovatelná řešení pro zpracování čistírenského kalu, ale vyžadují další pokračování ve výzkumu. Kromě termického zpracování čistírenského kalu a s tím související vyrobené elektrické a/nebo tepelné energie tak čistírenský kal může být materiálově transformován na nový produkt aplikovatelný / využitelný v zemědělství nebo v rámci modrozelené infrastruktury měst.

Koncept modrozelené infrastruktury kombinuje modrý a zelený přístup pro využití vyčištěné odpadní vody pro zelené střechy, stěny a parkovací stání. Výzkumnou aplikační výzvou je implementace pevného uhlíkatého produktu jako jednoho ze tří produktů pyrolýzy, v podobě nosiče živin, stabilního uhlíku a obsahujícího vysoký specifický povrch mimo jiné využitelný pro zadržování vody v modrozelené infrastruktuře. Koncept modrozelené infrastruktury směřuje k zachycení srážek, tedy k vytvoření vodní retence čímž dojde ke snížení povrchového odtoku do stokového systému, dále budou využity živiny v pevném uhlíkatém produktu / biocharu po mikrovlnné nebo středněteplotní pyrolýze ČK budou využity rostlinami, čímž bude naplněna myšlenka „od odpadu k produktu“. V případě zelených parkovišť může dojít navíc k fixaci / imobilizaci potenciálních znečišťujících látek právě do struktury pevného uhlíkatého produktu / biocharu.

V rámci výzkumu prováděného na AdMaS VUT v Brně jsme se zaměřili na definování potenciálu použití technologie pyrolýzy a to pro materiálovou transformaci pevného uhlíkatého produktu / biocharu po mikrovlnné a středněteplotní pyrolýze čistírenského kalu s jeho následnou implementací do i) energetického využití nebo do využití v ii) zemědělství / modrozelené infrastruktuře. Z komerčně aplikovatelného hlediska, pro certifikaci pevného uhlíkatého produktu / biocharu po pyrolýze do podoby pomocné půdní látky nebo pro certifikaci biocharu podle mezinárodních předpisů bylo / je nutné se zaměřit na kvalitativní parametry vstupní suroviny a také na samotné procesní parametry mikrovlnné a středněteplotní pyrolýzy. Dosažené výsledky z výzkumu pyrolýzy čistírenského kalu odhalují akceptovatelný směr ekologického způsobu materiálové transformace čistírenského kalu do podoby dále využitelného produktu, který patří k důležitým strategiím oběhového hospodářství Evropské unie.

7.1 ZÁVĚREČNÁ DISKUZE A ZÁVĚRY

Habilitační práce sumarizuje dosavadní výsledky 7letého výzkumu materiálové transformace čistírenského kalu prostřednictvím mikrovlnné a středněteplotní pyrolýzy s implementací jednoho ze tří produktů pyrolýzy, v tomto případě hlavního produktu pevného uhlíkatého produktu / biocharu do i) energetického využití nebo využití v ii) zemědělství / modrozelené infrastruktuře.

Hlavní cíle habilitační práce a současně výzkumu pyrolýzy čistírenského kalu pro materiálovou transformaci, kdy cílem bylo i) popsat proces mikrovlnné a středněteplotní pyrolýzy pro materiálovou transformaci, ii) provést kompletní charakteristiku pevného uhlíkatého produktu / biocharu připraveného procesem mikrovlnné a středněteplotní pyrolýzy a iii) definovat potenciál pevného uhlíkatého produktu / biocharu po mikrovlnné a středněteplotní pyrolýze čistírenského kalu pro materiálovou transformaci v souladu s myšlenkou „od odpadu k produktu“, byly splněny.

V rámci cíle i) sušení čistírenského kalu je nezbytným krokem vedoucím ke snížení nákladů na dopravu čistírenského kalu do regionálních svozových center kalového hospodářství komunálních čistíren odpadních vod. Pro podmínky České republiky jsou preferovány pásové a solární sušárny čistírenského kalu. Pro snížení podílu prachovité konzistence sušeného čistírenského kalu, nebo pak smíchaného sušeného čistírenského kalu s aditivy je možné zařadit jako další proces předpřípravy pro pyrolýzu proces peletizace sušeného čistírenského kalu s možností přidání aditiv na bázi katalyzátoru nebo organického aditiva pro zlepšení samotného procesu pyrolýzy a/nebo pro zlepšení vlastností výstupních produktů pyrolýzy. Výzkum mikrovlnné a středněteplotní pyrolýzy čistírenského kalu na AdMaS VUT v Brně probíhal na jednotkách MP1, MP2 a TP1 se zaměřením na vliv aditiv na procesní teplotu, dobu zdržení a výtěžky tří produktů pyrolýzy i) pevný uhlíkatý produkt / biochar, ii) pyrolýzní olej a iii) pyrolýzní plyn. Dále v rámci výzkumu středněteplotní pyrolýzy jsme vyhodnotili charakteristiky pevného uhlíkatého produktu z průmyslových středněteplotních pyrolýzních jednotek TP2 a TP3.

V rámci cíle ii) jsem provedl charakteristiku pevného uhlíkatého produktu / biocharu po mikrovlnné a středněteplotní pyrolýze podle mezinárodních předpisů pro tři hlavní účely: i) elementární složení, ii) agronomická hlediska a iii) potenciální environmentální rizika. V rámci i) elementárního složení vyhodnocení jsem se zaměřil na následující charakteristiky pevného uhlíkatého produktu / biocharu: celkový obsah uhlíku, organického uhlíku, poměr C:N pro potenciální imobilizaci dusíku, poměr H:C pro aromaticitu, poměr O:C pro stabilitu, P, N a specifický povrch S_{BET} . V rámci ii) agronomických úvah jsem popsal následující: obsah minerálního popela, pH, kationtová výměnná kapacita a elektrická vodivost. Dále pak iii) mezi potenciální rizika ohrožení životního prostředí patří zejména: těžké kovy a organické polutanty. Procesy sušení snižují obsah farmaceutik v čistírenském kalu v rozsahu 10–50 %, přičemž část těchto látek se zcela odstraní, část je odstraněna částečně. Perspektivně se jeví spojení procesu sušení s mikrovlnnou pyrolýzou čistírenského kalu, kdy účinnosti odstraňování farmaceutik se jeví poměrně vysoké (až do 95 %). Je zřejmé, že pyrolýzní zpracování nebo spalování čistírenského kalu při vysokých teplotách (nad 500 °C) rozloží a odstraní všechny organické látky z čistírenského kalu. Dále lze konstatovat, že tři testované vzorky pevného uhlíkatého produktu / biocharu podrobené testům ekotoxicity byly negativní, mikrovlnná a středněteplotní pyrolýza měla tedy pozitivní dopad na zajištění ekotoxicity podle legislativních předpisů.

Dále v rámci plnění cíle iii) mohu konstatovat, že z hlediska hlavních směrů transformace čistírenského kalu mikrovlnnou a středněteplotní pyrolýzou pro materiálové využití je prioritní implementace sušeného čistírenského kalu do energetického využití a implementace pevného uhlíkatého produktu / biocharu do zemědělství / modrozelené infrastruktury. Sušený čistírenský kal má energetickou hodnotu podobnou méně kvalitnímu hnědému uhlí, proto se spalování čistírenského kalu provádí spalováním přímo jako monospalování nebo jako spoluspalování společně s klasickým hnědým, černým uhlím nebo s komunálním odpadem, případně v cementárnách. V rámci energetického využití jednotlivých produktů pyrolýzy je možné konstatovat následující kalorické hodnoty produktů pyrolýzy: kvalitní pyrolýzní olej 16-20 MJ·kg⁻¹, pyrolýzní plyn v rozmezí 5-36 MJ·kg⁻¹ a pevný uhlíkatý produkt / biochar bez přidaného aditiva 9,0-12,4 MJ·kg⁻¹ po mikrovlnné a středněteplotní pyrolýze čistírenského kalu. Kalorická hodnota u pevného uhlíkatého produktu se obecně po procesu pyrolýzy snižuje, tudíž nedává smysl implementovat proces pyrolýzy za účelem energetického využití tohoto produktu. Pevný uhlíkatý produkt / biochar přidaný do půdy při použití v zemědělství nebo do substrátu zelené střechy v rámci modrozelené infrastruktury zvyšuje kapacitu zadržování vody v závislosti na celkovém objemu pórů, specifickém povrchu S_{BET} , struktuře pórů. Zadržování vody v půdě / substrátu je důležité i pro stabilizaci půdního prostředí a zachování biologických funkcí půdy. Sekvestrace uhlíku prostřednictvím ukládání biocharu do půdy je jednou z vhodných metod pro zmírnění dopadů změny klimatu, při kterém se oxid uhličitý odstraňuje z atmosféry a ukládá se do zásoby uhlíku v půdě. Současně pevný uhlíkatý produkt / biochar má velmi pozitivní vliv na snižování emisí skleníkových plynů, což má za následek zpožděnou produkci oxidu uhličitého, snížení oxidů dusíku, produkci syntézního plynu jako náhradu za fosilní paliva pro výrobu tepla a/nebo elektřiny, snížení množství paliva pro pěstování nebo zavlažování a snížení produkce dusíkatých hnojiv s vysokými emisemi skleníkových plynů. V rámci tohoto cíle byl popsán experiment testování účinků biocharu vyrobeného mikrovlnnou pyrolýzou čistírenského kalu v kombinaci s pilinami a zeolitem, kde sledovanými vlastnostmi půdy byly základní fyzikální a biologické kvalitativní ukazatele jako pH, mikrobiologická aktivita a růstové parametry experimentálních rostlin včetně obsahu listových pigmentů. Dále pak byl popsán příklad instalace zelených demonstračních střeš provedených v rámci mezinárodní spolupráce na univerzitě v Banja Luka.

