



ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE
Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

**Zpracování čistírenských kalů
metodou torefakce a pyrolýzy
pro jejich bezpečné použití v zemědělství**

certifikovaná metodika

Pavel Tlustoš a kol.



© Česká zemědělská univerzita v Praze
Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin, FAPPZ
165 00 Praha-Suchbátov
<http://www.af.czu.cz>

Vydavatelství Česká zemědělská univerzita v Praze

ISBN 978-80-213-3159-4

Praha 2021

Certifikovaná metodika byla zpracována v rámci řešení výzkumného projektu
NAZV č. QK1710379

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE
Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů



Zpracování čistírenských kalů metodou torefakce a pyrolýzy pro jejich bezpečné použití v zemědělství

CERTIFIKOVANÁ METODIKA

Pavel Tlustoš a kol.

CERTIFIKOVANÁ METODIKA

Dedikace: Ke zpracování certifikované metodiky bylo použito výsledků výzkumných aktivit realizovaných v rámci řešení výzkumného projektu NAZV č. QK1710379
„Bezpečné využití kalů z ČOV na zemědělské půdě pomocí technologie torefakce”

Kolektiv autorů:

Ing. Filip Mercl, Ph.D.¹
Ing. Zdeněk Košnář, Ph.D.¹
JUDr. Ing. Zdeněk Ertl²
prof. Ing. Pavel Tlustoš, CSc., dr. h. c.¹

¹ČZU v Praze, FAPPZ, Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin

²Dixon a.s.

Zpracování čistírenských kalů metodou torefakce a pyrolýzy
pro jejich bezpečné použití v zemědělství

Pavel Tlustoš a kol.

Vydání první, 2021

Vydavatelství: Česká zemědělská univerzita v Praze

Tisk Powerprint s.r.o., Brandejsovo nám. 1219/1, 165 00 Praha Suchbát, www.powerprint.cz

Náklad: 50 ks

Obálka: pelety hnojiva vyrobeného peletizací a torefakcí čistírenského kalu
(foto Ing. Zdeněk Košnář, Ph.D.)

© Česká zemědělská univerzita v Praze

Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin, FAPPZ ČZU v Praze

Kamýčká 129, 165 00 Praha 6 - Suchbát

tel.: +420 224 382 736, <http://www.af.czu.cz>

ISBN 978-80-213-3159-4

OBSAH

I. Cíle metodiky	1
II. Vlastní popis metodiky	2
1. Úvod	2
2. Monitoring složení čistírenských kalů.....	5
3. Vliv torefakce a pyrolýzy na výsledné vlastnosti zpracovaného kalu	9
4. Odstranění organických polutantů z kalu pomocí torefakce a pyrolýzy.....	17
5. Vegetační experimenty s přidavkem pyrolyzovaných materiálů.....	22
6. Výroba hnojiv z čistírenského kalu a jejich charakteristika	39
III. Srovnání novosti postupů	46
IV. Popis uplatnění certifikované metodiky	48
V. Ekonomické aspekty	48
VI. Závěr	51
VII. Seznam použité související literatury	52
VIII. Seznam publikací, které předcházely metodice	54
IX. Dedikace	55
X. Ostatní náležitosti certifikované metodiky	55

I. Cíle metodiky

Předkládaná metodika „Zpracování čistírenských kalů metodou torefakce a pyrolýzy pro jejich bezpečné použití v zemědělství“ má pět základních cílů:

1) Hlavním cílem první části certifikované metodiky je charakterizovat čistírenské kaly odebrané z různých čistíren odpadních vod na území České republiky. K ověření možnosti využití čistírenského kalu jako cenné odpadní suroviny v zemědělství budou čistírenské kaly podrobeny analýze základních agrochemických parametrů včetně stanovení živin a analýze možných rizik pro životní prostředí. Z těchto důvodů budou sledovány v kalech obsahy potenciálně rizikových prvků, vybraných perzistentních organických polutantů, reziduí léčiv a látek osobní potřeby, ale i patogenních mikroorganismů.

2) Dalším cílem je zjistit vliv torefakce/pyrolýzy při různých teplotách na základní vlastnosti biocharu (biouhlů) a obsahy živin. V této souvislosti bude v pyrolyzovaných kalech zjištěna přijatelnost živin za účelem navrhnutí optimální teploty pro termické ošetření kalu z pohledu výživy rostlin.

3) V návaznosti na předchozí část je dalším cílem metodiky zjistit vliv pyrolýzy za různých teplot na obsah vybraných rizikových látek (potenciálně rizikových prvků, polycyklických aromatických uhlovodíků, polychlorovaných bifenylů, organochlorovaných pesticidů, reziduí léčiv a látek osobní potřeby) v termicky ošetřených čistírenských kalech.

4) Dalším cílem metodiky je testování biocharů vzniklých za různých teplot pyrolýzy kalu ve výživě rostlin. Cílem této části je ověřit vliv torefikovaných a pyrolyzovaných kalů na výnos biomasy rostlin a přijatelnost živin v rámci víceletých pokusů.

5) Posledním cílem je navržení optimálního postupu k výrobě hnojiv z čistírenských kalů a vyrobená hnojiva následně charakterizovat ve vztahu k výživě rostlin.

Předložená metodika poskytuje ucelený přehled o tom, jak bezpečně využít torefikované/pyrolyzované kaly na zemědělské půdě. Metodika je vhodná pro producenty kalu, výrobce hnojiv, ale i zemědělce a rekultivační firmy jako koncové uživatele této metodiky a také pro odbornou veřejnost.

II. Vlastní popis metodiky

1. Úvod

Čistírenský kal je jedním z konečných produktů, který vzniká v procesu čištění odpadních vod a jeho produkce je nedílnou součástí těchto procesů. V Evropské unii dochází k velkým ztrátám fosforu právě skládkováním čistírenských kalů, jejichž recyklace na zemědělské půdě je jedním z možných způsobů, jak uzavřít koloběh fosforu v životním prostředí (Van Dijk et al. 2016). Vlastnosti čistírenských kalů mohou být velmi proměnlivé a jejich složení se může významně lišit především podle lokality, podle typu stokové sítě a podle technologie úpravy kalu. Typické procesy úpravy kalu shrnují Kacprzak et al. (2017) jako primární zahuštění (gravitační, flotační, sítopásové, centrifugační), stabilizace kapalného kalu (aerobní digesce, anaerobní digesce, přidavek vápna), sekundární zahuštění (gravitační, flotační, sítopásové, centrifugační), úprava vlastností (chemická úprava, termická úprava), odvodnění (sítopásový lis, centrifugace, sušící lože) a finální úprava/aplikace (kompostování, sušení, přidavek vápna, spalování, mokrá oxidace, pyrolýza, dezinfekce, přímá aplikace na půdu).

Produkce kalu v České republice v roce 2019 činila přibližně 197 000 tun a v roce 2020 asi 192 000 tun sušiny kalu. To při průměrné sušině cca. 25 % představuje roční produkci přibližně 800 000 t čerstvého kalu. Dva nejvíce využívané způsoby zpracování kalů představuje jejich přímé využití v zemědělství a rekultivacích, a kompostování. V tabulce 1 jsou uvedeny způsoby nakládání s čistírenským kalem v České republice v letech 2018–2020 podle Českého statistického úřadu (ČSÚ, 2021).

Tab. 1: Produkce a způsoby nakládání s čistírenským kalem (v t sušiny) v ČR v letech 2018–2020 (ČSÚ, 2021)

Rok	Produkce kalů celkem	Přímá aplikace a rekultivace	Kompostování	Skládkování	Spalování	Jiné
2018	202 358	88 883	64 515	17 728	19 440	11 792
2019	196 967	90 663	63 462	16 869	15 206	10 767
2020	192 393	63 064	84 747	15 225	21 330	8 027

Zpracování kalů se odvíjí především od jeho složení. Čistírenský kal je cenným zdrojem organické hmoty a minerálních látek. Suchý čistírenský kal obsahuje v průměru 50–70 % organické hmoty a 30–50 % minerální složky. Obsah dusíku se v sušině kalu pohybuje v rozmezí 1,6–6 % a obsah fosforu v rozmezí 1,5–11 %. Obsahy dalších makro- a mikroživin v čistírenských kalech se významně liší dle jednotlivých čistíren odpadních vod (Kacprzak et al., 2017).

Aplikace čistírenského kalu na zemědělskou půdu pozitivně ovlivňuje některé půdní vlastnosti: nárůst kationtové výměnné kapacity (KVK) především díky značnému obsahu organické hmoty v kalu ve vyšších aplikačních dávkách (Singh et

Agrawal, 2008), aplikací kalu lze dále zvýšit obsah organického uhlíku, humínových a fulvokyselin v půdě (Albiach et al., 2001; Urbaniak et al., 2017). Obecně aplikace kalu zvyšuje retenční vodní kapacitu půdy, snižuje její objemovou hmotnost, zvyšuje stabilitu půdních agregátů a hydraulickou vodivost. Po aplikaci kalu na půdu dochází většinou k snadné mineralizaci organického dusíku v kalu, zvýšení mikrobiální respirace a enzymatické aktivity (Albiach et al., 2001).

Aplikace čistírenského kalu na zemědělskou půdu v naprosté většině případů vede k vyšším výnosům biomasy, především díky obsahu fosforu a snadno mineralizovatelného dusíku (Singh et Agrawal, 2008). Přístupnost fosforu v čistírenských kalech je silně ovlivněna technologií čistírenského procesu, a proto se velice liší mezi jednotlivými provozy. Kaly pocházející z provozů využívající biologické odstraňování fosforu obecně vykazují srovnatelnou přijatelnost fosforu s minerálními hnojivy, avšak pokud je v provozu fosfor odstraňován srážením hlinitými a/nebo železitými solemi, přijatelnost fosforu v kalu výrazně klesá (Maguire et al., 2001). Øgaard et Brod (2016) uvádějí, že přístupnost fosforu v kalu je přímo závislá na koncentraci železa a hliníku. Kahiluoto et al. (2016) uvádějí, že z pohledu přístupnosti fosforu rostlinám je rozhodující molární poměr Fe/P v kalu. Kaly pocházející z biologického odstraňování fosforu a kaly po srážení s nižším poměrem Fe/P než 1,6 dle autorů vykazují ještě lepší přístupnost a recyklovatelnost fosforu než minerální NPK hnojivo.

Aplikace kalů na zemědělskou půdu s sebou může nést i mnohá rizika pro životní prostředí, ale i zdraví obyvatel. Stabilizované čistírenské kaly, mohou totiž obsahovat poměrně značné spektrum jak anorganických, tak i organických polutantů. Zejména se jedná o potenciálně toxické (rizikové) prvky (Jones et al., 2014) a/nebo perzistentní organické polutanty, mezi které řadíme například polycyklické aromatické uhlovodíky (Stevens et al., 2003; Dai et al., 2007; Suciú et al., 2015), polychlorované bifenylly (Stevens et al., 2003; Sánchez-Avila et al., 2009), dibenzodioxiny a dibenzofurany (Dai et al., 2007), halogenované uhlovodíky (Stevens et al., 2003) a perfluorované látky (Gómez-Canela et al., 2012). V neposlední řadě v kalech lze nalézt nežádoucí rezidua pesticidů (Stevens et al., 2003; Clarke et al., 2010), léčiv a látek osobní potřeby (Jones et al., 2014; Sun et al., 2014; Mercl et al., 2021; Košnář et al., 2021) nebo různé patogenní mikroorganismy (Goberna et al., 2018) a také viry (Corpuz et al., 2020).

Před aplikací kalu do půdy je tedy žádoucí, aby kal byl zbaven co nejširšího spektra uvedených polutantů, ale aby byl zároveň zachován jeho pozitivní vliv na půdu, její vlastnosti a rostliny. Jednou z velmi slibných metod, jak toho dosáhnout, je úprava kalu pyrolýzou. Pyrolýzou označujeme termický proces, při kterém dochází k zahřívání vstupního materiálu za relativně vysokých teplot, nejčastěji v rozmezí 300–1000 °C, a to bez přístupu kyslíku. Torefakce je pak označení pro pyrolýzu, která probíhá za nízkých teplot přibližně do 300–350 °C. Dle rychlosti nárůstu teploty se

proces pyrolýzy dělí na tři základní skupiny, a to na pomalou (0,1–1 °C/min), rychlou (10–200 °C/min) a bleskovou (>1000 °C/s) pyrolýzu (Bridgwater et Bridge, 1991; Barik, 2019).

V případě pyrolýzy je pak výchozí organická hmota přeměněna na tři hlavní složky, a to na nekondenzovatelnou plynnou (pyrolýzní plyn), kondenzovatelnou kapalnou (pyrolýzní olej) a pevnou (biochar neboli biouhel) (Carey et al., 2015). Biochar, někdy nazývaný jako biouhel, je obecně pevný zbytek procesu pyrolýzy s relativně vysokým podílem uhlíku, který dále obsahuje většinu minerální složky původem ze vstupního materiálu. Složení a množství vznikajícího biocharu je tedy ovlivněno složením výchozího pyrolyzovaného materiálu, pyrolýzní teplotou, dobou a rychlostí vlastní pyrolýzy. Míra transformace uhlíkaté složky biocharu závisí zejména na teplotě pyrolýzy (Chen et al., 2015). Během pyrolýzy dochází ke sterilizaci kalu a výsledného biocharu v důsledku působení vysokých teplot. Zároveň organické látky obsažené v kalu procházejí termochemickými transformacemi, což vede jak k jejich degradaci, tak i vyšší chemické stabilitě a odolnosti vůči mikrobiální degradaci (Mašek et al. 2013, De Rosa et al. 2018).

Aplikací biocharu do půdy se obecně zlepšuje zadržování a propustnost vody, ale i vzduchu. Jeho aplikací do půdy se zároveň přispívá k sekvestraci uhlíku, který je v biocharu obsažený (Lehmann et Joseph, 2009). Nedávno bylo zjištěno, že aplikace biocharu do půdy může vést k významnému zvýšení pH půdy, kationtové výměnné kapacity půdy (Hailegnaw et al., 2019a) a zároveň jeho aplikace může snížit vyplavování nitrátů a organického uhlíku z půdního profilu (Hailegnaw et al., 2019b). Díky dobré sorpční kapacitě může být biochar také využit k bioremediacím půd kontaminovaných rizikovými prvky (de Souza Souza, 2021) a organickými polutanty (Yu et al., 2009).

Nespornou pozitivní vlastností biocharu vyrobeného z čistírenského kalu je schopnost zvýšit v půdě přístupnost živin, především fosforu, a zvýšit tak jejich následný příjem rostlinami (Waqas et al., 2014; Gondek et al., 2019). Po aplikaci biocharu z kalu byly zaznamenány prokazatelně vyšší výnosy biomasy a zrna (Khan et al., 2013; Rehman et al., 2018). Nicméně, stále však není dobře prozkoumáno, jak teplota pyrolýzy čistírenského kalu ovlivňuje celkový obsah a dostupnost makro- a mikroživin obsažených ve výsledném biocharu a zároveň není zcela jasné, zda dochází k odstranění organických polutantů a při jakých teplotách. Bez těchto znalostí není možné dostatečně předpovědět vliv produkovaného biocharu z kalu na výživu rostlin a je tak obtížné navrhnout cenově dostupnou technologii pro pyrolýzu čistírenského kalu za účelem recyklace živin na zemědělské půdě (Mercl et al., 2020). Zároveň bez znalosti teploty odstranění spektra polutantů v kalu není možné určit teplotu zpracování garantující bezpečnost vzniklého produktu.

2. Monitoring složení čistírenských kalů

2.1 Metodický přístup

Odběr vzorků kalu z čistíren odpadních vod (ČOV) a jejich charakteristika.

Předmětem studia bylo kaly charakterizovat a stanovit obsah sušiny, základních živin a rizikových látek. Tyto vybrané parametry lze považovat za nejdůležitější pro výběr kalů vhodných pro výrobu hnojiv využitelných v zemědělství. Z tohoto důvodu bylo mezi roky 2017 až 2020 odebráno celkem 60 vzorků čistírenských kalů celkově z 41 různých provozů ČOV na území ČR. Kapacita jednotlivých provozů ČOV byla v rozpětí od 4000 až po více než 500 000 ekvivalentních obyvatel (EO). Celkem 27 vzorků kalu bylo z provozoven s kapacitou <50 000 EO, 17 vzorků z provozoven s kapacitou 50 000–100 000 EO a 16 vzorků z provozoven s kapacitou >100 000. Dále z celkového počtu vzorků bylo 45 stabilizováno anaerobně a zbytek aerobně. Tímto bylo získáno široké spektrum vzorků, a tedy ucelená informace o aktuálním stavu a složení čistírenských kalů v ČR. Odběr vzorků kalů z ČOV se řídil pokyny pro odběr vzorků kalů z čistíren a úpraven vod dle ČSN EN ISO 5667-13. Pro výše zmíněné analýzy v kalech bylo z každé ČOV odebráno přibližně 10 kg čerstvého stabilizovaného kalu. Toto množství bylo vytvořeno z 10 náhodných dílčích vzorků, které byly velmi důkladně homogenizovány. Vzorky surového kalu byly bezprostředně poté transportovány při 4 °C do laboratoře, kde byla patřičná část odebrána a zmrazena před vlastními analýzami. V laboratoři byly vzorky před jednotlivými analýzami lyofilizovány (sušeny mrazem) a rozemlety na jemný prášek.