7.2 VLASTNÍ PŘÍNOSY A DOPORUČENÍ

Hlavním přínosem habilitační práce je sumarizace dosavadních výsledků 7letého výzkumu na AdMaS VUT v Brně zaměřeného na mikrovlnnou a středněteplotní pyrolýzu čistírenského kalu pro materiálovou transformaci s implementací pevného uhlíkatého produktu do i) energetického využití nebo využití v ii) zemědělství / modrozelené infrastruktury.

V rámci aplikovaného výzkumu jsem zkoumal proces mikrovlnné a středněteplotní pyrolýzy čistírenského kalu se zaměřením na následující proměnné parametry: míchání čistírenského kalu s aditivou, proces peletizace, doba zdržení v pyrolýze,

teplota procesu pyrolýzy a další parametry jako je výtěžek pevného uhlíkatého produktu, výtěžek pyrolýzního oleje, výtěžek pyrolýzního plynu, obsah těžkých kovů, výhřevnost, organický uhlík, pH, elektrická vodivost, specifický povrch apod.

Vlastní přínos spatřuji v provedeném výzkumu, který jsem publikoval / spolupublikoval v několika mezinárodních impaktovaných časopisech (Ševčík et al., 2018) (Racek et al., 2019) (Racek et al., 2020) (Chorazy et al., 2020) (Raček et al., 2022) (Lonova et al., 2022). V těchto článcích jsem se prioritně zaměřil na dílčí výzkumné úkoly, a to na proces předpřípravy čistírenského kalu (míchání s aditivou na bázi organického aditiva / katalyzátoru, respektive absorbentu mikrovlnného záření), dále pak na proces mikrovlnné pyrolýzy se zaměřením na výstupní produkty pyrolýzy. Podstatným vlastním přínosem je provedení kompletní charakteristiky pevného uhlíkatého produktu, tedy sumarizace a vyhodnocení jeho složení včetně stanovení imobilizace / fixace těžkých kovů ve struktuře uhlíku. Tyto výzkumné úkoly byly mimo jiné řešeny v rámci projektu TA ČR, ve kterém jsem byl v pozici řešitele za partnera projektu. V neposlední řadě jsem se podílel na výzkumném úkolu definování potenciálu pro možnou certifikaci pevného uhlíkatého produktu do podoby biocharu. Výzkum mikrovlnné a středněteplotní pyrolýzy dále pokračuje v implementaci pevného uhlíkatého produktu v substrátech testovacích modulů zelených střech instalovaných v areálu Univerzity Banja Luka, a zelených střech a zeleného parkovacího stání na AdMaS VUT v Brně, kde u těchto projektů jsem spoluřešitel.

V rámci doporučení bych zmínil potřebu certifikace pevného uhlíkatého produktu do podoby pomocné půdní látky, organického / minerálního hnojiva nebo biocharu, kdy je v podstatě potřeba připravit velkoobjemovou šarži (minimálně ve stovkách kg) a v rámci aplikovaného výzkumu se opětovně zaměřit na kvalitativní parametry vstupní suroviny a samotný proces pyrolýzy na jednotce produkující toto množství, tedy s jednotce s kontinuálním provozem. Nezbytností bude pak provedení nádobových pokusů se zaměřením mimo jiné na růst rostlin.

7.3 DALŠÍ ROZVOJ POZNÁNÍ Z HLEDISKA PRAXE, VĚDY A VÝZKUMU

Další rozvoj poznání z hlediska praxe spatřuji ve vysokém potenciálu technologie mikrovlnné pyrolýzy čistírenského kalu u komunálních ČOV do 50 000 ekvivalentních obyvatel, kde je absence průmyslového znečištění v podobě zejména těžkých kovů, a kde se předpokládá vyšší obsah organické části v čistírenském kalu. Mikrovlnná pyrolýza / torefakce se ovšem jeví také jako atraktivní technologie pro zpracování jiných organických materiálů za účelem výroby dále využitelných produktů. Proces středněteplotní pyrolýzy s konvenčním ohřevem má už také dvě reálné instalace v České republice a dají se předpokládat další. V současné chvíli tyto průmyslové instalace středněteplotní pyrolýzy jsou primárně zaměřené na energetické využití pyrolýzního oleje a pyrolýzního plynu, který se spaluje rovnou v místě instalace a produkované teplo se zpětně využívá. Nicméně vysoký potenciál spatřuji v možnostech implementace pevného uhlíkatého produktu jako po mikrovlnné tak i po středněteplotní pyrolýze čistírenského kalu. Kvalitativní parametry tohoto pevného

uhlíkatého produktu souvisí se vstupní surovinou, proto se jeví minimálně v případě mikrovlnné pyrolýzy atraktivní míchání s aditivou, zejména pak s katalyzátorem, který je absorbentem mikrovlnného záření a zvyšuje / zrychluje proces depolymerizace organické části ve vstupní surovině. U středněteplotní pyrolýzy je atraktivní vyšší specifický povrch S_{BET} , který pak souvisí se zvýšením vodní retence, zvýšením sorpční kapacity apod. Čas ukáže, která z pyrolýzních technologií bude mít vyšší potenciál v praxi, a to zejména z pohledu provozních parametrů, ale také z pohledu následné certifikace pevného uhlíkatého produktu do podoby pomocné půdní látky, organického / minerálního hnojiva nebo biocharu.

Další rozvoj poznání z hlediska výzkumu u mikrovlnné pyrolýzy spatřuji v nutnosti dokončení vývoje jednotky s kontinuálním provozem, u které nyní probíhají prvotní testy na AdMaS VUT v Brně. U této jednotky mikrovlnné pyrolýzy s kontinuálním provozem, bude potřeba provést řadu testů spočívajících opět v míchání sušeného čistírenského kalu s aditivou, peletizaci s následnou pyrolýzou vstupní peletizovaného materiálu za účelem definování procesní teploty, doby zdržení, výtěžků jednotlivých produktů. Dalším nezbytným krokem je provedení kompletní charakteristiky pevného uhlíkatého produktu za účelem certifikace do podoby pomocné půdní látky, organického / minerálního hnojiva nebo biocharu podle legislativních předpisů. Z pohledu výzkumu je nutné se zaměřit také na implementaci pevného uhlíkatého produktu s implementací do zemědělství a do modrozelené infrastruktury s dlouhodobým ověřením chování pevného uhlíkatého produktu / biocharu na půdu, mikroorganismy a rostliny. Mezi základní parametry určené k dlouhodobému sledování a vyhodnocení jsou vodní retence, imobilizace / fixace znečišťujících látek ale také nutrientů, stabilita uhlíku, mikroklima v prostoru zelené infrastruktury apod.

Závěrem mohu konstatovat, že dosavadní výsledky výzkumu poskytují směr ekologického způsobu materiálové transformace čistírenského kalu prostřednictvím mikrovlnné a středněteplotní pyrolýzy, který patří k důležitým strategiím oběhového hospodářství Evropské unie.

POUŽITÁ LITERATURA

2014/24/EU: Directive 2014/24/EU of the European Parliament and of the Council of 26 February 2014 on public procurement and repealing Directive 2004/18/EC Text with EEA relevance, (2014). The European Parliament and the Council of the European Union. <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2014/24/oj>

86/278/EEC: Consolidated text: Council Directive of 12 June 1986 on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture (86/278/EEC), (1986). The European Parliament and the Council of the European Union. <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/1986/278/2022-01-01>

86/278/EHS. (1986). Směrnice rady: o ochraně životního prostředí a zejména půdy při používání kalů z čistíren odpadních vod v zemědělství.

91/271/EHS. (1991). Směrnice Rady: o čištění městských odpadních vod.

A European Green Deal: European Commission. Retrieved 2022-12-24, from https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal_en

Agar, D., Kwapinska, M., & Leahy, J. (2018). Pyrolysis of wastewater sludge and composted organic fines from municipal solid waste: laboratory reactor characterisation and product distribution. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(36), 35874-35882. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1463-y>

Agrafioti, E., Bouras, G., Kalderis, D., & Diamadopoulos, E. (2013). Biochar production by sewage sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101, 72-78. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.02.010>

Antunes, E., Schumann, J., Brodie, G., Jacob, M., & Schneider, P. (2017). Biochar produced from biosolids using a single-mode microwave: Characterisation and its potential for phosphorus removal. *Journal of Environmental Management*, 196, 119-126. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.02.080>

Atienza-Martínez, M., Fonts, I., Lázaro, L., Ceamanos, J., & Gea, G. (2015). Fast pyrolysis of torrefied sewage sludge in a fluidized bed reactor. *Chemical Engineering Journal*, 259, 467-480. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.004>

Austria opts for mandatory phosphorus recovery from sewage sludge. Retrieved 2022-12-27, from <https://phosphorusplatform.eu/scope-in-print/news/1396-austria-mandatory-p-recovery#>

Basso, A., Miguez, F., Laird, D., Horton, R., & Westgate, M. (2013). Assessing potential of biochar for increasing water-holding capacity of sandy soils. *GCB Bioenergy*, 5(2), 132-143. <https://doi.org/10.1111/gcbb.12026>

Beesley, L., & Marmiroli, M. (2011). The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar. *Environmental Pollution*, 159(2), 474-480. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.10.016>

- Bian, R., Joseph, S., Cui, L., Pan, G., Li, L., Liu, X., Zhang, A., Rutledge, H., Wong, S., Chia, C., Marjo, C., Gong, B., Munroe, P., & Donne, S. (2014). A three-year experiment confirms continuous immobilization of cadmium and lead in contaminated paddy field with biochar amendment. *Journal of Hazardous Materials*, 272, 121-128. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.03.017>
- Bikbulatova, S., Tahmasebi, A., Zhang, Z., Rish, S., & Yu, J. (2018). Understanding water retention behavior and mechanism in bio-char. *Fuel Processing Technology*, 169, 101-111. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.09.025>
- Bodík, I., Ivanová, L., Szabová, P., Plekancová, M., Raček, J., Hlavínek, P., Grabic, R., & Vojs Staňová, A. (2019). Pomáha sušenie alebo pyrolýza odstraňovať farmaceutika z kalov?. In *Rekonštrukcie stokových sietí a čistiarní odpadových vod* (pp. 222-229). Výskumný ústav vodného hospodárstva Bratislava.
- Bridgwater, A. (2003). Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal*, 91(2-3), 87-102. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(02\)00142-0](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(02)00142-0)
- Callegari, A., & Capodaglio, A. (2018). Properties and Beneficial Uses of (Bio)Chars, with Special Attention to Products from Sewage Sludge Pyrolysis. *Resources*, 7(1). <https://doi.org/10.3390/resources7010020>
- Capodaglio, A., & Callegari, A. (2018). Feedstock and process influence on biodiesel produced from waste sewage sludge. *Journal of Environmental Management*, 216, 176-182. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.089>
- Carpenter, S., Caraco, N., Correll, D., Howarth, R., Sharpley, A., & Smith, V. (1998). NONPOINT POLLUTION OF SURFACE WATERS WITH PHOSPHORUS AND NITROGEN. *Ecological Applications*, 8(3), 559-568. [https://doi.org/10.1890/1051-0761\(1998\)008\[0559:NPOSWW\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/1051-0761(1998)008[0559:NPOSWW]2.0.CO;2)
- Carr, S., Liu, J., & Tesoro, A. (2016). Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants. *Water Research*, 91, 174-182. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.002>
- Castaldi, M. (2017). Biomass and RDF Gasification Utilizing Ballistic Heating TGA Analysis. In E. Rada, *Thermochemical Waste Treatment: Combustion, Gasification and Other Methodologies* (pp. 33-51). CRC Press.
- Cenni, R., Janisch, B., Spliethoff, H., & Hein, K. (2001). Legislative and environmental issues on the use of ash from coal and municipal sewage sludge co-firing as construction material. *Waste Management*, 21(1), 17-31. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(00\)00074-X](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(00)00074-X)
- Clark, D., & Sutton, W. (1996). Microwave Processing of Materials. *Annual Review of Materials Science*, 26(1), 299-331. <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.26.080196.001503>

COM(2019) 128 final: 7. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council and the European Economic and Social Committee. European Union Strategic Approach to Pharmaceuticals in the Environment. (2019). https://ec.europa.eu/environment/water/water-dangersub/pdf/strategic_approach_pharmaceuticals_env.PDF

COM/2022/541 final: Proposal for a DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL concerning urban wastewater treatment (recast), (2022). The European Parliament and the Council of the European Union. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=COM%3A2022%3A541%3AFIN&qid=1666880732789>

Contaminants of Emerging Concern including Pharmaceuticals and Personal Care Products. (2022). In <https://www.epa.gov/wqc/contaminants-emerging-concern-including-pharmaceuticals-and-personal-care-products>. EPA. <https://www.epa.gov/wqc/contaminants-emerging-concern-including-pharmaceuticals-and-personal-care-products>

Cooper, J., Lombardi, R., Boardman, D., & Carliell-Marquet, C. (2011). The future distribution and production of global phosphate rock reserves. *Resources, Conservation and Recycling*, 57, 78-86. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.09.009>

ČR. Vyhláška 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 (ČR 2005). Ministerstvo životního prostředí.

ČR. Zákon č. 541/2020 Sb.: o odpadech (ČR 2020).

Daneshgar, S., Callegari, A., Capodaglio, A., & Vaccari, D. (2018). The Potential Phosphorus Crisis: Resource Conservation and Possible Escape Technologies. *Resources*, 7(2). <https://doi.org/10.3390/resources7020037>

Das, O., & Sarmah, A. (2015). The love–hate relationship of pyrolysis biochar and water: A perspective. *Science of The Total Environment*, 512-513, 682-685. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.061>

EBC. (2022). In : *European Biochar Certificate: Guidelines for a Sustainable Production of Biochar*. European Biochar Foundation, Version 10.2E of 8th December 2022.

Edeh, I., & Mašek, O. (2022). The role of biochar particle size and hydrophobicity in improving soil hydraulic properties. *European Journal of Soil Science*, 73(1). <https://doi.org/10.1111/ejss.13138>

Ennis, C., Evans, A., Islam, M., Ralebitso-Senior, T., & Senior, E. (2012). Biochar: Carbon Sequestration, Land Remediation, and Impacts on Soil Microbiology. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42(22), 2311-2364. <https://doi.org/10.1080/10643389.2011.574115>

Eurostat. Sewage sludge production and disposal. Retrieved 2022-12-27, from https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/ENV_WW_SPD__custom_4315303/default/table?lang=en

Ex-post evaluation of certain waste stream Directives: Final report. (2014). European Commission – DG Environment. https://ec.europa.eu/environment/pdf/waste/target_review/Final%20Report%20Ex-Post.pdf

Farm to Fork strategy: for a fair, healthy and environmentally-friendly food system. Retrieved 2022-12-24, from https://food.ec.europa.eu/horizontal-topics/farm-fork-strategy_en

FITE a.s., & VŠB - Technická univerzita Ostrava. (2010). Studie zařízení na pyrolitický rozklad odpadů: část II. shrnutí zkušeností z provozu pilotní pyrolýzní jednotky Pyromatik a podobných zařízení.

Fitzer, E., Kochling, K., Boehm, H., & Marsh, H. (1995). Recommended terminology for the description of carbon as a solid (IUPAC Recommendations 1995). *Pure and Applied Chemistry*, 67(3), 473-506. <https://doi.org/10.1351/pac199567030473>

Fonts, I., Gea, G., Azuara, M., Ábrego, J., & Arauzo, J. (2012). Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(5), 2781-2805. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.070>

Fungai, F., & Parikh, S. (2020). Chemical, Physical, and Surface Characterization of Biochar (Chapter 4). In Y. Ok, S. Uchimiya, S. Chang & N. Bolan, *Biochar: Production, Characterization, and Applications* (pp. 68-69). CRC Press.

Galinato, S., Yoder, J., & Granatstein, D. (2011). The economic value of biochar in crop production and carbon sequestration. *Energy Policy*, 39(10), 6344-6350. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2011.07.035>

Gelardi, D., & Parikh, S. (2021). Soils and Beyond: Optimizing Sustainability Opportunities for Biochar. *Sustainability*, 13(18). <https://doi.org/10.3390/su131810079>

Glaser, B., Haumaier, L., Guggenberger, G., & Zech, W. (2001). The 'Terra Preta' phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics. *Naturwissenschaften*, 88(1), 37-41. <https://doi.org/10.1007/s001140000193>

Hartig, K. (2017). Problematika kalového hospodářství - termická destrukce kalů. *Vodní hospodářství*, 67(5), 3-7.

He, L., Zhong, H., Liu, G., Dai, Z., Brookes, P., & Xu, J. (2019). Remediation of heavy metal contaminated soils by biochar: Mechanisms, potential risks and applications in China. *Environmental Pollution*, 252, 846-855. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.151>

Hlavínek, P., Chorazy, T., & Novotný, M. (2021). Výzkumná zpráva č. SR122157035: Koncepční řešení pro modrozelenou infrastrukturu měst a obcí. Centrum AdMaS, VUT v Brně.