Stanovení obsahu sušiny (tab. 2) ve vzorcích kalů bylo měřeno gravimetricky jako váhový rozdíl před a po lyofilizaci.

Obsah celkového dusíku (tab. 2) byl stanoven na přístroji CHNS Vario MACRO cube (Elementar Analysensysteme V3.1.1, Hanau, Germany) dle Wang et al. (2013).

Stanovení obsahů jednotlivých minerálních makroživin (tab. 2), **mikrobiologických parametrů** (tab. 3) a **rizikových prvků** (tab. 4) bylo provedeno metodami určenými vyhláškou 273/2021 Sb. O podrobnostech nakládání s odpady. Vlastní měření bylo provedeno pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES, Agilent 720, Agilent Technologies Inc., USA).

Stanovení obsahu PAU, PCB, OCP a SPL¹ (tab. 5) v kalech probíhalo po jejich extrakci směsí organických rozpouštědel za současného působení ultrazvuku. Vlastní stanovení bylo provedeno na plynovém chromatografu s hmotnostním spektrometrem vybaveným tandemovým kvadrupólovým analyzátozem typu trojitého kvadrupólu (7000D GC/MS/MS, Agilent Technologies, Santa Clara, USA) a podavačem vzorků

¹ **PAU** = polycyklické aromatické uhlovodíky, **PCB** = polychlorované bifenylly, **OCP** = organochlorované pesticidy, **SPL** = syntetické parfémové látky

PAL RTC (CTC Analytics AG, Zwingen, Switzerland). Bližší popis instrumentace je uveden v publikaci Košnář et al. (2021).

Stanovení obsahu reziduí léčiv (tab. 5) ve 26 vzorcích kalu probíhalo metodou cílené analýzy na kapalinovém chromatografu s hmotnostním spektrometrem vybaveným kvadrupólem typu Time-of-Flight (UHPLC-QTOF-MS, Bruker, USA). Bližší popis extrakce ultrazvukem a instrumentální analýzy je uveden v publikaci Mercl et al. (2021).

Výše zmíněné analýzy probíhaly v laboratořích katedry Agroenvironmentální chemie a výživy rostlin, FAPPZ, ČZU v Praze.

2.2 Základní charakteristika čistírenských kalů, obsahy živin a rizikových látek

V rámci monitoringu bylo charakterizováno z hlediska obsahu sušiny, vybraných živin a rizikových látek celkem 60 vzorků stabilizovaných čistírenských kalů z provozů napříč Českou republikou. Sušina odebraných kalů se pohybovala v rozmezí 12–96 % s průměrnou hodnotou 24,6 % sušiny (medián 23,6 %). Maximální hodnota sušiny (96 %) byla nalezena u provozu, kde součástí technologie bylo průmyslové sušení kalu. Minimální sušina pak u kalu, kde byl pro odvodnění použit šnekový lis. Získané výsledky celkových minerálních makroživin dokumentují, jak významné množství živin je uloženo v čistírenských kalech. Blízké hodnoty prezentovaných mediánů a průměrů u všech sledovaných obsahů živin jasně dokládají jejich rovnoměrné rozložení. Při pohledu na celkový obsah makroživin je patrné, že kaly v sušině obsahují průměrně 4,7 % N; 2,7 % P a 0,4 % K. Průměrné obsahy N a P v kalech jsou násobně vyšší než jejich obsahy v chlévském hnoji. Obsahy P v sušině kolísaly od 1,8 do 4,0 %. To znamená, že při povolené aplikační dávce a průměrném obsahu fosforu v kalu přísun 27 kg P na ha a rok. Toto množství dokáže bez problémů pokrýt potřebu většiny u nás pěstovaných rostlin, avšak z hlediska vyrovnané výživy rostlin se jeví obsah K jako nedostatečný.

Tab. 2: Obsah sušiny a základních živin v kalech (n = 60) odebraných v letech 2017–2020

	Sušina	N	P	K	S
	(%)	(g/kg suš.)			
průměr	24,6	46,7	27,1	3,8	12,4
medián	23,6	45,4	27,6	3,5	11,7
min	12,3	20,1	18,2	2,3	7,1
max	96,0	72,8	40,2	9,1	21,1
¹ VK	44,1	25,3	19,3	30,1	26,6

¹VK = variační koeficient (%). Hodnoty jsou uvedeny jako průměry stanovené z n = 3.

Stanovení patogenů (tab. 3) a kontaminujících látek (tab. 4 a 5) potvrdilo, že přímá aplikace kalu na zemědělskou půdu je riziková, jelikož téměř polovina vzorků překračovala vyhláškou stanovené limitní hodnoty čtyř hodnocených patogenů. Z celkového souboru analyzovaných vzorků kalů na mikrobiologické parametry (n = 25) jich

11 (44 %) překročilo limitní obsah *E. Coli*, 12 (48 %) vzorků překročilo obsah enterokoků a ve 12ti (48 %) vzorcích byl pozitivní nález salmonely. Celkově tedy mikrobiologické parametry dané vyhláškou splnilo 9 z 25 vzorků (36 %), což představovalo 7 provozů z 22 testovaných (32 %). V provozech, kde byla zařazena pasterizace, průmyslové sušení nebo vápnění kalu byly mikrobiologické parametry v pořádku. Vliv ostatních technologických specifik lze jen obtížně stanovit, jelikož mikrobiologické parametry splňovaly kaly jak po termofilní, tak i po mezofilní stabilizaci s dobou zdržení v reaktoru přibližně 30 dní.

Tab. 3: Mikrobiologické parametry čistírenských kalů (n=25) odebraných v roce 2017

	Termotolerantní koliformní bakterie	<i>Escherichia coli</i>	Enterokoky	<i>Salmonela</i> spp.
	(KTJ/g 100% suš.)			(v 50 g vzorku)
průměr	$6,8 \cdot 10^3$	$7,0 \cdot 10^3$	$2,4 \cdot 10^4$	¹ -
medián	$1,5 \cdot 10^3$	$9,1 \cdot 10^2$	$3,5 \cdot 10^3$	-
min	25	25	25	-
max	$64 \cdot 10^3$	$7,9 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^5$	-
² VK	217	258	185	-
³ nevyhovující (%)	52	44	48	48

¹- = hodnoceno jen jako pozitivní/negativní nález, ²VK = variační koeficient (%), ³nevyhovující (%) = procento kalů nesplňujících hodnoty určenými vyhláškou 273/2021 Sb. O podrobnostech nakládání s odpady. Hodnoty jsou uvedeny jako průměry stanovené z n = 3.

Tab. 4: Obsah rizikových prvků v kalech odebraných v letech 2017–2020 (n = 60)

	As	Cd	Cr	Cu	Hg*	Ni	Pb	Zn
	mg/kg suš.							
průměr	11,6	1,80	89,5	364	1,93	49,3	40,6	1038
medián	7,70	1,10	46,1	201	1,50	32,5	28,6	882
min	3,80	0,25	20,0	77	0,30	14,6	10,6	355
max	65,9	15,6	1211	2493	14,1	260	343	4313
¹ VK	104	144	198	131	104	107	121	56,0
² nevyhovující (%)	10	8	7	12	4	10	2	2

¹VK = variační koeficient (%), ²nevyhovující (%) = procento kalů nesplňujících hodnoty určenými vyhláškou 273/2021 Sb. O podrobnostech nakládání s odpady. * n = 54. Hodnoty jsou uvedeny jako průměry stanovené z n = 3.

Mnohem lepší situace, v porovnání s mikrobiologickými parametry, byla v případě rizikových prvků (tab. 4), kde nevyhovělo max. 10 % sledovaných vzorků v případě As. Velmi rozdílné hodnoty prezentovaných mediánů a průměrů u všech sledovaných obsahů rizikových prvků (vyjma Cd a Hg) dokládají jejich nerovnoměrné rozložení. Například výrazný rozdíl hodnoty průměru a mediánu u As poukazuje na skutečnost, že několik vzorků vykazovalo výrazně vyšší obsah As oproti ostatním. Jednalo se o 6 vzorků kalů (10 %), u kterých byly nalezeny obsahy As vyšší než povolený limit 30 mg/kg suš. Limitní obsah Cd (5 mg/kg suš.) nesplnilo 5 vzorků, což představuje 8 %. Naprostá většina analyzovaných vzorků nepřesáhla obsah 90 mg

Cr/kg suš., avšak v jednom případě byla nalezena koncentrace 1211 mg/kg suš. Limitní obsah Cr (200 mg/kg suš.) nesplňovalo 7 % kalů. Většina vzorků nepřesáhla obsah Cu 450 mg/kg suš., avšak v šesti případech byly obsahy Cu vyšší než 1000 mg/kg suš. Limitní obsah Cu (500 mg/kg suš.) tedy nesplnilo 7 vzorků, což představovalo 12 %.

Limitní obsah Hg (4 mg/kg suš.) byl překročen pouze ve dvou případech (4 % z testovaného souboru 54 vzorků). Naprostá většina vzorků nepřesahovala obsah Ni 60 mg/kg suš., avšak limitní obsah Ni (100 mg/kg suš.) byl překročen v šesti případech (10 %).

Limitní obsah Pb (200 mg/kg suš.) byl překročen jen v jednom případě (2 %) a limitní obsah Zn (2500 mg/kg suš.) byl překročen také v jednom vzorku (5 %).

Tab. 5: Obsah sumy polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU), polychlorovaných bifenylů (PCB), organochlorovaných pesticidů (OCP), syntetických parfémových látek (SPL), reziduí léčiv a látek osobní potřeby (PPCPs) v kalech odebraných v letech 2017–2020 (n=60)

	PAU	PCB	OCP	SPL	PPCPs
	(μg/kg suš.)	(μg/kg suš.)	(μg/kg suš.)	(μg/kg suš.)	(μg/kg suš.)
průměr	2783	105	62,5	4954	9297
medián	2275	82	50,9	5125	9120
min	435	8	15,8	767	2258
max	10491	665	545,8	8741	23985
¹ VK	77	115	109	32	52
² nevyhovující (%)	2	3	³ -	-	-

¹VK = variační koeficient (%). ²nevyhovující (%) = procento kalů nesplňujících hodnoty určenými vyhláškou 273/2021 Sb. O podrobnostech nakládání s odpady, ³- = nebylo hodnoceno. Sloučeniny: **PAU** = naftalen, fenanthren, anthracen, fluoranthren, pyren, benzo(a)anthracen, chrysen, benzo(b)fluoranthren, benzo(k)fluoranthren, benzo(a)pyren, indeno(1,2,3-cd)pyren, benzo(g,h,i)perylene; **PCB** = PCB kongenery 28, 52, 101, 118, 153, 138, a 180; **OCP** = α-HCH, β-HCH, γ-HCH, δ-HCH, 2,4'-DDE, 4,4'-DDE, 2,4'-DDD, 4,4'-DDD, 2,4'-DDT, 4,4'-DDT; **SPL** = cashmeran, celestolid, phantolid, traseolid, galaxolid, musk ambrette, musk moskene, tonalid, musk xylene, musk tibeten, musk ketone; **PPCPs** = acebutalol, amisulprid, amitriptylin, amlodipin, atenolol, bisoprolol, carbamazepin, ciprofloxacin, citalopram, clindamycin, clozapin, desloratadin, diclofenac, N-desmethyl tramadol, diphenhydramin, dosulepin, enrofloxacin, fluoxetin, gabapentin, hydroxychloroquin, irbesartan, ketoprofen, lidocain, memantin, metoclopramid, methocarbamol, methylephedrin, mexiletin, metoprolol, mirtazapin, N-(2-hydroxyethyl) anilin, nalbuphin, naloxon, niflumová kyselina, nortriptylin, ofloxacin, propranolol, propafenon, sertralin, sitagliptin, solifenacin, sulfamethoxazol, sulfapyridin, sulpirid, terbutalin, telmisartan, tramadol, trazodon, triclocarban, venlafaxin, verapamil. Hodnoty jsou uvedeny jako průměry stanovené z n = 3.

Z celkově analyzovaných 60 vzorků jich 16 vykazovalo nadlimitní obsah alespoň v jednom z rizikových prvků, což představuje asi 27 % ze všech vzorků. Zdá se, že obsahy rizikových prvků v kalech po anaerobní stabilizaci korelují se zastoupením chemického průmyslu v regionu, méně pak s geogenním zatížením oblasti. Dále je ze sledování patrné, že provozy, u kterých se vyskytla alespoň jednou nadlimitní koncentrace některého z rizikových prvků, mají tendenci být kontaminované opakovaně. Toto zjištění může velmi napomoci vývoji budoucích strategií a technologií pro dru-

hotné využití a zpracování čistírenských kalů, jelikož rizikové prvky v tomto ohledu představují zásadní limitaci.

V případě organických kontaminantů (PAU, PCB a OCP v tab. 5) vyhovělo limitům 95 % vzorků, ale je třeba konstatovat, že obsahy syntetických parfémových látek, farmak i látek osobní potřeby byly poměrně vysoké a že tyto sloučeniny nejsou současnou legislativou sledovány. Pro perzistentní organické polutanty (PAU, PCB) se obdobně jako u rizikových prvků jeví přítomnost průmyslu v regionu jako hlavní faktor ovlivňující jejich obsah v kalu. Pro syntetické parfémové látky a léčiva zatím nebyl identifikován jednoznačný trend nebo vliv. Zdá se, že většina těchto látek je v kalech rozšířena homogenně, jak dokládají nízké hodnoty variačních koeficientů pro tyto skupiny.

Z monitoringu rizik vyplývá, že 27 % vzorků kalů nesplňovalo limity pro anorganické kontaminanty a jen 5 % pro organické kontaminanty. Zatímco mikrobiologická kritéria nebyla splněna v 64 % případů. To indikuje skutečnost, že mikrobiologické parametry jsou aktuálně limitujícím faktorem pro možnou aplikaci kalů na zemědělskou půdu. V případě úpravy kalů torefakcí/pyrolýzou se pak předpokládá úplná sterilizace materiálu, a tudíž navrhované řešení může zvýšit množství kalu splňujícího potřebná kritéria.

3. Vliv torefakce a pyrolýzy na výsledné vlastnosti zpracovaného kalu

3.1 Metodický přístup

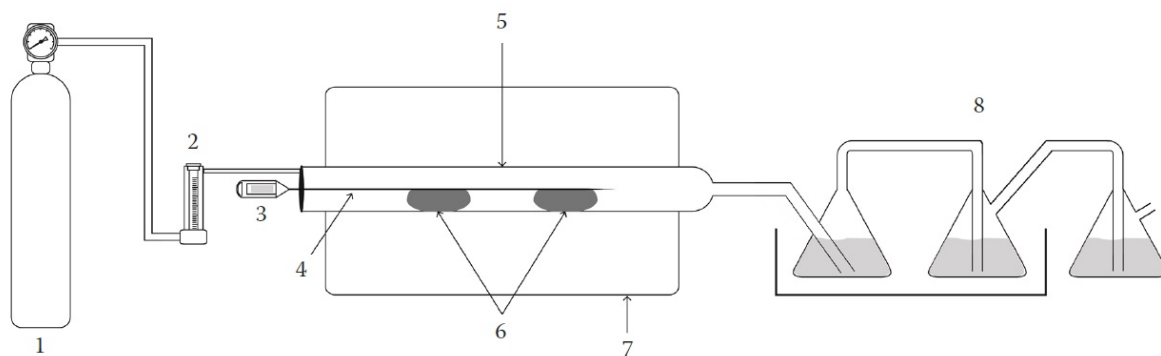
Byly testovány různé podmínky torefakce na vybraném vzorku kalu pro zjištění optimálních torefikačních/pyrolýzních parametrů zajišťujících vhodné fyzikálně-chemické vlastnosti výsledného produktu pro aplikaci na zemědělskou půdu. Při reálném zpracování kalu je z ekonomického hlediska velmi důležité vědět, k jakému úbytku hmotnosti zpracovávaného odpadního kalu dojde. Z toho důvodu byly studovány zejména hmotnostní bilance při různých teplotách zdržení a uvolnitelnost minerálních živin a rizikových prvků z čistírenského kalu.

Popis studovaného kalu. Pro zjištění vlivu torefakce a pyrolýzy na výsledné vlastnosti zpracovaného kalu byl použit kal, který byl odebrán z ČOV na území ČR o kapacitě 29000 EO s mezofilní anaerobní stabilizací a následným odvodněním dekantační centrifugou. Doba zdržení kalu ve stabilizační nádrži činila 25 dní, hydraulický retenční čas odpadních vod na uvedené ČOV byl 19,5 hodin, účinnost odstranění BSK byla 97 % a CHSK 94 %. Sušina testovaného kalu byla 27 %. Kal byl vybrán jako reprezentativní příklad, který byl z hlediska obsahu rizikových prvků vhodný pro aplikaci na zemědělskou půdu.