- Hlavínek, P., Chorazy, T., Raček, J., Macsek, T., Čekon, M., Novotný, M., & Agócssová, Á. (2019). Zpráva o měření tepelně vlhkostních podmínek na pilotní instalaci solární sušárny ve městě Třešť: Projekt č. TN01000056/03 REVOZIM Recyklace vody a odpadů v rámci zelené infrastruktury měst. Centrum AdMaS, VUT v Brně.
- Hlavínek, P., Chorazy, T., Raček, J., Macsek, T., & Novotný, M. (2021). Výzkumná zpráva č. SR122057157: Provedení zkoušek biocharu pro jeho inovativní využití jako substrátu zelených parkovišť. Centrum AdMaS, VUT v Brně.
- Hlavínek, P., Chorazy, T., Raček, J., & Ševčík, J. (2021). Výzkumná zpráva č. SR122057127: Provedení analýz na vybraných vzorcích různého čistírenského kalu z různých čistíren odpadních vod nad 2000 EO. Centrum AdMaS, VUT v Brně.
- Hlavínek, P., Raček, J., & Chorazy, T. (2022). Výzkumná zpráva č. č. SR122257088: Definování potenciálu biocharu jako produktu pyrolýzního zpracování čistírenského kalu. Centrum AdMaS, VUT v Brně.
- Hlavínek, P., Zwettler, O., Ševčík, J., Raček, J., & Chorazy, T. (2019). Konceptní přístup návrhu pásových sušáren čistírenského kalu pro středně velké zdroje znečištění. *Vodovod.info*, (4), 1-11. <http://www.vodovod.info/index.php/kanalizace-a-cov/417-koncepcni-pristup-navrhu-pasovych-susaren-cistirenskeho-kalu-pro-stredne-velke-zdroje-znecisteni#.XMLUJfZuLVU>
- Hossain, M., Strezov, V., Chan, K., Ziolkowski, A., & Nelson, P. (2011). Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *Journal of Environmental Management*, 92(1), 223-228. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.09.008>
- Huang, Y., Chiueh, P., Kuan, W., & Lo, S. (2016). Microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass: Heating performance and reaction kinetics. *Energy*, 100, 137-144. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.01.088>
- Huang, Y., Chiueh, P., & Lo, S. (2016). A review on microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Sustainable Environment Research*, 26(3), 103-109. <https://doi.org/10.1016/j.serj.2016.04.012>
- Huygens, D., Saveyn, H., Tonini, D., Eder, P., & Delgado Sancho, L. (2019). Technical proposals for selected new fertilising materials under the Fertilising Products Regulation (Regulation (EU) 2019/1009): Process and quality criteria, and assessment of environmental and market impacts for precipitated phosphate salts & derivatives, thermal oxidation materials & derivatives and pyrolysis & gasification materials. <https://doi.org/10.2760/186684>
- Chen, H., Ma, J., Wang, X., Xu, P., Zheng, S., & Zhao, Y. (2018). Effects of Biochar and Sludge on Carbon Storage of Urban Green Roofs. *Forests*, 9(7). <https://doi.org/10.3390/f9070413>
- Chen, T., Zhang, Y., Wang, H., Lu, W., Zhou, Z., Zhang, Y., & Ren, L. (2014). Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance

of biochar derived from municipal sewage sludge. *Bioresource Technology*, 164, 47-54. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.04.048>

Chorazy, T., Hlavínek, P., Kučerík, J., Raček, J., Ševčík, J., Švestková, T., Landová, P., Tšpon, S., Chodák, L., Zdeněk, D., & Novák, V. (2017). Výzkum využitelnosti zařízení "Bionicfuel": souhrnná výzkumná zpráva. Centrum AdMaS, VUT v Brně.

Chorazy, T., Čáslavský, J., Žvaková, V., Raček, J., & Hlavínek, P. (2020). Characteristics of Pyrolysis Oil as Renewable Source of Chemical Materials and Alternative Fuel from the Sewage Sludge Treatment. *Waste and Biomass Valorization*, 11(8), 4491-4505. <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00735-5>

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

Jakubes, J., Bellingová, H., & Šváb, M. (2006). Moderní využití biomasy: Technologické a logistické možnosti. Česká energetická agentura.

Jayasinghe, P., & Hawboldt, K. (2012). A review of bio-oils from waste biomass: Focus on fish processing waste. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(1), 798-821. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.09.005>

Jayasinghe, P., & Hawboldt, K. (2012). A review of bio-oils from waste biomass: Focus on fish processing waste. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(1), 798-821. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.09.005>

Jiang, T., Jiang, J., Xu, R., & Li, Z. (2012). Adsorption of Pb(II) on variable charge soils amended with rice-straw derived biochar. *Chemosphere*, 89(3), 249-256. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.04.028>

Jin, J., Li, Y., Zhang, J., Wu, S., Cao, Y., Liang, P., Zhang, J., Wong, M., Wang, M., Shan, S., & Christie, P. (2016). Influence of pyrolysis temperature on properties and environmental safety of heavy metals in biochars derived from municipal sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 320, 417-426. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.08.050>

Johnke, B. (2018). Emissions from Waste Incineration: Good Practice Guidance and Uncertainly Management in Nation Greenhouse Gas Inventories, 455-468. https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/gp/bgp/5_3_Waste_Incineration.pdf

Jones, D., Lelyveld, T., Mavrofidis, S., Kingman, S., & Miles, N. (2002). Microwave heating applications in environmental engineering—a review. *Resources, Conservation and Recycling*, 34(2), 75-90. [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(01\)00088-X](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(01)00088-X)

Keiluweit, M., Nico, P., Johnson, M., & Kleber, M. (2010). Dynamic Molecular Structure of Plant Biomass-Derived Black Carbon (Biochar). *Environmental Science & Technology*, 44(4), 1247-1253. <https://doi.org/10.1021/es9031419>

- Kibet, J., Khachatryan, L., & Dellinger, B. (2012). Molecular Products and Radicals from Pyrolysis of Lignin. *Environmental Science & Technology*, 46(23), 12994-13001. <https://doi.org/10.1021/es302942c>
- Kinney, T., Masiello, C., Dugan, B., Hockaday, W., Dean, M., Zygourakis, K., & Barnes, R. (2012). Hydrologic properties of biochars produced at different temperatures. *Biomass and Bioenergy*, 41, 34-43. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.01.033>
- Korytář, I., Mravcová, L., Raček, J., Velikovská, K., & Hlavínek, P. (2022). Treatment of tunnel wash water: case study from Brno. *Desalination and Water Treatment*, 2022. <https://doi.org/10.5004/dwt.2022.28791>
- Kos, M. (2015). Termochemické zpracování čistírenských kalů. In SOVAK (12/2015, pp. 20-23).
- Kubík, L. (2009). Rizikové prvky v kalech z čistíren odpadních vod (ČOV). *Biom.cz*. <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/rizikove-prvky-v-kalech-z-cistiren-odpadnich-vod-cov>
- Kumarathilaka, P., Mayakaduwa, S., Herath, I., & Vithanage, M. (2020). Biochar (Chapter 2). In Y. Ok, S. Uchimiya, S. Chang & N. Bolan, *Biochar: Production, Characterization, and Applications* (pp. 18-42). CRC Press.
- Kunhikrishnan, A., Bibi, I., Bolan, N., Seshadri, B., Choppala, G., Niazi, N., Kim, W., & Ok, Y. (2020). Biochar for Inorganic Contaminant Management in Waste and Wastewater (Chapter 7). In Y. Ok, S. Uchimiya, S. Chang & N. Bolan, *Biochar: Production, Characterization, and Applications* (pp. 167-221). CRC Press.
- Kwon, S., & Pignatello, J. (2005). Effect of Natural Organic Substances on the Surface and Adsorptive Properties of Environmental Black Carbon (Char): Pseudo Pore Blockage by Model Lipid Components and Its Implications for N₂-Probed Surface Properties of Natural Sorbents. *Environmental Science & Technology*, 39(20), 7932-7939. <https://doi.org/10.1021/es050976h>
- Laghari, M., Mirjat, M., Hu, Z., Fazal, S., Xiao, B., Hu, M., Chen, Z., & Guo, D. (2015). Effects of biochar application rate on sandy desert soil properties and sorghum growth. *CATENA*, 135, 313-320. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2015.08.013>
- Le Gleau, F., Caillat, S., Perdrix, E., Gasnot, L., Gambier, D., & Pauwels, J. (2017). Comparative Study of Flue Gas Dry Desulphurization and SCR Systems in an Industrial Hazardous Waste Incinerator. In *Thermochemical Waste Treatment: Combustion, Gasification and Other Methodologies* (pp. 4-14). CRC Press Taylor and Francis Group.
- Lehmann, J., Czimczik, C., Laird, D., & Sohi, S. (2009). Stability of Biochar in Soil. In J. Lehmann & S. Joseph, *Biochar for Environmental Management: Science and Technology* (pp. 183-206). London, EC1N 8XA, UK.

- Lehmann, J., Gaunt, J., & Rondon, M. (2006). Bio-char Sequestration in Terrestrial Ecosystems – A Review. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 11(2), 403-427. <https://doi.org/10.1007/s11027-005-9006-5>
- Lehmann, J., & Joseph, S. (2009). *Biochar for Environmental Management: Science and Technology* (1.). <https://www.css.cornell.edu/faculty/lehmann/publ/First%20proof%202013-01-09.pdf>
- Libra, J., Ro, K., Kammann, C., Funke, A., Berge, N., Neubauer, Y., Titirici, M., Fühner, C., Bens, O., Kern, J., & Emmerich, K. (2014). Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels*, 2(1), 71-106. <https://doi.org/10.4155/bfs.10.81>
- Li, S., Harris, S., Anandhi, A., & Chen, G. (2019). Predicting biochar properties and functions based on feedstock and pyrolysis temperature: A review and data syntheses. *Journal of Cleaner Production*, 215, 890-902. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.106>
- Liu, C., & Li, X. (2012). Carbon storage and sequestration by urban forests in Shenyang, China. *Urban Forestry & Urban Greening*, 11(2), 121-128. <https://doi.org/10.1016/j.ufug.2011.03.002>
- Liu, T., Liu, Z., Zheng, Q., Lang, Q., Xia, Y., Peng, N., & Gai, C. (2018). Effect of hydrothermal carbonization on migration and environmental risk of heavy metals in sewage sludge during pyrolysis. *Bioresource Technology*, 247, 282-290. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.090>
- Liu, X., Wang, Y., Gui, C., Li, P., Zhang, J., Zhong, H., & Wei, Y. (2016). Chemical forms and risk assessment of heavy metals in sludge-biochar produced by microwave-induced low temperature pyrolysis. *RSC Advances*, 6(104), 101960-101967. <https://doi.org/10.1039/C6RA22511J>
- Lonova, K., Holatko, J., Hammerschmiedt, T., Mravcova, I., Kucerik, J., Mustafa, A., Kintl, A., Naveed, M., Racek, J., Grulichova, M., Miklasova, M., & Brtnicky, M. (2022). Microwave pyrolyzed sewage sludge: influence on soil microbiology, nutrient status, and plant biomass. *Chem. Biol. Technol. Agric.*, 9(92). <https://doi.org/https://doi.org/10.1186/s40538-022-00354-8>
- Lu, H., Zhang, W., Wang, S., Zhuang, L., Yang, Y., & Qiu, R. (2013). Characterization of sewage sludge-derived biochars from different feedstocks and pyrolysis temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 102, 137-143. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.03.004>
- Lu, H., Zhang, W., Yang, Y., Huang, X., Wang, S., & Qiu, R. (2012). Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge-derived biochar. *Water Research*, 46(3), 854-862. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.058>
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H., Nghiem, L., Hai, F., Zhang, J., Liang, S., & Wang, X. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate

- and removal during wastewater treatment. *Science of The Total Environment*, 473-474, 619-641. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>
- Mandal, S., Sarkar, B., Bolan, N., Novak, J., Ok, Y., Van Zwieten, L., Singh, B., Kirkham, M., Choppala, G., Spokas, K., & Naidu, R. (2016). Designing advanced biochar products for maximizing greenhouse gas mitigation potential. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 46(17), 1367-1401. <https://doi.org/10.1080/10643389.2016.1239975>
- Méndez, A., Terradillos, M., & Gascó, G. (2013). Physicochemical and agronomic properties of biochar from sewage sludge pyrolysed at different temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 102, 124-130. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.03.006>
- Menéndez, J., Inguanzo, M., & Pis, J. (2002). Microwave-induced pyrolysis of sewage sludge. *Water Research*, 36(13), 3261-3264. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00017-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00017-9)
- Mia, S., Dijkstra, F., & Singh, B. (2017). Long-Term Aging of Biochar (pp. 1-51). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2016.10.001>
- Moško, J., Pohořelý, M., Cajthaml, T., Jeremiáš, M., Robles-Aguilar, A., Skoblia, S., Beňo, Z., Innemanová, P., Linhartová, L., Michalíková, K., & Meers, E. (2021). Effect of pyrolysis temperature on removal of organic pollutants present in anaerobically stabilized sewage sludge. *Chemosphere*, 265. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129082>
- Mukherjee, A., & Lal, R. (2013). Biochar Impacts on Soil Physical Properties and Greenhouse Gas Emissions. *Agronomy*, 3(2), 313-339. <https://doi.org/10.3390/agronomy3020313>
- Nartey, O., & Zhao, B. (2014). Biochar Preparation, Characterization, and Adsorptive Capacity and Its Effect on Bioavailability of Contaminants: An Overview. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014, 1-12. <https://doi.org/10.1155/2014/715398>
- Neuwahl, F., Cusano, G., Gómez Benavides, J., Holdbrook, S., & Roudier, S. (2019). Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Waste Incineration: Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control). <https://doi.org/doi:10.2760/761437>
- Ni, B., Zhu, Z., Li, W., Yan, X., Wei, W., Xu, Q., Xia, Z., Dai, X., & Sun, J. (2020). Microplastics Mitigation in Sewage Sludge through Pyrolysis: The Role of Pyrolysis Temperature. *Environmental Science & Technology Letters*, 7(12), 961-967. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.0c00740>
- Novotny, M., Markovic, M., Racek, J., Chorazy, T., & Hlavinec, P. (2022). The use of Biochar made from Biomass and Biosolid as a Substrate for Green Infrastructure. In *CORFU 2022 9th International Conference on Sustainable Solid Waste Management*. National Technical University of Athens, School of Chemical Engineering, Unit of Environmental Science & Technology.

- Novotný, M., Marković, M., Chorazy, T., Raček, J., & Hlavínek, P. (2022). Blue-Green Infrastructure. In *Městské vody 2022* (pp. 206-216). ARDEC s.r.o.
- Ochodek, T., Koloničný, J., & Branc, M. (2007). Technologie pro přípravu a energetické využití biomasy (I. vydání, pp. 1-229). Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.
- Oni, B., Oziegbe, O., & Olawole, O. (2019). Significance of biochar application to the environment and economy. *Annals of Agricultural Sciences*, 64(2), 222-236. <https://doi.org/10.1016/j.aogas.2019.12.006>
- Özçimen, D., & Ersoy-Meriçboyu, A. (2010). Characterization of biochar and bio-oil samples obtained from carbonization of various biomass materials. *Renewable Energy*, 35(6), 1319-1324. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2009.11.042>
- Paz-Ferreiro, J., Nieto, A., Méndez, A., Askeland, M., & Gascó, G. (2018). Biochar from Biosolids Pyrolysis: A Review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15(5). <https://doi.org/10.3390/ijerph15050956>
- Peng, X., Ye, L., Wang, C., Zhou, H., & Sun, B. (2011). Temperature- and duration-dependent rice straw-derived biochar: Characteristics and its effects on soil properties of an Ultisol in southern China. *Soil and Tillage Research*, 112(2), 159-166. <https://doi.org/10.1016/j.still.2011.01.002>
- Piskorz, J., Scott, D., & Westerberg, I. (1986). Flash pyrolysis of sewage sludge. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 25(1), 265-270. <https://doi.org/10.1021/i200032a042>
- Polsko. National Waste Management Plan 2022: Annex to the Resolution No 88 of the Council of Ministers of 1 July 2016, (Polsko 2016).
- Purakayastha, T., Kumari, S., Sasmal, S., & Pathak, H. (2015). Biochar carbon sequestration in soil - A myth or reality?. *International Journal of Bio-resource and Stress Management*, 6(5). <https://doi.org/10.5958/0976-4038.2015.00097.4>
- Racek, J., Sevcik, J., Chorazy, T., Kucerik, J., & Hlavinek, P. (2020). Biochar – Recovery Material from Pyrolysis of Sewage Sludge: A Review. *Waste and Biomass Valorization*, 11(7), 3677-3709. <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00679-w>
- Racek, J., Sevcik, J., Komendova, R., Kucerik, J., & Hlavinek, P. (2019). Heavy metal fixation in biochar after microwave pyrolysis of sewage sludge. *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, 159, 79-92. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24282>
- Raček, J., Chorazy, T., Novák, V., Čáslavský, J., & Hlavínek, P. (2018). Energy efficiency of dry sewage sludge before and after low-temperature microwave pyrolysis. In *6th International Conference on Sustainable Solid Waste Management, Naxos Island, Greece, 13–16 June 2018* (pp. 1-11). Greece: National Technical University of Athens.
- Raček, J., Capodaglio, A., Ševčík, J., Chorazy, T., & Hlavínek, P. (2017). Microwave pyrolysis treatment of sewage sludge: Performed at laboratory and full-scale

conditions. In *17 th International multidisciplinary scientific geoconference SGEM 2017. International multidisciplinary geoconference SGEM* (pp. 107-114). SGEM.

Raček, J., Doskočil, B., Ševčík, J., Chorazy, T., & Hlavínek, P. (2018). Sušení čistírenského kalu pro podmínky České republiky. *Vodovod.info*, 2018(8).

Raček, J., Hlavínek, P., Zwettler, O., Ševčík, J., & Chorazy, T. (2019). Koncepční postup návrhu sušení čistírenského kalu pro podmínky České republiky. In *VODA 2019. Bienální konference Voda - sborník přednášek a posterových sdělení* (13 ed., pp. 1-9). CzWA service s.r.o.

Raček, J., Chorazy, T., Komendová, R., Kučerík, J., & Hlavínek, P. (2022). Characteristics of a solid carbonaceous product of microwave pyrolysis/torrefaction of sewage sludge for the use in agriculture and blue-green infrastructure. *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, 258, 223-240. <https://doi.org/10.5004/dwt.2022.28423>

Raček, J., Chorazy, T., Novák, V., Hlavínek, P., & Bohrn, T. (2019). Energie v sušeném čistírenském kalu před pyrolýzou a po pyrolýze, (1), 42-44.

Raček, J., Chorazy, T., Žižlavská, A., Mravcová, L., Hlavínek, P., & Švorčík, J. (2021). Středněteplotní pyrolýza čistírenského kalu (pp. 221-227). ARDEC s.r.o.

Raček, J., Prax, O., & Vršanská, M. (2021). TA ČR č. TJ02000262: Zpracování gastro odpadu do podoby pevného uhlíkatého produktu k materiálovému využití.

Raček, J., Ševčík, J., Chorazy, T., Hlavínek, P., & Kučerík, J. (2018). Zpracování čistírenských kalů prostřednictvím mikrovlnné pyrolýzy. *Vodní hospodářství*, 68(1), 16-20.

Raček, J., Ševčík, J., Chorazy, T., Kučerík, J., & Hlavínek, P. (2018). Biochar – recovery material from microwave pyrolysis of sewage sludge. In *WasteEng 7th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation*. ČSCHI.

Raček, J., Ševčík, J., Korytář, I., Chorazy, T., Hlavínek, P., Kučerík, J., & Bohrn, T. (2019). Materiálová transformace čistírenského kalu prostřednictvím mikrovlnné torrefakce. *Vodní hospodářství*, 69(12), 1-7.

Rada, E. (2021). *Thermochemical Waste Treatment: Combustion, Gasification, and Other Methodologies*. Apple Academic Press.