Příprava pyrolyzovaných kalů. Pro pyrolýzu kalů byly použity vzorky kalu vysušené při 105 °C, které byly namlety na jemný prášek o velikosti částic <1 mm. Následně byl výchozí vysušený a homogenizovaný materiál pyrolyzován při teplotách 220, 320, 420, 520, a 620 °C. Vlastní pyrolýza kalu byla provedena v laboratorním reaktoru s pevným ložem vyrobeném z elektrické pece (GHA 12/600, Carbolite Gero Ltd., Hope, UK) (Obr. 1). Čistý plyn dusíku (99.99 %) sloužil jako inertní dynamická atmosféra při pyrolýze o průtoku 100 l/h a odvozená lineární rychlost proudění plynu za studena pro prázdný reaktor činila 1,9 cm/s. Nepřetržitý tok dusíku zajišťoval, že generované plyny, oleje a dehty byly transportovány z retorty, takže produkovaný biochar je neobsahoval. Pyrolýza kalu při každé teplotě byla provedena ve dvou oddělených dávkách, kdy na každou dávku bylo použito 100 g výchozího vysušeného kalu. Jednotlivé materiály obou dávek byly následně smíchány. Výchozí kaly k pyrolýze byly vkládány v křemenné trubici do předem vyhřáté pece. Maximální rychlost ohřevu přibližně 100 °C/min byla v případě kalu pyrolyzovaného při 620 °C. Detailnější podmínky pyrolýzy jsou uvedeny v publikaci Mercl et al. (2020). Schéma a popis celé laboratorní aparatury na pyrolýzu čistírenského kalu jsou zobrazeny na obrázku 2. Příprava pyrolyzovaných materiálů a jejich analýzy probíhaly v laboratořích katedry agroenvironmentální chemie a výživy rostlin, FAPPZ, ČZU v Praze.



Obr. 1: Elektrická pec na laboratorní pyrolýzu čistírenského kalu



Obr. 2: Schéma laboratorní aparatury na pyrolýzu čistírenského kalu

1 = zdroj dusíku, 2 = průtokoměr plynu, 3 = teploměr, 4 = sonda teploměru, 5 = křemenná trubice, 6 = keramické misy na vzorky, 7 = elektrická pec, 8 = systém na jímání volatilních látek

Hmotnostní ztráty při torefakci/pyrolýze (graf 1) byly zjištěny gravimetricky jako rozdíl hmotností původního sušeného kalu a termicky upraveného kalu při dané teplotě.

Hodnoty pH materiálu při torefakci/pyrolýze (graf 2) byly stanoveny v supernatantu po 2 hodinách třepání v 0,01 mol/l CaCl_2 (1/5; w/v).

Obsahy popelovin v materiálech při torefakci/pyrolýze (graf 3) byly stanoveny gravimetricky po spalování vysušených vzorků při 550 °C po dobu 4 hodin.

Celkové obsahy N a S (graf 4) byly stanoveny na přístroji CHNS Vario MACRO cube (Elementar Analysensysteme V3.1.1, Hanau, Germany) dle Wang et al. (2013).

Obsahy dusičnanů a amonného dusíku (graf 5) byly stanoveny po jejich extrakci 10 ml 0,01M CaCl_2 z 1 g vysušeného a homogenizovaného vzorku. Směs byla třepána po dobu 2 hodin při 25 °C a 150 otáčkách za minutu. Poté bylo 5 ml supernatantu centrifugováno po dobu 10 minut při 8000×g. Po sériovém ředění byla pro amonný dusík kvantifikována fluorescence po derivatizaci o-phthaldialdehydem v přítomnosti N-acetylcysteinu dle Robert-Peillard et al. (2017). Pro stanovení dusičnanů byl použit stejný postup, ale nejprve byly dusičnany redukovány na amonnou formu za použití práškového Zn po dobu 30 minut a 30 °C v 0,1 MES pufru (pH 6) dle Ciulu et al. (2018). Fluorescence byla stanovena na přístroji Tecan (Infinite M200, Tecan Trading AG, Männedorf, Švýcarsko) a porovnána s příslušnou kalibrační křivkou.

Celkové obsahy P, K a S (grafy 6–8) byly stanoveny pomocí optického emisního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES; Agilent 720, Agilent Technologies Inc., Santa Clara, USA) po jejich suchém rozkladu dle Mader et al. (1998) s následným zahříváním (130 °C) zbytku se směsí HF (48 %) a HNO_3 (65 %) (1:2; v/v) a odpařením do sucha. Suchý zbytek byl následně rekonstituován do 3 ml *aqua-regia* a demineralizované vody, aby se dosáhlo konečného objemu 50 ml.

Přístupné obsahy P, K a S (grafy 6–8) byly stanoveny v supernatantu po 16 hodinách extrakce v 0,11 M CH_3COOH (1:100 w/v) a centrifugace (16 000×g; 10 min). Pro stanovení byl použit ICP-OES stejně jako pro celkové obsahy.

3.2 Změny probíhající v materiálech během procesu torefakce a pyrolýzy

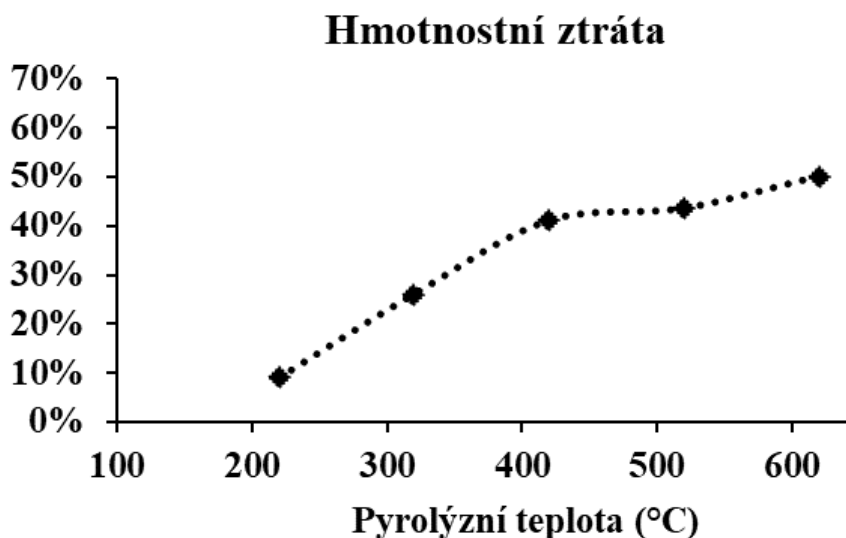
Sledování změn probíhajících v materiálech kalu bylo zaměřeno především na vliv teploty během torefakce při teplotách 220 a 320 °C. Pro ucelení představy o změnách výchozího materiálu s rostoucí teplotou zpracování bylo teplotní rozmezí zpracování navýšeno až do 620 °C. Všechny takto připravené vzorky byly analyzovány z hlediska hmotnostních ztrát, změn pH, obsahu popelovin, obsahu a přístupnosti živin.

Dle získaných výsledků bylo patrné, že s rostoucí teplotou torefakce/pyrolýzy roste hmotnostní ztráta (graf 1), respektive klesá výnos pevného zbytku (biocharu) a

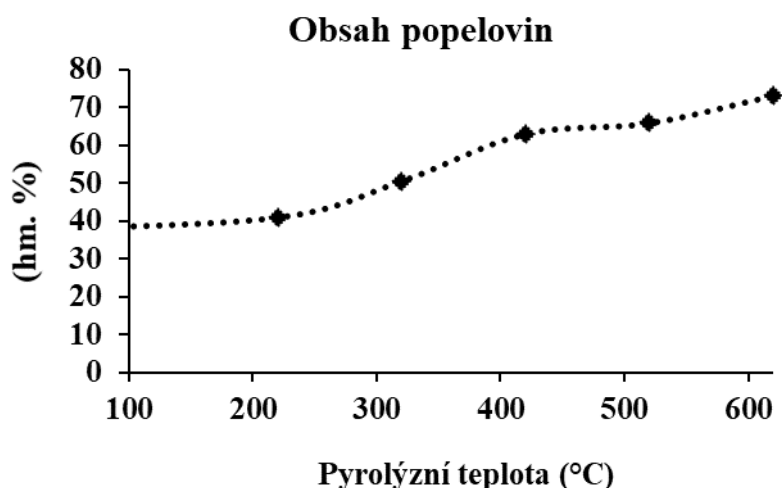
současně v něm stoupá podíl minerální části (graf 2). To je způsobeno volatilizací především C, H, O, N a S, jelikož křivka zastoupení popelovin (graf 2) velmi dobře kopíruje hmotnostní úbytek při době zdržení 30 minut. Vztah mezi teplotou a hmotnostní ztrátou však není lineární, a to pravděpodobně z důvodu volatilizace různých typů sloučenin při překročení určitých hraničních teplot. Zlomová se zdá být hranice 400 °C. Do této hodnoty je vztah mezi teplotou a úbytkem téměř lineární, avšak při překročení této teploty jsou hmotnostní ztráty materiálu pouze minimální. Při zpracování na 220 °C nedochází k významným hmotnostním úbytkům (cca 13 %). Hmotnostní ztráta při nejvyšší teplotě (620 °C) dosáhla asi 50 %. V praxi to tedy znamená, že z jedné tuny odvodněného kalu o sušině 25 % by sušením a následnou pyrolýzou bylo vyprodukováno 125 kg biocharu.

Hodnota pH výsledného materiálu má tendenci klesat k hodnotám okolo 5,5 při 220 °C. To může být pravděpodobně způsobeno volatilizací amoniaku. S rostoucí teplotou pak pH mírně stoupá až do 520 °C, kdy je pH 6,7. Mezi teplotami 520 a 620 °C dochází k výraznému skokovému nárůstu hodnoty pH, a to až o 2,5 jednotky z 6,7 na hodnotu 9,3 u vzorku připraveného za nejvyšší pyrolýzní teploty 620 °C. To může být způsobeno především zakoncentrováním minerálních látek až na 70 % celkové hmotnosti a rozpad méně stabilních organických sloučenin.

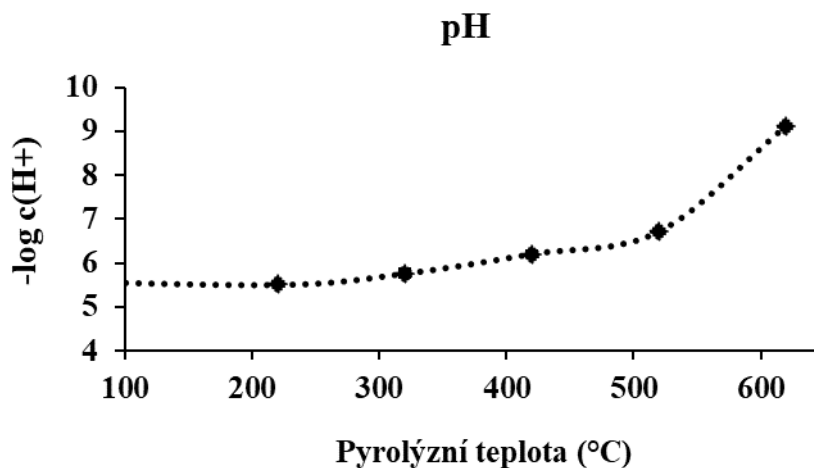
Graf 1: Ztráta hmotnosti vzorku kalu v závislosti na teplotě torefakce/pyrolýzy



Graf 2: Změna obsahu popelovin vzorku kalu v závislosti na teplotě torefakce/pyrolýzy



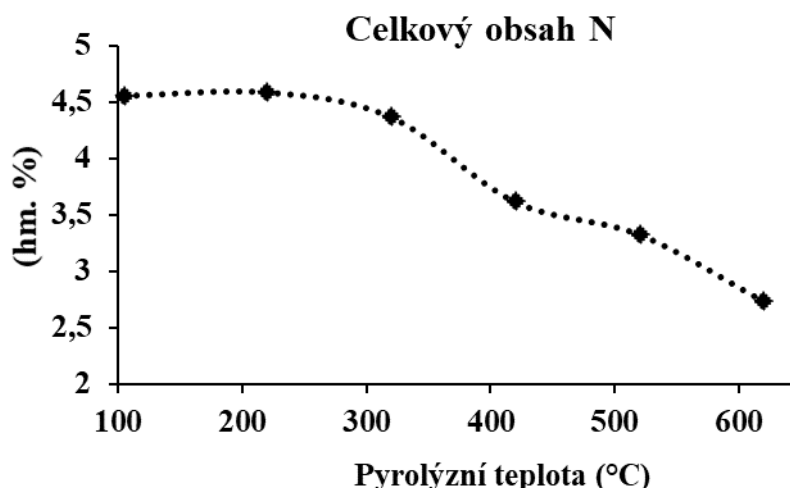
Graf 3: Změna pH vzorku kalu v závislosti na teplotě torefakce/pyrolýzy



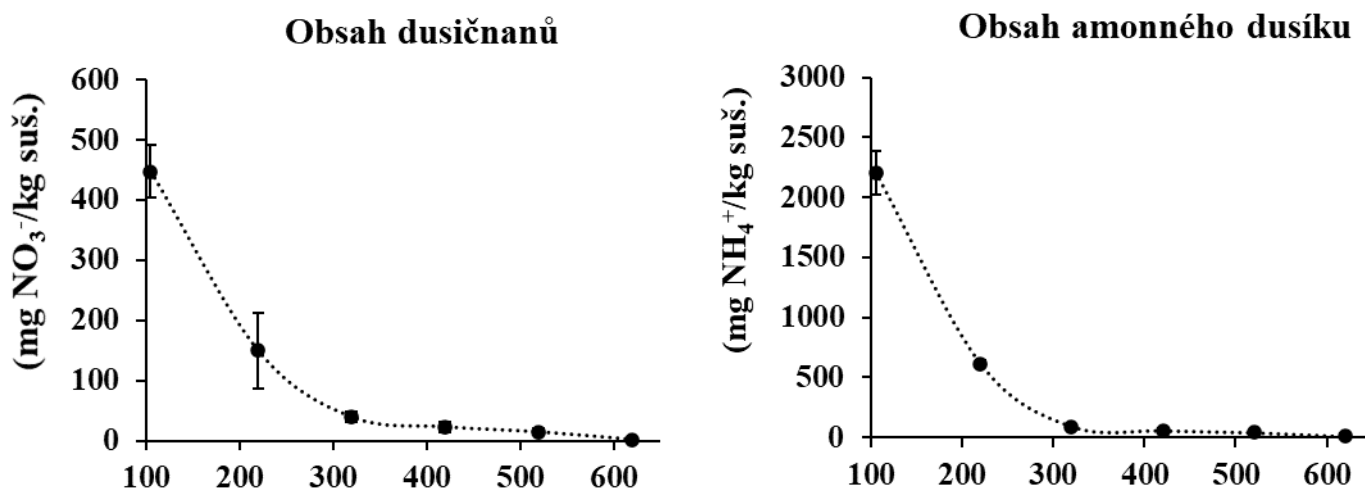
3.3 Změny v celkovém obsahu a přístupnosti živin v materiálech během procesu torefakce a pyrolýzy

S rostoucí teplotou torefakce/pyrolýzy bylo pozorováno, že obsah celkového N v materiálech klesá, a to z výchozích 4,56 % na 2,73 % při 620 °C (graf 4). Celkový obsah N začíná mírně klesat mezi teplotami 220 až 320 °C. To je pravděpodobně způsobeno volatilizací především amoniaku. Změna v obsahu N během torefakce oproti sušenému kalu je nepatrná. Ke zlomové ztrátě celkového obsahu N dochází až při teplotách vyšších než 320 °C, kdy celkový obsah N klesá téměř lineárně.