Rajapaksha, A., Mohan, D., Igalavithana, A., Lee, S., & Ok, Y. (2020). Definitions and Fundamentals of Biochar (Chapter 1). In Y. Ok, S. Uchimiya, S. Chang & N. Bolan, *Biochar: Production, Characterization, and Applications* (pp. 4-16). CRC Press.

Ramarao, M., Kumar, M., Vivekanandan, S., Kumar, P., & Jayaprakash, D. (2017). Effect of biomass blending on gasification: a review. In *Advances in Natural and Applied Sciences*.

Roberts, D., Cole, A., Whelan, A., de Nys, R., & Paul, N. (2017). Slow pyrolysis enhances the recovery and reuse of phosphorus and reduces metal leaching from

biosolids. *Waste Management*, **64**, 133-139.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.03.012>

Sarfaraz, Q., da Silva, L., Drescher, G., Zafar, M., Severo, F., Kokkonen, A., Dal Molin, G., Shafi, M., Shafique, Q., & Solaiman, Z. (2021). Publisher Correction: Characterization and carbon mineralization of biochars produced from different animal manures and plant residues. *Scientific Reports*, *11*(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-88167-x>

Shafique, M., Xue, X., & Luo, X. (2020). An overview of carbon sequestration of green roofs in urban areas. *Urban Forestry & Urban Greening*, *47*.
<https://doi.org/10.1016/j.ufug.2019.126515>

Schmidt, H. (2008). Ways of Making Terra Preta: Biochar Activation. In *Ithaka Journal*.
<https://www.ithaka-journal.net/wege-zu-terra-preta-aktivierung-von-biokohle?lang=en>

Schmidt, H. (2012). Treating liquid manure with biochar. In *Ithaka Journal* (1/2012, pp. 273-276).
<https://www.ithaka-journal.net/druckversionen/162012-pflanzenkohle-anwendungen.pdf>

Schmidt, H. (2012). 55 Uses of Biochar. In *Ithaka Journal*.
<https://www.ithaka-journal.net/druckversionen/e082012-55-uses-of-bc.pdf>

Schmidt, v. (2012). 55 Anwendungen von Pflanzenkohle. In *Ithaka Journal* (1/2012, pp. 99-102).
<https://www.ithaka-journal.net/druckversionen/162012-pflanzenkohle-anwendungen.pdf>

Singh, B., & Cowie, A. (2010). The mean turnover time of biochar in soil varies depending on biomass source and pyrolysis temperature. In *9th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World* (pp. 1-6).
<https://www.iuss.org/19th%20WCSS/Symposium/pdf/0326.pdf>

Singh, B., Hatton, B., Singh, B., Cowie, A., & Kathuria, A. (2010). Influence of Biochars on Nitrous Oxide Emission and Nitrogen Leaching from Two Contrasting Soils. *Journal of Environmental Quality*, *39*(4), 1224-1235. <https://doi.org/10.2134/jeq2009.0138>

Slovensko. Zákon č. 188/2003 Z. z.: Zákon o aplikácii čistiarenského kalu a dnových sedimentov do pôdy a o doplnení zákona č. 223/2001 Z. z. o odpadoch a o zmene a doplnení niektorých zákonov v znení neskorších predpisov (Slovensko 2016).
<https://www.zakonypreludi.sk/zz/2003-188>

Sněhota, M., Petreje, M., Pavlů, T., Chorazy, T., & Raček, J. (2020). Užitný vzor: Substrát pro zelené střechy.

Sohi, S., Lopez-Cape, E., Krull, E., & Bol, R. (2009). Biochar, climate change and soil: A review to guide future research. *CSIRO Land and Water Science Report*.

Song, G., Shen, L., & Xiao, J. (2011). Estimating Specific Chemical Exergy of Biomass from Basic Analysis Data. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *50*(16), 9758-9766. <https://doi.org/10.1021/ie200534n>

Spokas, K. (2014). Review of the stability of biochar in soils: predictability of O. *Carbon Management*, 1(2), 289-303. <https://doi.org/10.4155/cmt.10.32>

Stasta, P., Boran, J., Bebar, L., Stehlik, P., & Oral, J. (2006). Thermal processing of sewage sludge. *Applied Thermal Engineering*, 26(13), 1420-1426. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2005.05.030>

Šejvl, R. (2009). *Energetické zplyňování a jeho cesta k vyšší účinnosti a energetickému využití odpadů: Technické systémy používané pro energetické využití odpadů, přehled vývojových trendů a jejich cesta k dosažení vyšší energetické účinnosti*. Retrieved 2022-12-27, from https://www.mpo-efekt.cz/upload/7799f3fd595e1fa66875530f33e8a/Publikace_Technicke_systemy_pro_EVO_2009.pdf

Ševčík, J. (2020). *Příprava čistírenských kalů pro proces pyrolýzy* [Disertační práce]. Vysoké učení technické v Brně.

Ševčík, J., Racek, J., Hlušík, P., Hlavínek, P., & Dvorák, K. (2018). Microwave pyrolysis full-scale application on sewage sludge. *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, 112, 161-170. <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.22108>

Ševčík, J., Raček, J., Chorazy, T., & Hlavínek, P. (2020). Možnosti nakládání s vysušeným čistírenským kalem. In *MĚSTSKÉ VODY 2020* (1 ed., pp. 88-95). ARDEC s.r.o.

Trojanowicz, M., Bojanowska-Czajka, A., & Capodaglio, A. (2017). Can radiation chemistry supply a highly efficient AO(R)P process for organics removal from drinking and waste water? A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(25), 20187-20208. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9836-1>

Uchimiya, S. (2020). Biochar Production Technology (Chapter 3). In Y. Ok, S. Uchimiya, S. Chang & N. Bolan, *Biochar: Production, Characterization, and Applications* (pp. 46-65). CRC Press.

USA. Biosolids Generation, Use, and Disposal in The United States (USA 1999). United States Environmental Protection Agency. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2018-12/documents/biosolids-generation-use-disposal-us.pdf>

Úterský, M., Zdeňková, P., Landová, P., Macsek, T., Raček, J., & Hlavínek, P. (2018). Snížení koncentrace mikropolutantů v odpadní vodě prostřednictvím pevného uhlíkatého produktu mikrovlnné torefakce. In *Vodovod.info* (10 ed.). Vodovod.info.

Uzavření cyklu: Komise přijala nový ambiciózní balíček týkající se oběhového hospodářství s cílem posílit konkurenceschopnost, vytvořit pracovní místa a generovat udržitelný růst. (2015). Retrieved 2023-01-01, from https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/cs/IP_15_6203

Van Zwieten, L., Kimber, S., Morris, S., Chan, K., Downie, A., Rust, J., Joseph, S., & Cowie, A. (2010). Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on

agronomic performance and soil fertility. *Plant and Soil*, 327(1-2), 235-246. <https://doi.org/10.1007/s11104-009-0050-x>

Verheijen, F., Jeffery, S., Bastos, A., Van Der Velde, M., & Diafas, I. (2010). *Biochar Application to Soils - A Critical Scientific Review of Effects on Soil: Properties, Processes and Functions*. European Commission. <https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC55799>

Vyhláška AbfKlärV, Německo. Vyhláška AbfKlärV: Vyhláška o používání kalů z čistíren odpadních vod, směsných splaškových kalů a kompostu kalů z čistíren odpadních vod (sewage sludge control - AbfKlärV), (Vyhláška AbfKlärV, Německo 2017). https://www.gesetze-im-internet.de/abfkl_rv_2017/BJNR346510017.html

Vyhláška č. 273/2021 Sb.: Vyhláška o podrobnostech nakládání s odpady, (2021). Ministerstvo životního prostředí.

Vyhláška č. 474/2000 Sb.: Vyhláška Ministerstva zemědělství o stanovení požadavků na hnojiva, (2000). Ministerstvo zemědělství.

Vyhláška č. 8/2021 Sb.: Vyhláška o Katalogu odpadů a posouzení vlastností odpadů, (2021). Ministerstvo životního prostředí.

Wang, J., & Wang, S. (2019). Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. *Journal of Cleaner Production*, 227, 1002-1022. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.282>

Wang, J., Shi, L., Zhai, L., Zhang, H., Wang, S., Zou, J., Shen, Z., Lian, C., & Chen, Y. (2021). Analysis of the long-term effectiveness of biochar immobilization remediation on heavy metal contaminated soil and the potential environmental factors weakening the remediation effect: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 207. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111261>

Weber, K., & Quicker, P. (2018). Properties of biochar. *Fuel*, 217, 240-261. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.12.054>

Wijitkosum, S., & Jiwonok, P. (2019). Effect of biochar on Chinese kale and carbon storage in an agricultural area on a high rise building. *AIMS Agriculture and Food*, 4(1), 177-193. <https://doi.org/10.3934/agrfood.2019.1.177>

Wood, S., & Cowie, A. (2004). A Review of Greenhouse Gas Emission Factors for Fertiliser Production (pp. 1-20). <http://ecite.utas.edu.au/87108>

Woolf, D., Amonette, J., Street-Perrott, F., Lehmann, J., & Joseph, S. (2010). Sustainable biochar to mitigate global climate change. *Nature Communications*, 1(1). <https://doi.org/10.1038/ncomms1053>

Xu, G., Lv, Y., Sun, J., Shao, H., & Wei, L. (2012). Recent Advances in Biochar Applications in Agricultural Soils: Benefits and Environmental Implications. *CLEAN - Soil, Air, Water*, 40(10), 1093-1098. <https://doi.org/10.1002/clen.201100738>