Graf 4: Změna celkového obsahu N ve vzorku kalu v závislosti na teplotě pyrolýzy



Graf 5: Obsah dusičnanů a amonného dusíku ve vzorku kalu po termické úpravě torefakcí a pyrolýzou

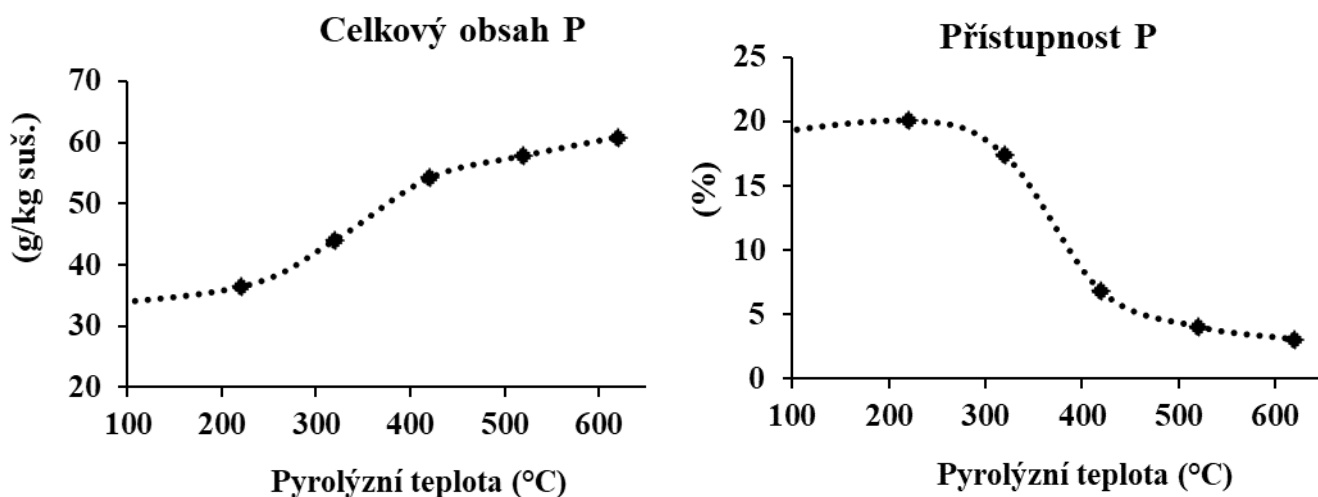


Tím, že během torefakce/pyrolýzy klesá obsah celkového N v materiálech, dochází k poklesu i obsahu dusičnanů a amonného dusíku (graf 5). Ke skokovým ztrátám obou forem N dochází s rostoucí teplotou již od 105 °C. Při torefakci dochází tedy k významným ztrátám dusičnanů a amonného dusíku, tedy rostlinami přijatelných forem N. Obsah dusičnanů se torefakcí materiálu snížil o 67 % při 220 °C a obsah amonného dusíku o 72 %. Při torefakci materiálu při 320 °C se obsah dusičnanů snížil o dalších 25 % a obsah amonného dusíku o dalších 24 %. Při pyrolýze materiálu nad 520 °C dochází prakticky ke ztrátám veškerého rostlinám okamžitě přijatelného N.

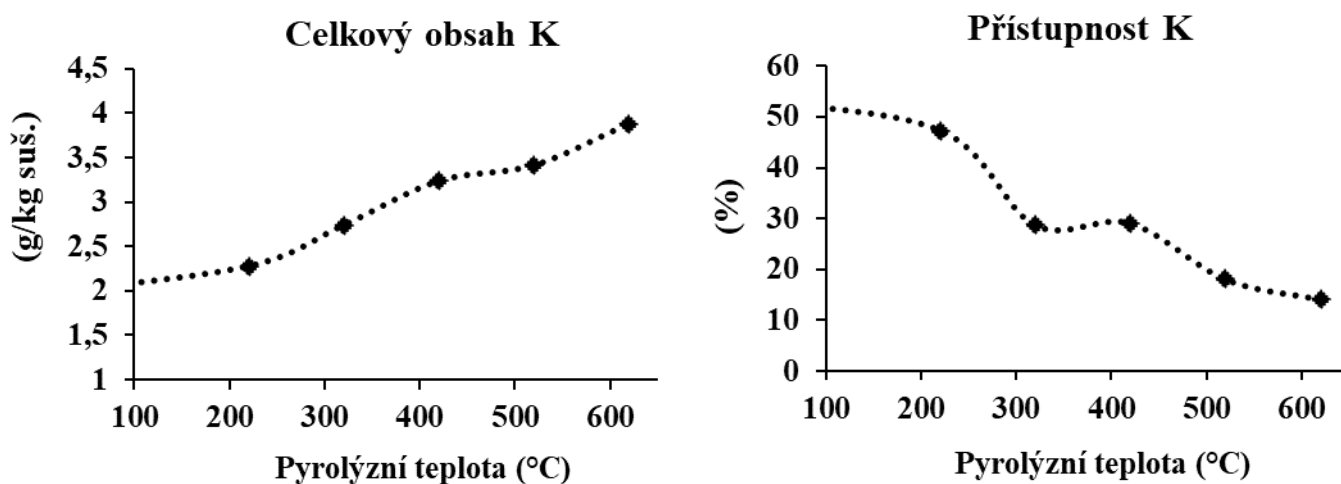
Čistírenský kal je znám svým vysokým obsahem vázaného fosforu, a proto je velmi důležité sledovat jeho změny během torefakce/pyrolýzy. Z grafu 6 je patrné, že původní obsah fosforu v sušeném kalu byl 3,2 % a vzrostl až nad 6,0 % u vzorku pyrolýzovaného při nejvyšší teplotě. Nárůst obsahu P v biocharu odpovídal poklesu

hmotnosti pyrolyzovaného kalu, který byl nejvyšší mezi teplotami 320 °C a 420 °C. Mezi těmito dvěma teplotami došlo ke zvýšení obsahu P v biocharu o 1 % hm.

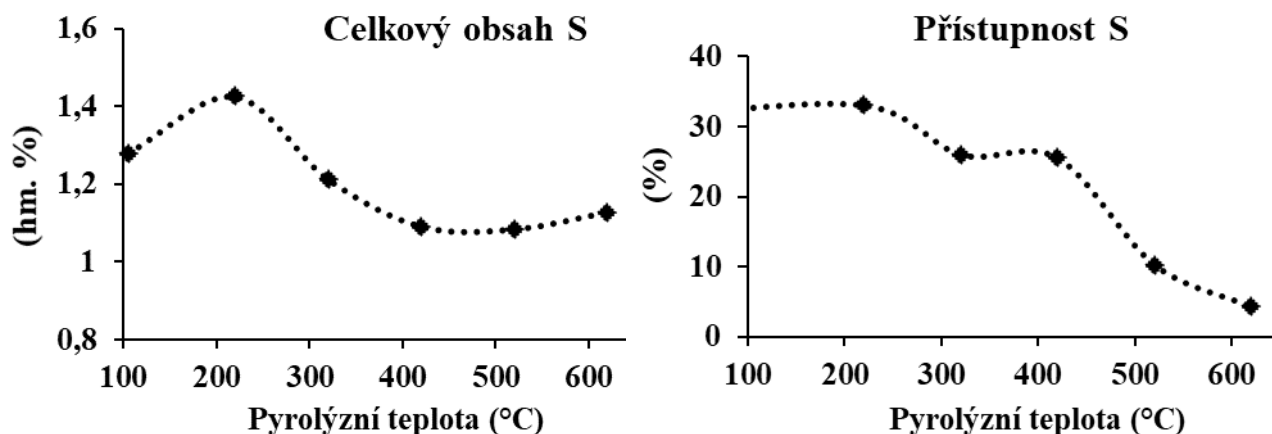
Graf 6: Celkový obsah P a podíl přístupného P z celkového obsahu ve vzorku kalu v závislosti na teplotě pyrolýzy



Graf 7: Celkový obsah K a podíl přístupného K z celkového obsahu ve vzorku kalu v závislosti na teplotě pyrolýzy



Graf 8: Celkový obsah S a podíl přístupné S z celkového obsahu ve vzorku kalu v závislosti na teplotě pyrolýzy



Přístupný obsah P v pyrolyzovaných kalech byl stanoven po extrakci 0,11 mol/l CH_3COOH (graf 6). Relativní podíl přístupného P se pohyboval na úrovni 20 % jeho celkového obsahu u kalu sušeného a u kalů torefikovaných při teplotách 220 °C a 320 °C. K velkému poklesu relativní přístupnosti P došlo při navýšení teploty na 420 °C, přístupnost při této teplotě dosahovala pouze 6,8 %. Při vyšších pyrolýzních teplotách dále klesala až na konečných 3,1 %. Velice podobné trendy byly nalezeny i u celkového obsahu K a přístupného obsahu K v pyrolyzovaných materiálech (graf 7). Lze tedy konstatovat, že P a K nejsou volatilizovány během torefakce/pyrolýzy a jsou koncentrovány v biocharu úměrně se zvyšující se teplotou. Vlivem teploty dochází v biocharu k přeměnám sloučenin těchto prvků a ty se tak stávají méně rozpustnými, a tedy i rostlinám přijatelnými.

V případě celkového obsahu S v počáteční fázi torefakce došlo k mírnému nárůstu celkového obsahu vlivem zakoncentrování. Avšak torefakce materiálu při 320 °C měla za následek skokové snížení celkového obsahu S o 0,5 % hm. To mohlo být způsobeno především volatilizací organických S-sloučenin během torefakce podobně jako tomu bylo v případě N. Podobně tomu bylo i v případě přístupného obsahu S, kdy se přístupnost S během torefakce snížila o 8 % a následně při vyšších teplotách pyrolýzy se přístupnost S snížila velmi výrazně o dalších 20 %.

4. Odstranění organických polutantů z kalu pomocí torefakce a pyrolýzy

4.1 Metodický přístup

Stanovení organických polutantů v pyrolyzovaných kalech. Pro zjištění odstranění perzistentních organických polutantů (PAU, PCB, OCP, PCDD a PCDF²) pomocí torefakce a pyrolýzy byl vzorek kalu pyrolyzován za různých teplot (220, 320, 420, 520, 620 °C). Charakteristika studovaného kalu a podrobný popis výroby pyrolyzovaných kalů byl uveden v kapitole 3.1. Obsahy PCDD a PCDF (celkem 17 sloučenin) byly ve vzorcích stanoveny v akreditované laboratoři ALS Czech Republic, s.r.o. Obsahy ostatních skupin perzistentních organických polutantů byly extrahovány z 0,5–1,0 g vysušeného a homogenizovaného pyrolyzovaného kalu organickými rozpouštědly za současného působení ultrazvuku. Separace a identifikace analytů probíhala na plynovém chromatografu s hmotnostním spektrometrem vybaveným tandemovým kvadrupólovým analyzátozem typu trojitého kvadrupólu jako detektor (7000D GC/MS/MS, Agilent Technologies, Santa Clara, USA) a podavačem vzorků PAL RTC (CTC Analytics AG, Zwingen, Switzerland). Bližší popis instrumentální analýzy je uveden v publikaci Košnář et al. (2021).

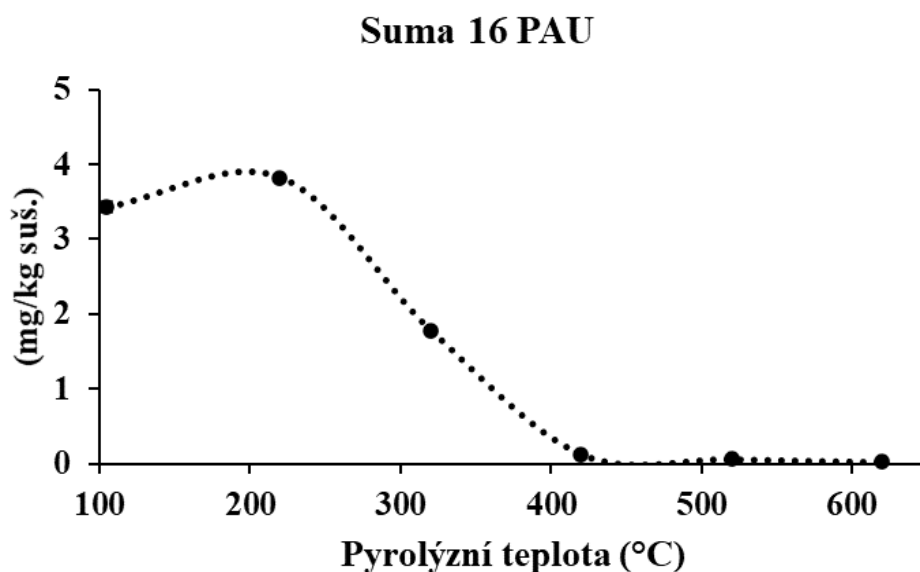
Obsahy reziduí léčiv a dalších emergentních polutantů v pyrolyzovaných čistírenských kalech byly stanoveny na kapalinovém chromatografu s hmotnostním spektrometrem vybaveným tandemovým kvadrupólovým analyzátozem typu trojitého kvadrupólu jako detektor (Agilent 1290 Infinity II, Agilent Technologies, USA). Z přibližně 0,1 g vysušeného a homogenizovaného vzorku pyrolyzovaného kalu byly emergentní polutanty extrahovány směsí methanol/voda (50/50, v/v) za současného působení ultrazvuku. Bližší popis extrakce a instrumentální analýzy je uveden v publikaci Mercl et al. (2021). Veškeré analýzy probíhaly v laboratořích katedry Agroenvironmentální chemie a výživy rostlin, FAPPZ, ČZU v Praze.

4.2 Odstranění perzistentních organických polutantů, reziduí léčiv a přípravků osobní potřeby pomocí torefakce a pyrolýzy

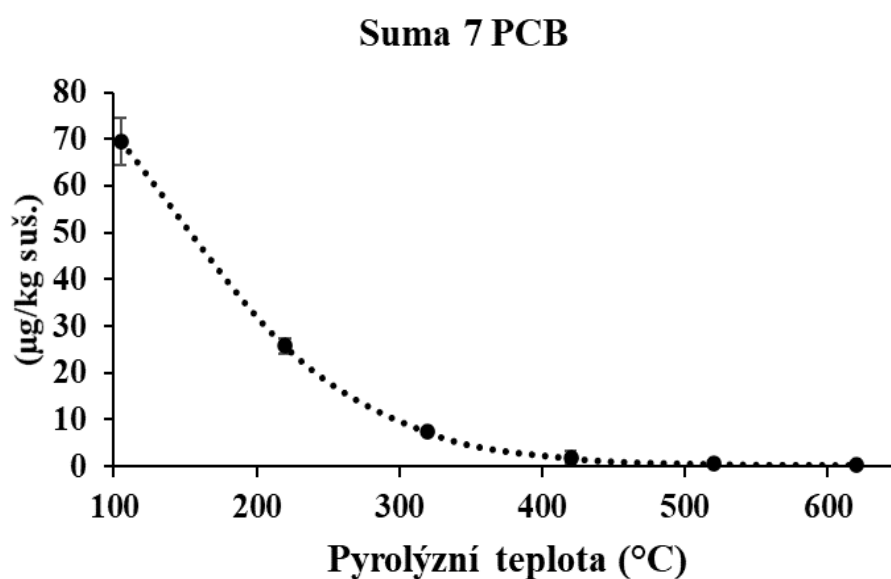
Torefikované a pyrolyzované vzorky kalů byly analyzovány z hlediska obsahů širokého spektra polutantů. V kalech po torefakci/pyrolýze byly sledovány obsahy polycyklických aromatických uhlovodíků (graf 9), polychlorovaných bifenylů (graf 10), organochlorovaných pesticidů (graf 11), polychlorovaných dibenzodioxinů a dibenzofuranů (graf 12), léčiv a látek osobní potřeby (graf 13) a dalších mikropolutantů jako jsou změkčovače plastů, UV stabilizátory či konzervační přípravky (graf 14).