- Yaashikaa, P., Kumar, P., Varjani, S., & Saravanan, A. (2020). A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy. *Biotechnology Reports*, 28. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2020.e00570>
- Yan, W., Hastings, J., Acharjee, T., Coronella, C., & Vásquez, V. (2010). Mass and Energy Balances of Wet Torrefaction of Lignocellulosic Biomass. *Energy & Fuels*, 24(9), 4738-4742. <https://doi.org/10.1021/ef901273n>
- Yuan, X., Huang, H., Zeng, G., Li, H., Wang, J., Zhou, C., Zhu, H., Pei, X., Liu, Z., & Liu, Z. (2011). Total concentrations and chemical speciation of heavy metals in liquefaction residues of sewage sludge. *Bioresource Technology*, 102(5), 4104-4110. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.12.055>
- Yuan, Z., Pratt, S., & Batstone, D. (2012). Phosphorus recovery from wastewater through microbial processes. *Current Opinion in Biotechnology*, 23(6), 878-883. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2012.08.001>
- Zhang, C., Geng, Z., Cai, M., Zhang, J., Liu, X., Xin, H., & Ma, J. (2013). Microstructure regulation of super activated carbon from biomass source corncob with enhanced hydrogen uptake. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(22), 9243-9250. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.04.163>
- Zhang, X., McGrouther, K., He, L., Huang, H., Lu, K., & Wang, H. (2020). Biochar for Organic Contaminant Management in Soil (Chapter 6). In Y. Ok, S. Uchimiya, S. Chang & N. Bolan, *Biochar: Production, Characterization, and Applications* (pp. 46-65). CRC Press.
- Zhao, B., Xu, X., Xu, S., Chen, X., Li, H., & Zeng, F. (2017). 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, 375-383. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.032>
- Zielińska, A., Oleszczuk, P., Charmas, B., Skubiszewska-Zięba, J., & Pasieczna-Patkowska, S. (2015). Effect of sewage sludge properties on the biochar characteristic. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 112, 201-213. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.01.025>
- Zimová, M., & Matějů, L. (2018). *Reakce: Zákaz využití kalů v zemědělství od 2020 nenařizuje Brusel*. Retrieved 2022-12-27, from <https://www.tretiruka.cz/news/reakce-zakaz-vyuziti-kalu-v-zemedelstvi-od-2020-nenarizuje-brusel/>
- Žižlavská, A., Raček, J., Lónová, K., & Hladílek, J. (2021). TA ČR č. TJ02000261: Potenciál torefakce k úpravě čistírenských kalů pro jejich další využití.
- Žvaková, V. (2017). *Detailní charakterizace pyrolýzního oleje pomocí separačních technik a hmotnostní spektrometrie* [Diplomová práce]. Vysoké učení technické v Brně.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Celkové rozdělení nakládání s ČK podle typu aplikace v % ve vybraných 24 zemích EU (Eurostat. Sewage sludge production and disposal, n.d.)	10
Obr. 2 Dílčí rozdělení nakládání ČK podle typu aplikace v % v jednotlivých vybraných 24 zemích EU (Eurostat. Sewage sludge production and disposal, n.d.)	11
Obr. 3 Schéma pyrolýzního zpracování ČK od procesu předpřípravy, procesu pyrolýzy až po směry využití SCP / biocharu	26
Obr. 4 Příklad sušeného ČK z kontaktní tenkovrstvé lopatkové sušárny (vlevo) a pásové nízkoteplotní konvekční sušárny (vpravo) (Raček et al., 2018)	28
Obr. 5 Pohled na pilotní instalaci solární sušárny ČK ve městě Třešť, venkovní a vnitřní pohled na prostor měřeného skleníku s rozmístěním instalovaných měřicích bodů (teploty, vlhkost, intenzita slunečního záření) (Hlavínek et al., 2019)	29
Obr. 6 Vývoj vlhkosti ČK na průběžně odebíraných vzorcích získaných laboratorně (Hlavínek et al., 2019).....	30
Obr. 7 Sušený ČK z pilotní instalace solární sušárny ČK (Hlavínek et al., 2019)	30
Obr. 8 Příklad směsi „mixu“ sušeného ČK s organickou přísadou před peletizací (vlevo: s plastovým odpadem LDPE, vpravo: s celulózou) (Raček et al., 2022)	32
Obr. 9 Příklad peletizovaného ČK s organickou přísadou a katalyzátorem před mikrovlnnou pyrolýzou (vlevo: s dřevěnými pilinami, vpravo: s drceným vápencem) (Raček et al., 2022).....	32
Obr. 10 Příklad peletizovaného ČK se sušeným gastro odpadem v poměru 50:50 (vlevo: vstupní peletizovaná surovina, vpravo: SCP / biochar po procesu středněteplotní pyrolýzy) (Hlavínek et al., 2021)	34
Obr. 11 Malá jednotka mikrovlnné pyrolýzy (MP1) s kapacitou cca 10 kg·pokus ⁻¹ instalovaná a provozovaná na AdMaS VUT v Brně (Raček et al., 2018)	39
Obr. 12 Malá jednotka mikrovlnné pyrolýzy (MP2) s maximální kapacitou 3 kg·pokus ⁻¹ instalovaná a provozovaná na AdMaS VUT v Brně.....	41
Obr. 13 Malá jednotka středněteplotní termické pyrolýzy (TP1) s maximální kapacitou 3 kg·pokus ⁻¹ instalována a provozována na AdMaS VUT v Brně.....	43
Obr. 14 Průmyslové instalace středněteplotní pyrolýzy ČK v ČR (vlevo areál teplárny ve Zlíně – Malenovicích TP3, vpravo ČOV Trutnov – Bohuslavice TP2)	44
Obr. 15 Sušený ČK prachovité konzistence (vlevo), ČK zpracovaný do podoby pelet jako vstupní materiál do pyrolýzy (uprostřed) a SCP / biochar po pyrolýze (vpravo)	45
Obr. 16 Průběh procesní teploty mikrovlnné pyrolýzy k době zdržení, vybrané vzorky z ČOV1, tedy Mix1 s drceným vápencem (98:2), Mix2 s odpadní celulózou (95:5), Mix3 s plastovým odpadem (95:5), Mix4 s dřevěnými pilinami (90:10), Mix6 se senem (70 :30) a Mix7 s plevami (70:30) (Raček et al., 2022)	47
Obr. 17 Průběh procesní teploty mikrovlnné pyrolýzy k době zdržení, vybrané vzorky z ČOV2 se sušeným ČK (100:0), Mix1 s drceným vápencem (98:2), Mix2 s odpadní celulózou (95:5), Mix3 s plastovým odpadem (95:5), Mix4 s dřevěnými pilinami (90:10), Mix5 s dřevěným prachem (90:10), Mix6 se senem (70 :30) a Mix7 s plevami (70:30) (Raček et al., 2022)	47
Obr. 18 Průběh procesní teploty středněteplotní pyrolýzy TP1 k době zdržení, vzorek ČK: sušený gastro odpad (70:30) (Hlavínek et al., 2021).....	50

Obr. 19 Sušený ČK nudlovitého tvaru z komunální ČOV6 před procesem pyrolýzy (vlevo), SCP / biochar po středněteplotní pyrolýze průmyslovou jednotkou TP3 (vpravo) (Hlavínek et al., 2022).....	51
Obr. 20 Termo-oxidační křivka stability SCP / biocharu v dusíku	52
Obr. 21 Termo-oxidační křivka stability SCP / biocharu ve vzduchu	53
Obr. 22 SEM morfologie povrchu biocharu po mikrovlnné pyrolýze z ČK (Racek et al., 2020).....	66
Obr. 23 EDX analýza světlých částí biocharu z mikrovlnné pyrolýzy ČK (Racek et al., 2020)	67
Obr. 24 Příklad transformace TK před (ČK = SS) a po procesu mikrovlnné pyrolýzy (SCP / biochar = BC) (Racek et al., 2019)	79
Obr. 25 Ilustrace redukce / imobilizace celkového obsahu HM pro FS s aditivem v podobě 30 % sena (ČOV2) přepočteného na celkový obsah TK kyselinovém výluhem v Aqua Regia (extrakce v Aqua Regia) a ve vodném výluhu (extrakce ve vodě). (Raček et al., 2022).....	83
Obr. 26 Schéma složení experimentálních modulů na demonstrační lokalitě v Banja Luka (Novotný et al., 2022)	106
Obr. 27 Ukázka materiálů použitých v substrátech pro zelené střechy (1: keramzit frakce 4/8 mm, 2: keramzit frakce 8/16 mm, 3: drcená opuka frakce 0/12 mm, 4: rašelina, 5: cihelná drť frakce 4/8 mm, 6: biochar ze dřeva, 7: biochar z ČK, 8: biochar z gastro odpadu, 9: sušený ČK, 10: kompost s ČK) (Novotný et al., 2022)	108
Obr. 28 Fotografie pořízená v srpnu 2022 při dokončení testovacích modulů zelených střech v areálu Univerzity Banja Luka.....	108