² PAU = polycyklické aromatické uhlovodíky, PCB = polychlorované bifenylly, OCP = organochlorované pesticidy, PCDD = polychlorované dibenzodioxiny, PCDF = polychlorované dibenzofurany

Graf 9: Vliv teploty torefakce a pyrolýzy na obsah PAU v čistírenském kalu³



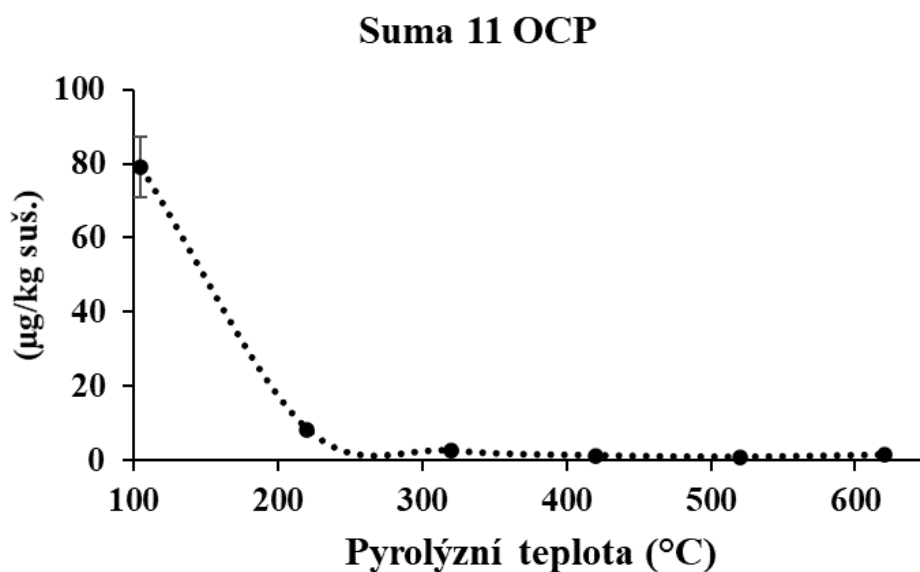
Graf 10: Vliv teploty torefakce a pyrolýzy na obsah PCB v čistírenském kalu⁴



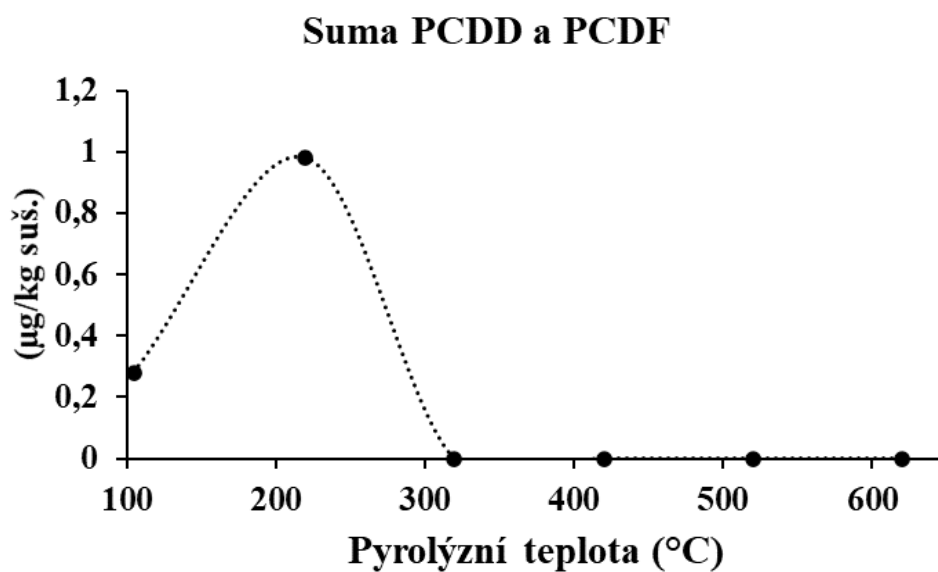
³ Představuje sumu látek: naftalen, acenafthýlen, acenafén, fluoren, fenanthren, anthracen, fluoranthene, pyren, benzo(a)anthracen, chrysen, benzo(b)fluoranthén, benzo(k)fluoranthén, benzo(a)pyren, dibenzo(a,h)anthracen, indeno(1,2,3-cd)pyren, benzo(g,h,i)perýlen

⁴ Představuje sumu látek: PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 153, PCB 138, PCB 180

Graf 11: Vliv teploty torefakce a pyrolýzy na obsah OCP v čistírenském kalu⁵



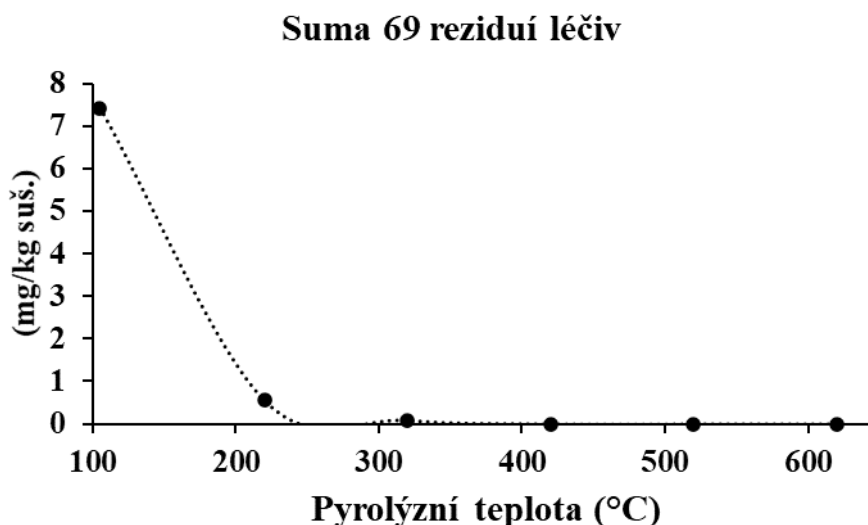
Graf 12: Vliv teploty torefakce a pyrolýzy na obsah PCDD a PCDF v čistírenském kalu⁶



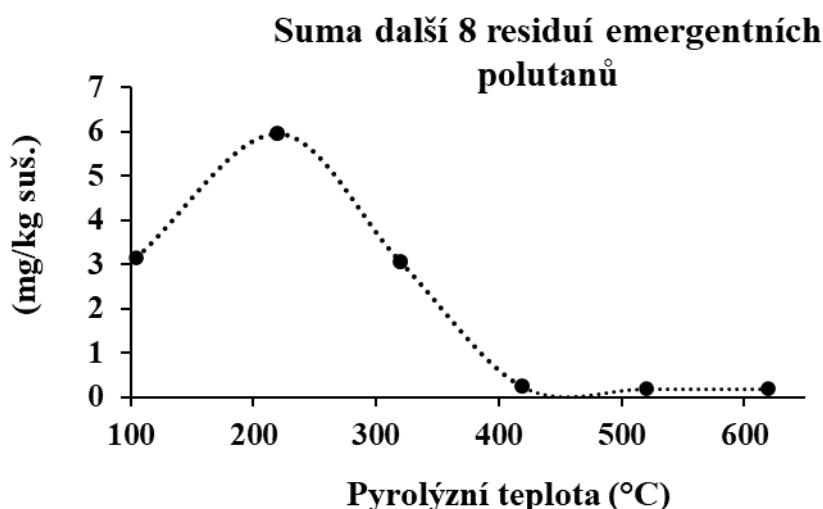
⁵ Představuje sumu látek: α -HCH (hexachlorcyklohexan), β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, HCB (hexachlorbenzen), 4'-DDT, 4,4'-DDT a jejich izomery: 2,4'-DDE, 4,4'-DDE, 2,4'-DDD, 4,4'-DDD

⁶ Představuje sumu látek: 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, OCDD (oktachlordibenzodioxin), OCDF (oktachlordibenzofuran)

Graf 13: Vliv teploty tořefakce a pyrolýzy na obsah reziduí léčiv v čistírenském kalu⁷



Graf 14: Vliv teploty tořefakce a pyrolýzy na obsah dalších emergentních mikropolutantů a přípravků osobní potřeby v čistírenském kalu⁸



⁷ Představuje sumu látek: 10,11-dihydro-10-hydroxycarbamazepin, acebutolol, amantadin, amisulprid, amitriptylin, amlodipin, amorolfín, atenolol, benzocain, bisoprolol, carbamazepin, carisoprodol, chlorprothixen, cimetidin, citalopram, clindamycin, clomipramin, clozapin, diltiazem, diphenhydramin, dosulepin, etheznamid, fenofibrat, fluoxetin, furazolidon, gabapentin, indometacin, irbesartan, ketoprofen, levetiracetam, lidocain, memantin, methocarbamol, metoclopramid, metoprolol, mexiletin, mirtazapin, nalbuphin, naloxon, naproxen, N-desmethyltramadol, nortriptylin, oseltamivir, paracetamol, phenacetin, pilocarpin, praziquantel, propafenon, propranolol, quinidin, ranitidin, salbutamol, selegilin, sertralin, sitagliptin, solifenacin, sulfadoxin, sulfamethoxazol, sulfapyridin, sulpirid, terbutalin, tramadol, trazodon, triclocarban, trimethoprim, vareniclin, venlafaxin, verapamil, yohimbin.

⁸ Představuje sumu látek: akridin, benzofenon, bisphenol A, bisphenol F, bisphenol S, methylparaben, triclocarban, triclosan

Z výše uvedených výsledků bylo patrné, že organické kontaminanty kalů lze rozdělit do tří skupin. První skupinou jsou snadno odstranitelné polutanty, které ochotně degradují, resp. jsou z pevného zbytku kalu odstraněny již při teplotách torefakce okolo 220–320 °C. Do této skupiny řadíme léčiva, typicky antibiotika, dále PCB, DDT a jeho izomery, a neposlední řadě triclocarban. Celková suma 69 léčiv se již během torefakce snížila o téměř 99 %, dále suma 11 organochlorovaných pesticidů, kde převládaly DDT a jeho izomery, se snížila o 95 % a suma 7 kongenerů PCB o 88 %. Obsahy PCDD a PCDF v kalu před torefakcí byly na hranici meze detekce. Výrazný nárůst jejich obsahu v materiálu torefikovaném na 220 °C je způsoben jejich zakonzentrováním, díky kterému se látky OCDF a HpCDD staly detekovatelnými. Při torefakci na 320 °C již nebyly žádné látky z řady PCDD a PCDF detekovatelné.

Druhou skupinu polutantů tvoří PAU, které nelze torefakcí z kalu odstranit a pro výrazné snížení jejich obsahu v kalu je nutné dosáhnout teplot alespoň 420 °C, tedy teplot, které se řadí již mezi typickou pyrolýzu. Celková suma 16 PAU se během torefakce snížila jen o 48 %, ale při 420 °C během pyrolýzy se obsah PAU snížil celkově o 96 %. Podobně tomu bylo i v případě sumy 8 dalších emergentních polutantů. Pro PAU je nutné podotknout, že se během pyrolýzy kalu tvoří jako součást kondenzovatelného pyrolýzního plynu. Testovaný laboratorní reaktor pracoval s proudící inertní atmosférou, která zajišťuje dostatečný transfer pyrolýzního plynu z prostoru retorty. Pokud by v praxi docházelo ke kondenzaci pyrolýzního plynu, a tedy tvorbě oleje na pevném zbytku (biocharu), může tento materiál obsahovat značné množství PAU. V praxi je tedy nutné zamezit kontaktu biocharu s pyrolýzním olejem.

Do třetí skupiny polutantů pak řadíme těžké kovy a rizikové prvky vyjma Hg, které z kalu neodcházejí ani při teplotách 620 °C. Jelikož se obsah rizikových prvků v biocharu pyrolýzou zvyšuje, můžou představovat limitaci pro následnou aplikaci biocharu do půdy.

Vzhledem ke skutečnosti, že přítomnost organických kontaminantů v kalech na jednotlivých provozech je v čase relativně konstantní, mohou být dosavadní zjištění velice důležitá pro provozovatele ČOV. Analýzou kalu v konkrétním provozu lze identifikovat nejproblematictější skupinu kontaminantů v konkrétním provozu a dle té vhodně zvolit technologii, resp. teplotu úpravy čistírenského kalu. Obecně lze konstatovat, že pyrolýza kalu je vhodná pro provozy s nízkým obsahem rizikových prvků v kalu. Torefakcí pak lze zpracovávat kaly s nízkým i středním obsahem rizikových prvků.

5. Vegetační experimenty s přidavkem pyrolyzovaných materiálů

5.1. Transfer reziduí léčiv z čistírenských kalů do biomasy rostlin a její výnos

5.1.1. Metodický přístup

Charakteristika půd a pyrolyzovaných materiálů. K ověření možnosti transferu reziduí léčiv do biomasy rostlin byly použity dvě půdy s odlišnou charakteristikou. Obě půdy byly odebrány ze zemědělsky využívaného pole (0–20 cm). Odebraná půda byla následně usušena na vzduchu, manuálně homogenizována a proseta přes 10 mm síto. První půda (kambizem) byla odebrána nedaleko města Žamberk (50° 8' 38.102" N, 16°30' 51.351" E), zatímco druhá půda (fluvizem) byla odebrána v okolí města Cítov (50° 23' 00.6" N, 14° 25' 09.9" E). Tyto půdy byly vybrány na základě jejich rozdílné hodnoty pH. První půda (kambizem) měla následující vlastnosti: $\text{pH}_{\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}} = 5,3/5,8$; elektrická vodivost = 94 $\mu\text{S}/\text{cm}$; $\text{C}_{\text{ox}} = 1,84 \%$; kationtová výměnná kapacita = 75 mmol_+/kg . Druhá půda (fluvizem) měla následující vlastnosti: $\text{pH}_{\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}} = 7,0/7,4$; elektrická vodivost = 68 $\mu\text{S}/\text{cm}$; $\text{C}_{\text{ox}} = 1,03 \%$; kationtová výměnná kapacita = 110 mmol_+/kg .

Charakteristika testovaného kalu a výroba pyrolyzovaných materiálů je popsána v předchozí kapitole 3.1., stejně jako popis výroby pyrolyzovaných materiálů při 220–620 °C. Přehled sledovaných látek je uveden v grafu 13. Průměrný obsah sumy 69 reziduí léčiv v jednotlivých pyrolyzovaných materiálech byl v rozmezí od <MDL (detekční limit metody) do 3808 $\mu\text{g}/\text{kg}$ suš. (propafenon).

Design experimentu. Vegetační nádobový experiment byl pro každou půdu založen v 7 variantách včetně kontroly, kdy každá varianta byla v 5 opakováních. Jako experimentální rostlina byl pěstován hlávkový salát (*Lactuca sativa* L.). Salát byl pěstován v 0,5 L plastových nádobách umístěných ve skleníku s umělým osvětlením (režim světlo/tma byl 12/12 h) a kontrolovanou teplotou ($22/18 \pm 2$ °C den/noc) po dobu 35 dní.

Každá nádoba obsahovala 408 g suché půdy nebo půdy obohacené o pyrolyzované materiály. Dávka každého suchého pyrolyzovaného materiálu činila 2 hm.% na nádobu. Při založení se vyselo 20 semen na nádobu. Nádobu byly pravidelně zalévány demineralizovanou vodou, tak aby obsah vody byl 60 % maximálního nasycení půdy vodou. To bylo pravidelně ověřováno gravimetricky. Nádobu byly při založení rozmístěny náhodně a jejich rozmístění se v průběhu experimentu měnilo dvakrát. Počet rostlin salátu byl postupně redukován až na konečných 5 rostlin na nádobu (Obr. 3). Rostliny byly sklizeny po 35 dnech od vyklíčení. Nadzemní biomasa sklizených rostlin byla omyta MilliQ vodou, lyofilizována, zvážena, poté namleta na jemný

prášek a analyzována. Experiment probíhal ve sklenících katedry Agroenvironmentální chemie a výživy rostlin, FAPPZ, ČZU v Praze.

Extrakce reziduí léčiv z biomasy rostlin. Množství 0,1 g vzorku bylo extrahováno ultrazvukem dle Gago-Ferrero et al. (2015) s následnou precipitací proteinů dle Sauvêtre et al. (2018). Separace a identifikace analytů probíhala na kapalinovém chromatografu s hmotnostním spektrometrem vybaveným tandemovým kvadrupólovým analyzátozem typu trojitého kvadrupólu jako detektor (Agilent 1290 Infinity II, Agilent Technologies Santa Clara, USA). Bližší popis extrakce, identifikace, kvantifikace a analytické charakteristiky včetně validačních údajů metody jsou uvedeny v publikaci Mercl et al. (2021). Analýzy probíhaly v laboratořích katedry Agroenvironmentální chemie a výživy rostlin, FAPPZ, ČZU v Praze.

Statistické vyhodnocení dat. Statisticky významné rozdíly mezi variantami v rámci jedné půdy byly zjištěny Tukeyho HSD testem ($P = 0,05$), statisticky významné rozdíly mezi jednotlivými půdami v rámci jedné varianty byly zjištěny t-testem ($P = 0,05$) pomocí SigmaPlot 11.0 (Systat Software, Inc., San Jose, CA, USA).



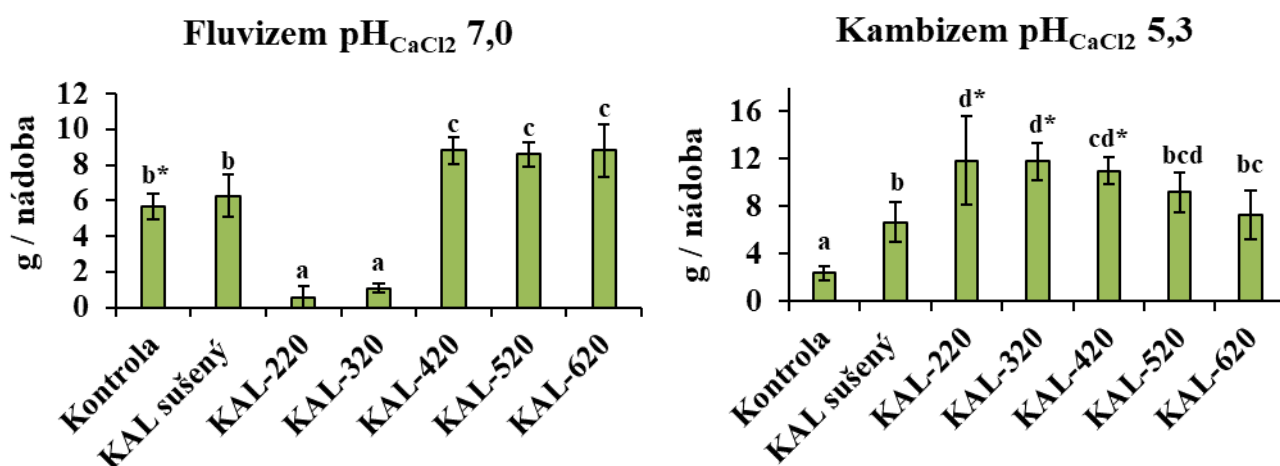
Obr. 3: Salát pěstovaný na půdě (A: fluvizem – Cítov, B: kambizem – Žamberk) s přidávkou pyrolyzovaných materiálů v nádobovém pokusu na ověření transferu reziduí léčiv z čistírenských kalů do biomasy⁹

5.1.2. Vliv teploty úpravy kalu na výnos biomasy salátu

Aplikace kalu ve všech případech pozitivně zvýšila výnos salátu pěstovaného na kyselé kambizemi (graf 15). Nejvyššího výnosu zde bylo dosaženo při tepelné úpravě na 220 °C, avšak i všechny další tepelné úpravy (320–620 °C) vedly k vyššímu výnosu oproti sušenému kalu. Vliv kalu byl však rozdílný po aplikaci na neutrální fluvizemi. Zde aplikace sušeného kalu významně nezvýšila výnos salátu oproti neošetřené kontrole. Nejvyšších výnosů bylo dosaženo shodně při aplikaci kalu pyrolyzovaného při 420, 520 i 620 °C. Překvapivě velmi negativní efekt na růst salátu měla aplikace

torefikovaného kalu při teplotách 220 a 320 °C. Dosud není znám přesný důvod takto negativního působení. Při sklizni salátu byly v půdě těchto variant nalezeny larvy smutnic. Těžko však soudit, zda inhibice růstu byla způsobena těmito škůdci, nebo zda se ve variantách objevili až sekundárně díky fyto toxickému účinku aplikovaných materiálů.