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Celkové nakládání s ČK ve vybraných 24 zemích EU (Eurostat. Sewage sludge production and disposal, n.d.).....	9
Tab. 2 Přehled termochemických redukčních procesů zpracování ČK (Racek et al., 2020)	14
Tab. 3 Přehled tříd pyrolýzního zpracování ČK (Racek et al., 2020)	15
Tab. 4 Definice biocharu se vstupními surovinami podle různých autorů (Lehmann & Joseph, 2009) (Sohi et al., 2009) (Verheijen et al., 2010).....	17
Tab. 5 Definice biocharu se vstupními surovinami podle předpisů IBI a EBC ("IBI", 2015) ("EBC", 2022)	18
Tab. 6 Vybrané parametry pro certifikaci biochar podle předpisu IBI ("IBI", 2015) a EBC ("EBC", 2022).....	23
Tab. 7 Vybrané parametry pro certifikaci biochar podle EBC ("EBC", 2022)	24
Tab. 8 Příprava vstupní suroviny pro proces mikrovlnné pyrolýzy, proces míchání a peletizace (Raček et al., 2022)	33
Tab. 9 Pyrolýza ČK pomocí bleskové pyrolýzy, rychlé pyrolýzy a torefakce dle různých autorů (Piskorz et al., 1986) (Chen et al., 2014) (Atienza-Martínez et al., 2015).....	35
Tab. 10 Pyrolýza ČK pomocí pomalé pyrolýzy dle různých autorů (Zielińska et al., 2015) (Lu et al., 2013) (Agrafioti et al., 2013) (Agar et al., 2018) (Hossain et al., 2011) (Roberts et al., 2017) (Méndez et al., 2013).....	36
Tab. 11 Pyrolýza ČK pomocí pomalé MAP dle různých autorů (Antunes et al., 2017) (Ševčík et al., 2018)	38
Tab. 12 Složení vstupní suroviny a složení SCP / biocharu po mikrovlnné pyrolýze: procesní teplota a výtěžky (Raček et al., 2022).....	46
Tab. 13 Složení vstupní suroviny a složení SCP / biocharu po středněteplotní pyrolýze TP1, TP2 a TP3: procesní teplota a výtěžky.....	49
Tab. 14 Vybrané parametry TG analýzy SCP / biocharu po středněteplotní pyrolýze v jednotce TP3, měření v dusíku a ve vzduchu (Hlavínek et al., 2022).....	52
Tab. 15 SCP / biochar po bleskové pyrolýze, rychlé pyrolýze a torefakci ČK dle různých autorů (Piskorz et al., 1986) (Chen et al., 2014) (Atienza-Martínez et al., 2015).....	57
Tab. 16 SCP / biochar po pomalé pyrolýze ČK dle různých autorů (Zielińska et al., 2015) (Lu et al., 2013) (Agrafioti et al., 2013) (Agar et al., 2018) (Hossain et al., 2011) (Roberts et al., 2017) (Méndez et al., 2013).....	59
Tab. 17 SCP / biochar po pomalé MAP ČK dle různých autorů (Antunes et al., 2017) (Ševčík et al., 2018)	60
Tab. 18 Vybrané doplňkové parametry SCP / biocharu po pyrolýze ČK dle různých autorů (Piskorz et al., 1986) (Chen et al., 2014) (Atienza-Martínez et al., 2015) (Zielińska et al., 2015) (Lu et al., 2013) (Agrafioti et al., 2013) (Méndez et al., 2013) (Antunes et al., 2017).....	61
Tab. 19 Složení vstupní suroviny a složení SCP / biocharu po mikrovlnné pyrolýze: celkový obsah vybraných nutrientů P, Mg, K, Ca – kyselinový výluh.....	62
Tab. 20 Složení vstupní suroviny a složení SCP / biocharu po mikrovlnné pyrolýze: obsah vybraných nutrientů P, Mg, K, Ca – vodný výluh	63
Tab. 21 Složení vstupní suroviny a složení SCP / biocharu po mikrovlnné pyrolýze: C _{org} , S _{BET} , pH a EC.....	63
Tab. 22 Složení vstupní suroviny a složení SCP / biocharu po středněteplotní pyrolýze: celkový obsah vybraných nutrientů P, Mg, K, Ca – kyselinový výluh.....	64

<i>Tab. 23 Složení vstupní suroviny a složení SCP / biocharu po středněteplotní pyrolýze: obsah vybraných nutrientů P, Mg, K, Ca – vodný výluh</i>	65
<i>Tab. 24 Složení vstupní suroviny a složení SCP / biocharu po středněteplotní pyrolýze: C_{org}, S_{BET}, pH a EC</i>	65
<i>Tab. 25 Těžké kovy ve vstupní surovině a v SCP / biocharu ("IBI", 2015) ("EBC", 2022) (Chen et al., 2014) (Lu et al., 2013) (Roberts et al., 2017)</i>	76
<i>Tab. 26 Složení vstupní suroviny a složení SCP / biocharu po mikrovlnné pyrolýze: celkový obsah TK (Raček et al., 2022)</i>	80
<i>Tab. 27 Celkový obsah TK stanovený kyselinovým výluhem v SCP / biocharu po mikrovlnné pyrolýze vyjádřený v % vstupní suroviny (Raček et al., 2022)</i>	81
<i>Tab. 28 Obsah TK ve vzorku se senem 30 % (FS a SCP / biochar) z ČOV2 po mikrovlnné pyrolýze, kyselinový výluh v Aqua Regia (Raček et al., 2022)</i>	82
<i>Tab. 29 Obsah TK ve vzorku se senem 30 % (FS a SCP / biochar) z ČOV2 po mikrovlnné pyrolýze, vodný výluh (Raček et al., 2022)</i>	82
<i>Tab. 30 Obsah TK ve vzorcích před (vstupní surovina) a (SCP / biochar) po středněteplotní pyrolýze, kyselinový výluh v Aqua Regia</i>	83
<i>Tab. 31 Obsah TK ve vzorcích před (vstupní surovina) a (SCP / biochar) po středněteplotní pyrolýze, vodný výluh</i>	84
<i>Tab. 32 Celkový obsah dalších znečišťujících látek obsažených ve vstupní surovině ČK a v SCP / biocharu po středněteplotní pyrolýze</i>	85
<i>Tab. 33 Limitní hodnoty ekotoxikologických testů podle přílohy č. 5.3 vyhlášky č. 273/2021 Sb.</i>	87
<i>Tab. 34 Typické fyzikální vlastnosti pyrolýzního oleje z biomasy a z topného oleje (Jayasinghe & Hawboldt, 2012)</i>	97
<i>Tab. 35 Kalorická hodnota vstupní suroviny a SCP po mikrovlnné pyrolýze ČK</i>	98
<i>Tab. 36 Kalorická hodnota vstupní suroviny a SCP po termické středněteplotní pyrolýze ČK</i>	99
<i>Tab. 37 Příprava vzorků pro nádobové pokusy doplněná biocharem po mikrovlnné pyrolýze ČK, pilin a zeolitu (Lonova et al., 2022)</i>	104
<i>Tab. 38 Složení substrátu v jednotlivém modulu zelené střechy (Novotný et al., 2022)</i>	107

SEZNAM ZKRATEK

AOX	Halogenové organické sloučeniny (Halogenated organic compounds)
BC	Biochar
BGI	Modrozelená infrastruktura (Blue-green infrastructure)
C	Uhlík
C _{org}	Organický uhlík
CEC	Kationtová výměnná kapacita (Cation exchange capacity)
CoEC	Kontaminanty vzbuzující obavy (Contaminants of emerging concern)
CH ₄	Methan
CO	Oxid uhelnatý
CO ₂	Oxid uhličitý
ČK	Čistírenský kal
ČOV	Čistírna odpadních vod
ČR	Česká republika
DHA	Enzym dehydrogenasa
EC	Elektrická vodivost (Electrical conductivity)
ED	Endokrinní disruptor / hormonální aktivní látka (Endocrine disruptor)
EDX	Energeticky disperzní rentgenová spektroskopie (Energy-dispersive X-ray spectroscopy)
EO	Ekvivalentní obyvatel
EU	Evropská unie
FS	Vstupní surovina (Feedstock)
GAC	Granulované aktivní uhlí
H	Vodík
HTC	Hydrotermální karbonizace
H ₂	Elementární vodík
H ₃ PO ₄	Kyselina fosforečná
K	Draslík
K ₂ CO ₃	Uhličitan draselný
MAP	Mikrovlnná asistovaná pyrolýza (Microwave assisted pyrolysis)

MZe	Ministerstvo zemědělství
MŽP	Ministerstvo životního prostředí
N	Dusík
OV	Odpadní voda
P	Fosfor
PAH	Polycyklické aromatické uhlovodíky
PFAS	Perfluorované a polyfluorované látky
PCB	Plychlorované bifenyly
PCDD	Polychlorované dibenzo-p-dioxiny
PCDF	Dibenzofurany
POP	Perzistentní organické látky
PPCP	Léčiva a produkty osobní péče (Pharmaceuticals and personal care product)
PPL	Pomocná půdní látka
SCP	Pevný uhlíkatý produkt (Solid carbonaceous product)
SD	Piliny (Sawdust)
SEM	Skenovací elektronový mikroskop (Scanning electron microscope)
SSD	Evropská směrnice č. 86/278/EEC (Sewage sludge directive)
TAP	Tuhé alternativní palivo
TIC	Celkový anorganický uhlík (Total inorganic carbon)
TC	Celkový uhlík (Total carbon)
TK	Těžké kovy
TKO	Tuhý komunální odpad
TOC	Celkový organický uhlík (Total organic carbon)
USEPA	United States Environmental Protection Agency
VOC	Těkavé organické sloučeniny (Volatile organic compounds)
WHC	Kapacita zadržování vody (Water retention capacity)
Z	Zeolit
7 PCB	Suma polychlorovaných bifenyľů
12 PAU	Suma polycyklických aromatických uhlovodíků