Graf 15: Výnos nadzemní biomasy salátu pěstovaného na půdách (kambizem – Žamberk, fluvizem – Cítov) po aplikaci (2 hm. %) sušených a pyrolyzovaných čistírenských kalů (g/nádoba čerstvá hmotnost, n = 5)¹⁰



5.1.3. Obsahy reziduí léčiv v biomase pěstované na půdě s přidavkem pyrolyzovaných materiálů obsahující rezidua léčiv

V aplikovaném kalu bylo identifikováno a kvantifikováno 39 látek. Z těchto látek bylo následně v biomase sklizeného salátu nalezeno 10 (tab. 6 a 7). Z výsledků bylo patrné, že celkově transfer residuí léčiv byl intenzivnější na neutrální půdě oproti půdě kyselé. Látky mirtazapin, sertralin, trazadon a venlafaxin byly nalezeny pouze v biomase rostlin pěstovaných na neutrální půdě. Zbylé látky pak byly nalezeny jak v rostlinách pěstovaných na kyselé půdě, tak i v rostlinách na půdě neutrální. Žádná látka nebyla nalezena výhradně v salátu vypěstovaném na kyselé půdě. Rozdílné chování některých látek v závislosti na pH je pravděpodobně způsobeno přítomností ionizovatelných funkčních skupin v daných molekulách. Nejvyšší koncentrace v biomase byly u látek karbamazepin, mirtazapin a sertralin zjištěny ve variantách se sušeným kalem. Lze tedy říci, že pro tyto látky tepelná úprava kalu torefakcí jasně

⁹ Vysvětlivky k variantám: Pro experimenty A (Cítov) a B (Žamberk) zleva doprava: **Kontrola** – nebyl aplikován kal; **KAL sušený** – aplikován kal sušený při 105 °C v dávce 2 hm.%; **KAL-220 až KAL-620** – aplikován kal pyrolyzovaný na příslušnou teplotu v dávce 2 hm.%; varianty nebyly jinak hnojeny

¹⁰ Vysvětlivky k variantám: **Kontrola** – nebyl aplikován kal; **KAL sušený** – aplikován kal sušený při 105 °C v dávce 2 hm.%; **KAL-220 až KAL-620** – aplikován kal pyrolyzovaný na příslušnou teplotu v dávce 2 hm.%; varianty nebyly hnojeny. Rozdílná písmena značí statisticky významné rozdíly mezi variantami v rámci jedné půdy byly zjištěny Tukeyho HSD testem ($P = 0,05$), * značí statisticky významné rozdíly mezi jednotlivými půdami v rámci jedné varianty byly zjištěny t-testem ($P = 0,05$).

omezují jejich mobilitu a snižuje potenciální přestup do biomasy rostlin. U látek ethenzamid, solifenacin a tramadol většinou nebyly statisticky průkazné rozdíly mezi variantami s torefikovaným a sušeným kalem i přesto, že významná část těchto látek byla z kalu torefakcí odstraněna (92–95 %). Vzhledem ke skutečnosti, že tyto látky byly nalezeny i v kontrolních variantách je tedy možné, že se tyto látky do rostlin dostaly ze závlahové vody nebo byly v použité půdě přítomné po předchozí aplikaci kalů.

Tab. 6: Obsah reziduí léčiv v listech salátu pěstovaném na kambizemi (pH (CaCl₂) = 5,2) po aplikaci (2 hm. %) sušených a pyrolyzovaných čistírenských kalů (μg/kg suš.).

Sloučenina (μg/kg suš.)	Kontrola bez kalu	Kal sušený	Kal 220 °C	Kal 320 °C	Kal 420 °C	Kal 520 °C	Kal 620 °C
Carbamazepin	0,2 ^a	3,1 ^b	0,4 ^{a*}	<MQL	<MDL	<MQL	<MQL
Ethenzamid	0,6 ^a	1,9 ^a	2,0 ^{a*}	1,8 ^{a*}	<MQL	<MQL	<MDL
Mirtazapin	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
N-desmethyl tramadol	<MDL	0,2 [*]	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
Propafenon	<MDL	1,0 [*]	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
Sertralin	<MDL	<MQL	<MQL	<MQL	<MDL	<MDL	<MDL
Solifenacin	0,3 ^a	4,0 ^a	3,9 ^{a*}	4,1 ^a	3,8 ^a	3,8 ^a	<MDL
Tramadol	0,3 ^a	1,8 ^b	2,0 ^{b*}	1,7 ^{b*}	1,6 ^{b*}	1,5 ^{ab}	0,5 ^a
Trazodon	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
Venlafaxin	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL

<MDL = menší než limit detekce, <MQL = menší než limit kvantifikace. Rozdílná písmena značí statisticky významné rozdíly mezi variantami v rámci jedné půdy byly zjištěny Tukeyho HSD testem ($P = 0,05$), * značí statisticky významné rozdíly mezi jednotlivými půdami v rámci jedné varianty byly zjištěny t-testem ($P = 0,05$).

Tab. 7: Obsah reziduí léčiv v listech salátu pěstovaném na fluvizemi (pH (CaCl₂) = 7,0) po aplikaci (2 hm. %) sušených a pyrolyzovaných čistírenských kalů (μg/kg suš.).

Sloučenina (μg/kg suš.)	Kontrola bez kalu	Kal sušený	Kal 220 °C	Kal 320 °C	Kal 420 °C	Kal 520 °C	Kal 620 °C
Carbamazepin	<MQL	5,3 ^{b*}	0,1 ^a	0,1 ^a	<MQL	<MQL	<MDL
Ethenzamid	<MDL	1,4 ^b	0,5 ^{ab}	0,4 ^a	<MQL	<MDL	<MQL
Mirtazapin	<MDL	4,0	<MQL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
N-desmethyl tramadol	<MDL	0,3 ^{b*}	0,1 ^a	0,1 ^a	<MDL	<MDL	<MDL
Propafenon	<MDL	3,5 ^{b*}	0,1 ^a	0,2 ^a	<MDL	<MDL	<MDL
Sertralin	<MDL	4,0 ^b	0,1 ^a	<MQL	<MQL	<MDL	<MDL
Solifenacin	0,2 ^a	1,9 ^a	1,0 ^a	1,1 ^a	1,0 ^a	0,9 ^a	1,2 ^a
Tramadol	0,4 ^a	2,2 ^b	0,5 ^a	0,4 ^a	1,8 ^a	1,6 ^a	1,7 ^{a*}
Trazodon	<MDL	0,3	<MQL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
Venlafaxin	<MDL	0,3	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL

<MDL = menší než limit detekce, <MQL = menší než limit kvantifikace. Rozdílná písmena značí statisticky významné rozdíly mezi variantami v rámci jedné půdy byly zjištěny Tukeyho HSD testem ($P = 0,05$), * značí statisticky významné rozdíly mezi jednotlivými půdami v rámci jedné varianty byly zjištěny t-testem ($P = 0,05$).

5.2 Vliv termicky upravených kalů na pěstování kukuřice v nádobovém pokusu

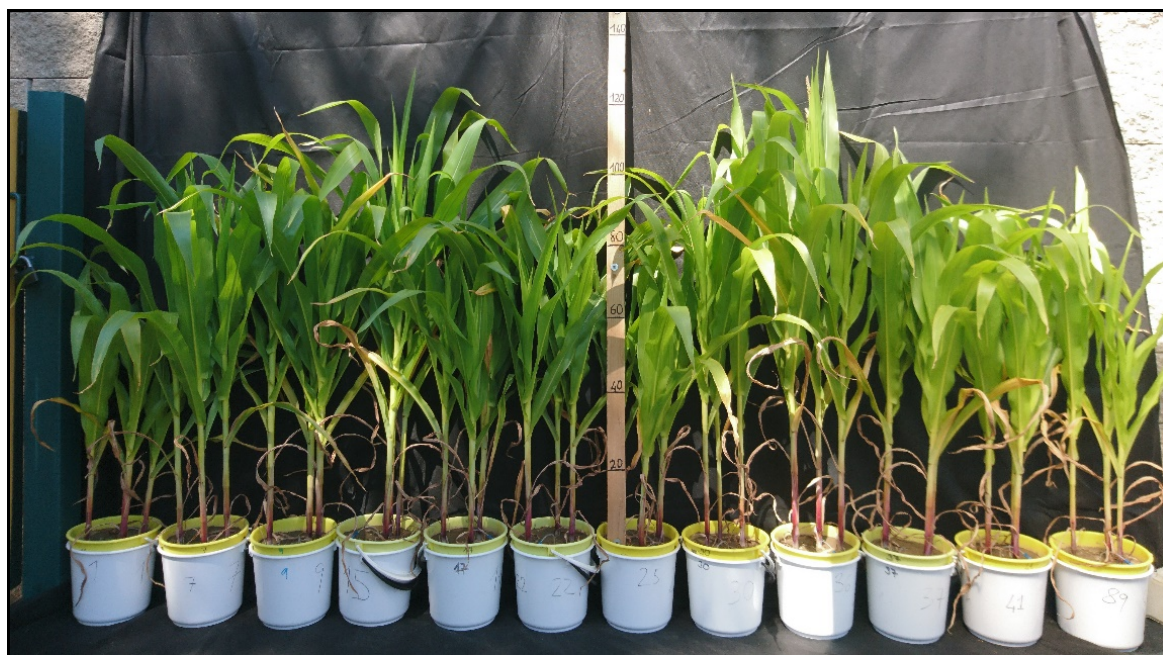
5.2.1 Metodický přístup

Nádobový experiment s kukuřicí pěstovanou na půdách s přidavky termicky upravených kalů byl založen za účelem zjištění vlivu pyrolyzovaných materiálů na výnos a odběr jednotlivých živin, především fosforu, rostlinami. K tomuto experimentu byly použity dva druhy půd s rozdílnými vlastnostmi. Půdy byly odebrány v roce 2018 ze zemědělsky využívaného pole (0–20 cm) v katastrálním území města Žamberk (kambizem, pH = 5,2) a Cítov (fluvizem, pH = 7,0) v ČR. Odebrané půdy byly následně usušeny na vzduchu, manuálně homogenizovány a prosety přes 10 mm síto. Bližší charakteristika jednotlivých půd je uvedena v kapitole 5.1.1.

Charakteristika testovaného kalu a výroba pyrolyzovaných materiálů byla uvedena v kapitole 3.1., stejně jako popis výroby pyrolyzovaných materiálů při teplotách 220–620 °C.

Design experimentu. Tříletý nádobový experiment (2018–2020) byl pro každou půdu založen ve 12 variantách včetně kontroly, kdy každá varianta byla ve 4 opakováních. Pro každé opakování bylo vždy 5 kg suché a homogenizované zeminy v 6 L plastové nádobě smícháno s čerstvým kalem, sušeným kalem při 105 °C, torefikovanými resp. pyrolyzovanými materiály vyrobenými při teplotách 220, 320, 420, 520 a 620 °C, trojitým superfosfátem nebo mletým fosfátem. Všechny materiály byly dávkovány na základě jejich obsahu fosforu tak, aby každá varianta obdržela při založení stejnou dávku fosforu (60 mg P/kg zeminy). To přibližně odpovídalo dávkám 5 t sušiny/ha pro sušený kal, 4 a 3,5 t/ha pro kaly upravené na 220 a 320 °C a dále dávkám 2,9, 2,7 a 2,5 t/ha pro kaly upravené na 420, 520 a 620 °C. Pouze varianta s aplikací trojitého superfosfátu byla založena dvakrát, kdy jednou byla aplikována plná dávka fosforu (TSP 100%) a v druhém případě poloviční dávka (TSP 50%; 30 mg P/kg zeminy). Kontrolami byla půda bez přídavek, a to hnojená pouze minerálním NK (bez P), ale i nehnojená varianta. Kaly a fosforečná hnojiva byly aplikovány pouze jednou, a to před založením pokusu (před 1. rokem pokusu v roce 2018). Před prvním rokem pokusu (2018) byly dále všechny varianty, kromě nehnojené kontroly, přihnojeny N a K. Dávka N byla 0,1 g N/kg zeminy ve formě vodného roztoku NH_4NO_3 a dávka K činila 0,88 g K/kg zeminy ve formě vodného roztoku KCl. Stejná dávka N a K hnojených variant byla aplikována i před druhým rokem pokusu v roce 2019. Po druhém roce pěstování byly na rostlinách kukuřice identifikovány známky nedostatku síry. Proto před třetím rokem pokusu (2020) byly hnojené varianty přihnojeny N, K a S, kdy dávka 0,5 g N/kg zeminy byla rozdělena na dvě: 0,35 g N/kg zeminy byla ve formě roztoku NH_4NO_3 a 0,15 g N/kg zeminy v roztoku $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Hnojení K proběhlo stejně jako v předchozích letech.

Pěstování rostlin a sklizeň. Nádobový experiment probíhal ve venkovních vegetačních halách, s automatizovanou střešní ochranou proti srážkám, katedry Agroenvironmentální chemie a výživy rostlin, FAPPZ, ČZU v Praze 6 – Suchdole (nadmořská výška 286 m n. m., průměrná roční teplota 9,1 °C, průměrné množství srážek 495 mm). Jako experimentální rostlina byla pěstována kukuřice setá (*Zea mays* L. Coradi) na půdě jednotlivých variant popsanych výše. Každý rok (2018–2020) byly vždy 6. června příslušené varianty pokusu osety 6 zrn kukuřice. Po 14 dnech růstu od vyklíčení byl počet rostlin zredukován na 4 rostliny na nádobu. Na obrázcích 4 a 5 je zobrazena kukuřice na kambizemi a fluvizemi příslušných variant v době vegetace. Nádoby s rostlinami byly pravidelně zalévány demineralizovanou vodou, tak aby obsah vody nepřesáhl 60 % maximálního retenční vodní kapacity půdy. To bylo pravidelně ověřováno gravimetricky. Nádoby byly při založení rozmístěny náhodně a jejich rozmístění se v průběhu experimentu pravidelně měnilo. V případě nutnosti byly jednotlivé nádoby ručně odplevelovány. Rostliny kukuřice byly sklizeny vždy v době plné zralosti (přibližně po 120 dnech). Sklizená biomasa byla při sklizni rozdělena na nadzemní biomasu (stonek s listy) a palice z kterých bylo odděleno zrno. Biomasa rostlin byla poté usušena při 60 °C, zvážena, namleta na jemný prášek (2 mm) a následně analyzována.



Obr. 4: Pěstování kukuřice na kyselé kambizemi Žamberk ($\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ 5,3) s přidavkem čistírenských kalů v nádobovém pokusu¹¹

¹¹ Vysvětlivky k variantám (popis variant zleva doprava): **Bez kalu** – nebyl aplikován kal; **čerstvý** – aplikován čerstvý kal; **105 °C** – kal před aplikací usušen při teplotě 105 °C; **220 °C až 620 °C** – kal před aplikací torefikován resp. pyrolyzován na příslušné teplotě; **TSP-100%** - jako zdroj fosforu aplikován trojitý superfosfát; **TSP-50%** - jako zdroj fosforu aplikován trojitý superfosfát v poloviční dávce; **RP-100%** - jako zdroj fosforu aplikován mletý fosfát; **Nehnojeno** - nehnojená varianta; všechny ostatní varianty byly hnojeny minerálním N a K ve stejné dávce. Kaly a fosforečná hnojiva aplikovány před založením pokusu (před 1. rokem) v množství odpovídajícím 60 mg P/kg zeminy.



Obr. 5: Pěstování kukuřice na neutrální fluvizemi Cítov ($\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ 7,0) s přidavkem čistírenských kalů v nádobovém pokusu¹¹

Stanovení živin v biomase rostlin. Celkové obsahy N byly stanoveny na přístroji CHNS Vario MACRO cube (Elementar Analysensysteme V3.1.1, Hanau, Germany) dle Wang et al. (2013). Celkové obsahy P, K a S v rostlinných materiálech byly stanoveny metodou mikrovlnného rozkladu. Mikrovlnný rozklad dle Száková et al. (2013) byl proveden v kyvetách, do kterých bylo naváženo 0,5 g rostlinného vzorku. Poté byly vzorky zality 8 ml HNO_3 (65% v/v) a 2 ml H_2O_2 (30% v/v), dále byly vzorky podrobeny mikrovlnnému rozkladu za zvýšené teploty a tlaku v mikrovlnném rozkladném systému Ethos 1 (MLS, Leutkirch, Germany) a vzniklý mineralizát byl odpařen. Obsahy celkových živin byly stanoveny na přístroji optickou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) na přístroji Agilent 720 (Agilent Technologies Inc.). Analýzy probíhaly v laboratořích katedry Agroenvironmentální chemie a výživy rostlin, FAPPZ, ČZU v Praze.

Statistické vyhodnocení dat. Statisticky významné rozdíly mezi variantami byly zjištěny Fisherovým LSD test testem ($P > 0,05$) pomocí SigmaPlot 11.0 (Systat Software, Inc., San Jose, CA, USA) a Statistica 12.0 CZ.

5.2.2 Vliv aplikace pyrolyzovaného kalu na výnos kukuřice v nádobovém pokusu

Vliv aplikovaných materiálů na výnos kukuřice v plné zralosti (tab. 8) se lišil mezi použitými půdami, a to pravděpodobně kvůli rozdílné zásobenosti půd fosforem, ale pravděpodobně i sírou. Na neutrální fluvizemi nebyly výsledky prvního roku

(2018) příliš jednoznačné. Všechny varianty zde dosáhly celkem vyrovnaného výnosu biomasy.

V druhém roce (2019) pak na této půdě bylo nejvyššího výnosu dosaženo na půdě hnojené pouze minerálním N a K. Všechny varianty, kam byl aplikován P dosáhly nižšího výnosu. To nasvědčuje limitaci růstu rostlin nedostatkem S. Navíc výnos rostlin v druhém roce na variantách s kalem velmi dobře kopíruje právě obsah přístupné síry v materiálech (graf 8).

Vlivem přihnojení všech variant S, se ve třetím roce (2020) zvedly výnosy u všech variant v porovnání s rokem 2019 a dosáhlo se výnosů podobných výnosu jako v roce 2018.

Mnohem průkaznějších výsledků bylo dosaženo na kyselé kambizemi, kde byl růst rostlin jednoznačně limitován množstvím přístupného fosforu. Na této půdě v prvním roce experimentu (2018) dosáhla kukuřice nejvyššího výnosu na variantách s kalem čerstvým, sušeným při 105 °C a torefikovaným na 220 °C. Tyto varianty dosáhly dokonce mírně vyššího výnosu oproti variantám s plnou dávkou trojitého superfosfátu pravděpodobně kvůli dalším živinám obsažených v kalu. Varianty, kde byl aplikován kal upravený při teplotách 320, 420, 520 a 620 °C, vykazovaly srovnatelný výnos s mletým fosfátem a poloviční dávkou trojitého superfosfátu. Tyto výsledky velmi dobře korelují s analýzami přístupného fosforu v materiálech (graf 6). Pouze kal upravený při 320 °C vykázal nižší výnos, než bylo očekáváno. Pravděpodobně díky nižšímu obsahu N v kalu oproti kalu sušenému a torefikovanému na 220 °C (graf 5).

V druhém roce pěstování (2019) kukuřice na kambizemi byl výrazně nejvyšší výnos biomasy kukuřice nalezen na variantě po aplikaci čerstvého kalu. Všechny varianty, kde byl aplikován kal ať torefikovaný, nebo pyrolyzovaný (vyjma 620 °C) dosáhly v druhém roce vyšších výnosů oproti variantám TSP-100%, TSP-50% a RP. Výnosy téměř všech variant, kromě varianty s čerstvým kalem, dosahovaly téměř polovičních výnosů ve srovnání s předchozím rokem. Jelikož všechny varianty mimo té nehnojené byly přihnojeny N a K, vyvstalo podezření, i na základě vizuálních symptomů, že rostliny mohly být limitovány nedostatkem síry. To následně potvrdily analýzy biomasy po sklizni. Díky tomu lze vysvětlit nejvyšší výnos na variantě s čerstvým kalem (snadná mineralizace), ale i průkazně pozitivní vliv variant s upravenými kaly (vyšší dávka síry oproti variantám TSP a RP).

Před třetím rokem pěstování byly tedy rostliny přihnojeny sírou viz. kapitola 5.2.1., což mělo za následek významné zvýšení meziročních výnosů biomasy kukuřice na obou půdách. Na kambizemi měly varianty s termicky upravenými kaly (320 – 620 °C) vyšší výnosy než varianta s čerstvým kalem. Je tedy pravděpodobné, že díky snadné mineralizaci čerstvého kalu došlo k významnějšímu odčerpání živin

v předchozím roce a na termicky upravených variantách se tedy pozitivně projevila jejich pozvolná uvolnitelnost.

Při srovnání celkového výnosu biomasy za tři roky pěstování kukuřice (tab. 9) dosáhly průkazně nejvyššího výnosu varianty, kam byl aplikován čerstvý kal, a to shodně na kyselé i neutrální půdě. Kaly sušené a upravené při teplotách do 420 °C dosáhly na kyselé půdě srovnatelných výnosů jako aplikace trojitého superfosfátu, přičemž pokud byl kal upraven za teplot 520 a 620 °C, byl jeho hnojivý účinek srovnatelný s aplikací mletého fosfátu. Na neutrální půdě se materiály překvapivě chovaly velice podobně jako na kyselé půdě. Srovnatelných výnosů jako aplikace trojitého superfosfátu dosáhly varianty s kalem upraveným za teplot 105–520 °C. Kal pyrolyzovaný na 620 °C pak měl obdobný účinek jako aplikace mletého fosfátu.

5.2.3 Vliv aplikace pyrolyzovaného kalu na odběr živin kukuřicí v nádobovém pokusu

V prvním roce pokusu (2018) všechny varianty na neutrální fluvizemi dosáhly poměrně vyrovnaného odběru dusíku (tab. 10), kdy k největšímu odběru došlo ve variantě s čerstvým kalem. Zatímco kukuřice pěstovaná na kyselé kambizemi téhož roku dosáhla stejného odběru N u variant s kalem čerstvým, sušeným a torefikovaným na 220 °C. U kalu torefikovaném na 320 °C a vyšších teplot byl odběr výrazně nižší.

Odběry živin P, N a S u všech torefikovaných variant (tab. 10) téměř korelovaly s jejich přístupností (grafy 6–8) a potvrdilo se, že v případě vyššího výnosu došlo i k vyššímu odběru živin. Varianty na kambizemi, kam byl aplikován kal čerstvý, sušený při 105 °C nebo torefikovaný na 220 °C dosáhly vyššího odběru P, dokonce i u některých variant vyššího odběru P než varianta TSP-100%. Při aplikaci kalů upravených za teplot 320 °C a vyšších byly odběry P kukuřicí nižší stejně jako výnosy kukuřice (tab. 8). Odběry P na těchto variantách přibližně odpovídaly odběrům na variantě s mletým fosfátem. Odběr P na kambizemi ve variantě s kalem torefikovaným na 320 °C je poněkud disproporční s výsledky laboratorních testů přístupnosti P (graf 6), podle kterých byl očekáván vyšší odběr P v této variantě. Nicméně lze konstatovat, že přístupnost fosforu z čistírenských kalů významně neklesá při tepelných úpravách do teplot okolo 220 °C. Při překročení teplot 300–400 °C pak dochází ke snížení přístupnosti P a takto upravený kal v jednotlivých letech vykazoval obdobný hnojivý účinek jako mletý fosfát. Při hodnocení jednotlivých pokusných let bylo patrné, že nejvyšší odběr fosforu byl v prvním roce pokusu (2018) po přímé aplikaci hnojiv. Také na neutrální fluvizemi byl jednoznačně nejvyšší odběr P zjištěn na variantě hnojené TSP-100%. Rozdíl mezi ostatními variantami nebyl statisticky významný a nelišil se ani v jednotlivých letech. Podobné trendy v odběru mezi jednotlivými variantami byly pozorovány i v případě K. Odběry K v prvních dvou letech byly téměř podobné a ve třetím roce pokusu byly vyšší u materiálů upravených na 320 °C

a víc, což může indikovat pozvolné uvolňování K z biocharu. Odběry S v prvním roce pokusu (2018) byly u jednotlivých variant velmi podobné. To naznačovalo, že S je pravděpodobně limitujícím prvkem. V dalším roce (2019) byly u některých variant pozorovány téměř o polovinu nižší odběry S ve srovnání s rokem předešlým. Po doplnění S v roce 2020 se odběry S u jednotlivých variant zvýšily, stejně jako výnosy biomasy, a byly podobné jako v prvním roce pokusu.

Kumulativní tříletý odběr P na kambizemi (tab. 11) byl za tři roky výrazně vyšší u všech variant ošetřených P v porovnání s variantou nehnojenou a hnojenou NK. To značí jednak limitaci rostlin fosforem, ale také příjem fosforu z aplikovaných materiálů. Celkově nejvyšší statisticky významný odběr P nadzemní biomasou byl zjištěn na variantě hnojené plnou dávkou TSP. Odběr P na variantách ošetřených pyrolyzovaným kalem klesal s rostoucí teplotou pyrolýzy, pravděpodobně z důvodu snížené rozpustnosti, pevněji, v biocharu, vázaného P, nicméně tyto rozdíly nebyly v kumulativním odběru za 3 roky statisticky průkazné. V zásadě se kumulativní odběr P za 3 roky pěstování ve variantách ošetřených kaly na kyselé kambizemi statisticky nelišil od RP, ani od TSP-50%. V případě neutrální fluvizemě varianty s ošetřenými kaly nedosáhly tak vysokého odběru P jako TSP-100%, avšak fosfor byl statisticky průkazně více přijatelný z upravených kalů než z mletého fosfátu (RP-100%) a podobně jako u kambizemě přibližně odpovídal TSP-50%. Na neutrální fluvizemi se však varianty ošetřené kaly i TSP-50% a RP nelišily v odběru P od varianty nehnojené fosforem (bez kalu), což značí, že samotná půda pravděpodobně poskytovala dostatečné množství P pro růst kukuřice. Kumulativní odběry S byly nejvyšší v případě čerstvého kalu shodně na obou půdách. Při porovnání termicky upravených kalů nebyly v kumulativním odběru S na obou půdách nalezeny mezi materiály statisticky průkazné rozdíly. To indikuje fakt, že obsah S v kalech je pro vyrovnanou výživu nedostatečný.

Ze zjištěných výsledků je zřejmé, že již sušení kalů při teplotě 105 °C částečně omezuje přístupnost živin. Z chemických rozborů kalů vyplývá, že v porovnání s N a P obsahují nedostatečné množství draslíku. Tříletý nádobový experiment dále prokázal, že kaly mohou sloužit jako zdroj S pro rostliny, nicméně i její obsah je v porovnání s P pro vyrovnanou výživu nedostatečný. Z pohledu fosforu měly všechny termicky upravené kaly, i ty upravené za vyšších teplot, naprosto srovnatelný hnojivý účinek jako mletý fosfát, ale ve srovnání s trojitým superfosfátem jejich účinek odpovídal spíše poloviční dávce. Díky tomu lze konstatovat, že upravené čistírenské kaly a biochar by mohly částečně nahradit fosforečná minerální hnojiva, ale uvolňování z nich bude rozloženo do více let.

Tab. 8: Výnos suché hmoty nadzemní biomasy kukuřice pěstované na půdách s přidavkem upravených čistírenských kalů v jednotlivých letech (nádobový experiment)¹²

	Rok	Bez kalu	Čerstvý	105 °C	220 °C	320 °C	420 °C	520 °C	620 °C	TSP-100 %	TSP-50%	RP-100 %	Nehnojeno
Kambi- zem	2018	69,4 eA	127,1 aA	127,9 aA	127,8 aA	105,5 cdA	110,3 bcA	101,7 cdA	102,3 cdA	115,7 bA	99,8 dA	95,4 dA	63,6 eA
	2019	42,2 deB	95,5 aB	56,8 bC	57,2 bC	53,3 bcB	58,1 bC	53,1 bcC	47,8 cdC	45,0 dC	36,9 eB	45,0 dB	24,6 fB
	2020	73,1 fA	79,9 defC	86,2 cdeB	78,4 efB	93,0 cdeA	89,7 bcdB	81,4 defB	93,0 bcB	103,4 aB	93,5 abcA	99,6 abA	18,1 gC
Fluvi- zem	2018	63,6 deB	79,4 abcA	82,2 abA	79,1 abcA	72,7 cA	71,0 cdA	74,3 bcB	72,9 cA	86,8 aA	73,4 cB	62,0 efB	54,4 fA
	2019	31,6 eC	81,2 aA	56,8 bB	56,1 bB	53,0 bB	49,6 bcB	41,9 cdC	37,4 deB	30,8 eB	29,1 eC	29,9 eC	13,9 fB
	2020	79,4 bcdA	77,1 cdA	74,2 dA	74,1 dA	77,6 cdA	77,9 cdA	83,5 abcA	78,4 cdA	88,0 aA	86,3 abA	87,0 aA	10,3 eC

Tab. 9: Výnos suché hmoty nadzemní biomasy kukuřice pěstované na půdách s přidavkem upravených čistírenských kalů – suma za tři roky pěstování (nádobový experiment)

	Roky	Bez kalu	Čerstvý	105 °C	220 °C	320 °C	420 °C	520 °C	620 °C	TSP-100 %	TSP-50%	RP-100 %	Nehnojeno
Kambi- zem	2018 -2020	184,7 e	302,5 a	270,9 b	263,4 b	246,2 cd	257,9 bc	236,7 d	243,1 cd	264,1 b	230,2 d	239,9 d	103,8 f
Fluvi- zem	2018 -2020	174,5 g	237,7 a	213,1 b	209,3 bc	203,3 bcd	198,6 de	199,7 cd	188,5 ef	205,6 bcd	188,8 ef	178,9 fg	78,6 h

¹² Vysvětlivky k variantám: **Bez kalu** – nebyl aplikován kal; **čerstvý** – aplikován čerstvý kal; **105 °C** – kal před aplikací usušen při teplotě 105 °C; **220 °C až 620 °C** – kal před aplikací torefikován resp. pyrolyzován na příslušné teplotě; **TSP-100%** - jako zdroj fosforu aplikován trojitý superfosfát; **TSP-50%** - jako zdroj fosforu aplikován trojitý superfosfát v poloviční dávce; **RP-100%** - jako zdroj fosforu aplikován mletý fosfát; **Nehnojeno** - nehnojená varianta; všechny ostatní varianty byly hnojeny minerálním N a K ve stejné dávce. Kaly a fosforečná hnojiva aplikovány před založením pokusu (před 1. rokem) v množství odpovídajícím 60 mg P/kg zeminy. Rozdílná malá písmena označují statisticky významný rozdíl ($P > 0,05$; Fisherův LSD test) mezi variantami v rámci jednotlivých let a rozdílná velká písmena označují statisticky významný rozdíl ($P > 0,05$; Fisherův LSD test) mezi roky v rámci jednotlivých variant.

Tab. 10: Odběr živin nadzemní biomasou kukuřice pěstované na půdách s přidavkem čistírenských kalů (nádobový experiment)¹³

Odběr (mg/nádob)		Rok	Bez kalu	Čerstvý	105 °C	220 °C	320 °C	420 °C	520 °C	620 °C	TSP-100%	TSP-50%	RP-100 %	Nehnoje- no
Kambi- zem	N	2018	351 cA	550 aA	532 aA	527 aA	410 cA	494 abA	427 bcA	406 cA	545 aA	417 cAB	384 cAB	204 dA
		2019	426 aA	425 abB	318 cB	349 abcB	377 cA	336 cB	347 cB	369 bcA	366 cB	361 cB	351 cA	136 dB
		2020	333 bA	364 abB	467 aAB	393 abB	440 abA	366 abB	367 abAB	415 abA	464 aA	467 aA	440 abA	99 cC
Fluvi- zem	N	2018	383 abcdA	428 aA	357 bcdA	403 abcA	332 dA	351 bcdA	340 cdA	323 dA	417 abA	377 abcdA	351 bcdA	203 eA
		2019	258 abcB	227 aB	225 cdB	247 abcdB	252 abcdB	255 abcB	237 bcdB	236 bcdB	219 dB	265 abB	268 abB	81 eB
		2020	374 aA	296 abcA	264 bcB	277 bcB	261 bB	310 abcA	345 abA	335 abcA	324 abcA	339 abcA	367 aA	58 cC
Kambi- zem	P	2018	58,2 efA	95,7 abA	94,9 abA	92,5 abcA	66,4 defA	77,6 cdA	71,5 deA	73,3 deA	102 aA	81,2 bcdA	72,5 deB	54,6 fA
		2019	39,4 bA	59,8 aB	43,2 abC	45,6 abC	52,8 abA	58,7 aA	55,8 abA	57,1 abA	58,9 aB	55,7 abA	57,2 abC	42,7 abB
		2020	46,2 deA	63,7 cdB	73,6 abcB	66,6 bcdB	65,8 bcdA	66,2 bcdA	67,4 bcAB	64,5 cdA	86,0 abA	59,7 cdeAB	91,2 aA	42,5 eB
Fluvi- zem	P	2018	63,3 bcB	70,5 bcA	60,6 cdB	66,4 bcA	60,5 cdB	66,7 bcB	69,1 bcB	62,2 bcB	103 aA	74,0 bB	59,0 cdB	48,2 dA
		2019	83,2 abA	79,2 bcAB	85,5 abA	73,3 bcA	98,7 aA	73,2 bcB	66,5 bcdB	85,2 abA	76,0 bcB	52,4 deC	62,1 cdeB	43,4 eA
		2020	87,2 cdA	97,8 abcA	94,6 abcdA	86,4 dA	88,3 bcdA	97,3 abcdA	88,2 bcdA	93,3 bcdA	106 aA	99,3 abA	89,4 bcdA	30,3 eB
Kambi- zem	K	2018	368 dA	511 abB	536 aA	515 abAB	406 cdA	481 abcA	462 abcA	470 abcA	511 abA	474 abcA	437 bcdA	263 eA
		2019	521 bcA	633 aA	575 bcA	569 bcA	528 bcA	462 cA	535 abcA	552 abcA	539 abcA	517 bcA	503 bcA	181 dA
		2020	445 abA	503 aB	516 aA	462 aB	453 aA	203 deB	221 dB	191 deB	263 cdB	268 cdB	340 bcB	79,4 eB
Fluvi- zem	K	2018	492 abA	503 abA	461 bA	542 aA	449 bA	490 abA	477 abAB	483 abB	489 abAB	442 bA	448 bB	314 cA
		2019	337 cB	515 aA	424 bcA	431 abcAB	483 abA	481 abA	440 abcB	395 bcC	386 bcB	409 abcA	390 bcB	114 dB
		2020	218 cdC	226 cdB	289 cB	269 cA	497 bA	697 aA	576 abA	615 abA	619 abA	529 bA	592 abA	82,7 eC
Kambi- zem	S	2018	11,8 fB	28,7 aA	25,7 abA	22,9 bcA	20,8 cdA	19,7 dA	16,6 eA	19,5 deA	21,0 cdA	18,4 deA	18,0 deB	10,6 fA
		2019	6,3 cC	12,6 aB	7,7 bcC	7,8 bcB	10,9 abA	8,4 bcB	8,5 bcB	9,5 abcB	6,6 cB	7,1 cB	8,5 bcC	6,2 cB
		2020	17,4 abA	20,7 bA	18,6 bB	17,6 bA	18,7 bA	20,0 bA	19,1 bA	21,3 abA	21,0 abA	21,3 abA	24,5 aA	7,6 cB
Fluvi- zem	S	2018	13,5 efA	23,1 aA	21,0 abA	19,9 abcA	16,9 cdeA	18,9 bcA	14,0 defA	17,2 cdeA	17,7 bcdA	11,7 fB	10,8 fB	11,1 fA
		2019	6,5 cB	13,6 aB	12,0 abA	10,7 bB	11,1 bB	7,5 cB	5,8 cdeB	6,2 cdB	3,8 efB	3,4 fC	4,0 defC	4,1 defB
		2020	15,7 bA	16,5 bA	17,2 bA	16,7 bA	15,7 bA	23,2 aA	18,9 abA	19,7 abA	18,1 abA	14,8 bA	18,4 abA	2,7 cC

¹³ Vysvětlivky k variantám: **Bez kalu** – nebyl aplikován kal; **čerstvý** – aplikován čerstvý kal; **105 °C** – kal před aplikací usušen při teplotě 105 °C; **220 °C až 620 °C** – kal před aplikací torefikován resp. pyrolyzován na příslušné teplotě; **TSP-100%** - jako zdroj fosforu aplikován trojitý superfosfát; **TSP-50%** - jako zdroj fosforu aplikován trojitý superfosfát v poloviční dávce; **RP-100%** - jako zdroj fosforu aplikován mletý fosfát; **Nehnojeno** - nehnojená varianta; všechny ostatní varianty byly hnojeny minerálním N a K ve stejné dávce. Kaly a fosforečná hnojiva aplikovány před založením pokusu (před 1. rokem) v množství odpovídajícím 60 mg P/kg zeminy. Rozdílná malá písmena označují statisticky významný rozdíl ($P > 0,05$; Fisherův LSD test) mezi variantami v rámci jednotlivých let a rozdílná velká písmena označují statisticky významný rozdíl ($P > 0,05$; Fisherův LSD test) mezi roky v rámci jednotlivých variant.

Tab. 11: Kumulativní odběr živin nadzemní biomasou kukuřice pěstované na půdách s přidavkem čistírenských kalů – suma za tři roky (2018-2020) pěstování (nádobový experiment)¹⁴

Odběr (mg/nádoba)		Bez kalu	Čers- tvý	105 °C	220 °C	320 °C	420 °C	520 °C	620 °C	TSP- 100%	TSP- 50%	RP- 100%	Ne- hnojeno
Kambi- zem	N	1110 d	1339 ab	1344 ab	1269 abc	1227 bcd	1196 cd	1141 cd	1190 cd	1375 a	1245 abcd	1175 cd	437 e
Fluvi- zem		1016 a	1001 a	846 c	926 abc	845 c	915 abc	921 abc	894 bc	960 ab	981 ab	989 ab	342 d
Kambi- zem	P	143,8 d	219,2 ab	211,6 bc	204,7 bc	185,0 c	202,6 bc	194,7 bc	195,0 bc	246,8 a	196,6 bc	220,9 ab	139,7 d
Fluvi- zem		233,8 bc	247,5 b	240,7 b	226,1 bc	247,5 b	237,2 b	223,7 bc	240,7 b	285,0 a	225,7 bc	210,5 c	122,0 d
Kambi- zem	K	1334 cd	1647 a	1627 a	1545 ab	1388 bc	1146 d	1218 cd	1213 cd	1313 cd	1260 cd	1280 cd	549 e
Fluvi- zem		1048 e	1244 cd	1171 de	1241 cd	1429 b	1667 a	1493 b	1493 b	1494 b	1380 bc	1430 b	510 f
Kambi- zem	S	35,5 c	61,9 a	51,9 b	48,5 bc	50,4 bc	48,0 bc	44,2 c	50,3 bc	48,6 bc	46,8 bc	51,0 b	24,4 d
Fluvi- zem		35,7 ef	53,2 a	50,2 ab	47,3 abc	43,7 bcd	49,7 abc	38,7 de	43,1 cd	39,6 de	29,9 f	33,1 ef	17,9 g

5.3 Vliv termicky upravených kalů na pěstování kukuřice v polním pokusu

5.3.1 Metodický přístup

Polní experiment s kukuřicí setou (*Zea mays* L.) pěstovanou na půdě s přidavky termicky upravených kalů byl založen v roce 2020 na zemědělsky využívaném poli nacházejícího se v katastrálním území města Humpolec, ČR (49° 33' 15" N, 15° 21' 02" E) za účelem zjištění vlivu torefikovaných kalů na výnos a odběr jednotlivých živin, především fosforu, rostlinami. Charakteristika experimentálního stanoviště je následující: nadmořská výška 525 m n. m., průměrná roční teplota 7,0 °C, průměrný roční úhrn srážek 665 mm, půdní typ – kambizem, půdní druh – písčitohlinitá, hloubka 36 cm, pH (CaCl₂, 1:10 w/v) 5,1.

Testovaný kal pocházel z ČOV využívající průmyslové sušení kalu, byl charakterizován dle metod ve Vyhlášce 273/2021 Sb. O podrobnostech nakládání s odpady a splňoval testovaná kritéria. V polním experimentu byl testován sušený kal a potom kal torefikovaný, jejichž základní charakteristika je uvedena v tabulce 12.

¹⁴ Vysvětlivky k variantám: **Bez kalu** – nebyl aplikován kal; **čerstvý** – aplikován čerstvý kal; **105 °C** – kal před aplikací usušen při teplotě 105 °C; **220 °C až 620 °C** – kal před aplikací torefikován resp. pyrolyzován na příslušné teplotě; **TSP-100%** - jako zdroj fosforu aplikován trojitý superfosfát; **TSP-50%** - jako zdroj fosforu aplikován trojitý superfosfát v poloviční dávce; **RP-100%** - jako zdroj fosforu aplikován mletý fosfát; **Nehnojeno** - nehnojená varianta; všechny ostatní varianty byly hnojeny minerálním N a K ve stejné dávce. Kaly a fosforečná hnojiva aplikovány před založením pokusu (před 1. rokem) v množství odpovídajícím 60 mg P/kg zeminy. Rozdílná malá písmena označují statisticky významný rozdíl ($P > 0,05$; Fisherův LSD test) mezi variantami v rámci jednotlivých let a rozdílná velká písmena označují statisticky významný rozdíl ($P > 0,05$; Fisherův LSD test) mezi roky v rámci jednotlivých variant.

Torefakce kalu probíhala 3 hodiny při 300 °C v poloprovodní torefikátoru metodou popsanou v kapitole 6.1.

Tab. 12: Základní charakteristika sušeného kalu (SK) a torefikovaného kalu (TK) testovaných v polním experimentu

Materiál	N	P	K	C	H	S
	%	%	%	%	%	%
SK	4,76 ± 0,0	2,58 ± 0,3	0,31 ± 0,1	30,7 ± 0,1	4,61 ± 0,4	1,26 ± 0,0
TK	4,09 ± 0,0	3,66 ± 0,2	0,52 ± 0,1	30,5 ± 0,0	3,27 ± 0,0	1,02 ± 0,0

Hodnoty jsou uvedeny jako průměry stanovené z $n = 3$ metodami určenými dle Vyhlášky 273/2021 Sb. O podrobnostech nakládání s odpady a dle Wang et al. (2013) pro elementární analýzu.

Design experimentu. Každá varianta byla založena ve 4 opakováních, to znamená, že jedna varianta byla založena na čtyřech samostatných parcelách. Jednotlivé parcely byly od sebe odděleny ochranným pásmem a byly uspořádány do náhodně randomizovaného schématu. Celkem bylo založeno 8 variant pokusu. To dohromady představovalo 32 samostatných parcel včetně opakování. Velikost jedné parcely byla 18 m². Vzdálenost mezi řádky byla 75 cm. Varianty pokusu byly následující: 1) Kontrola – nebyl aplikován kal ani žádné hnojivo; 2) N-1 – byl aplikován pouze minerální N jako LAV v dávce 100 kg N/ha, 3) N-2 – byl aplikován pouze minerální N jako LAV v dávce 200 kg N/ha, 4) N-2,P,K – bylo aplikováno pouze NPK (LAV, TSP a KS) v dávce 200 kg N, 50 kg P a 200 kg K/ha, 5) SK-1 – byl aplikován sušený kal samostatně v dávce 200 kg N/ha (4,2 t kalu/ha), 6) SK-2 – byl aplikován sušený kal samostatně v dávce 600 kg N/ha (12,6 t kalu/ha), 7) TK-1 – byl aplikován torefikovaný kal samostatně v dávce 200 kg N/ha (4,9 t kalu/ha), 8) TK-2 – byl aplikován torefikovaný kal samostatně v dávce 600 kg N/ha (14,7 t kalu/ha).

Přehled dávek živin N, P, K, které byly dodány do půdy jednotlivých variant polního experimentu shrnuje tabulka 13.

Tab. 13: Dávky hnojiv, sušeného a torefikovaného kalu dodaných do půdy jednotlivých variant polního experimentu

Varianta	N	P	K
	(kg/ha)	(kg/ha)	(kg/ha)
Kontrola	0	0	0
N-1	100	0	0
N-2	200	0	0
NPK	200	50	200
SK-1	200	109	13
SK-2	600	326	40
TK-1	200	179	25
TK-2	600	537	75

Pěstování kukuřice a sklizeň. Na obrázku 6 je zobrazen porost kukuřice v průběhu vegetace ve 130 dnech růstu polního pokusu. Sklizeň nadzemní biomasy kukuřice včetně palic byla uskutečněna ve stádiu plné zralosti zrna po 170 dnech růstu. Vzorky kukuřice rozdělené na nadzemní biomasu (stonek a listy) a zrno byly před následnými analýzami usušeny při 60 °C, zváženy a poté namlety na jemný prášek.

Stanovení živin v biomase rostlin. Celkové obsahy N byly stanoveny na přístroji CHNS Vario MACRO cube (Elementar Analysensysteme V3.1.1, Hanau, Germany) dle Wang et al. (2013). Celkové obsahy P, K a S v rostlinných materiálech byly stanoveny metodou mikrovlnného rozkladu. Podrobný popis je uveden v kapitole 5.2.1. Analýzy probíhaly v laboratořích katedry Agroenvironmentální chemie a výživy rostlin, FAPPZ, ČZU v Praze.

Statistické vyhodnocení dat. Statisticky významné rozdíly mezi variantami byly zjištěny Fisherovým LSD testem ($P > 0,05$) pomocí programu Statistica 12.0 CZ.



Obr. 6: Pěstování kukuřice na půdě obohacené o sušené a torefikované kaly v polním pokusu

5.3.2 Vliv aplikace pyrolyzovaného kalu na výnos kukuřice v polním pokusu

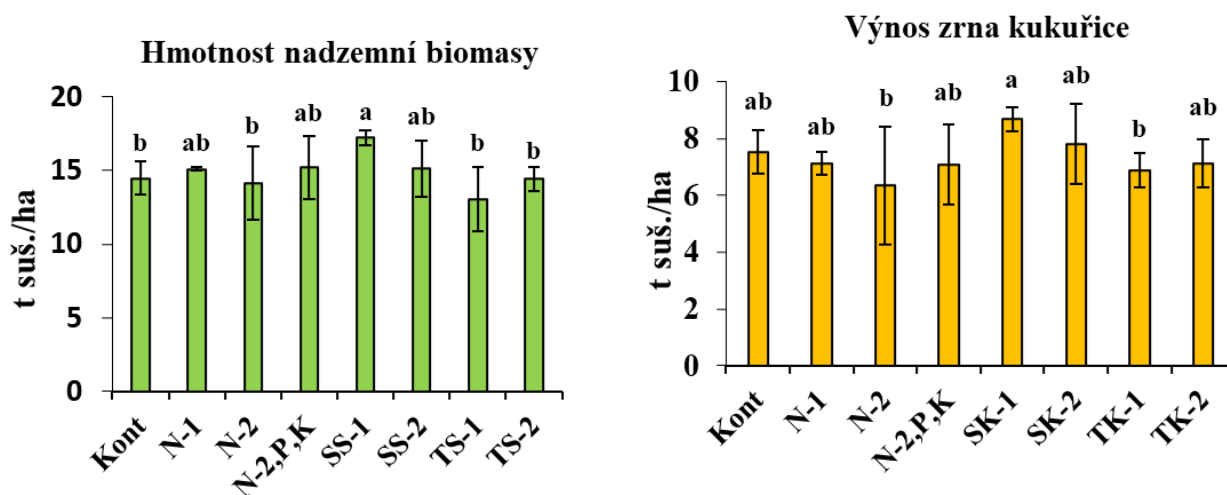
V polním pokusu, bylo nejvyššího výnosu nadzemní biomasy kukuřice (graf 16) dosaženo při aplikaci sušeného kalu, a to i ve srovnání s variantou hnojenou minerálním N nebo NPK. Kal torefikovaný na 320 °C nezajistil takový výnos nadzemní biomasy jako kal sušený, nicméně dosažené výnosy byly srovnatelné s minerálním N i NPK. V grafu 16 byl dále sledován výnos zrna (t suš./ha). Výsledky jasně korelovaly

s hmotností nadzemní biomasy. Nejvyšší výnos zrna byl dosažen v případě sušeného kalu. V případě aplikace torefikovaného kalu došlo ke snížení výnosu, avšak vyšší dávka torefikovaného kalu znamenala srovnatelný výnos zrna jako v případě varianty s minerálním N i NPK. Zjištěné výsledky jasně demonstrují, že při současně povolených aplikačních dávkách kalů lze sušeným, ale především i torefikovaným kalem nahradit minerální NPK hnojivo minimálně v roce aplikace kalu a zlepšit tak recyklaci živin z odpadních materiálů v zemědělství.

5.3.3 Vliv aplikace pyrolyzovaného kalu na odběr živin v polním pokusu

V grafu 17 jsou uvedeny celkové odběry jednotlivých živin kukuřicí jako součet odběru živin biomasou a zrnem. Ze získaných výsledků bylo patrné, že nejvyššího odběru N dosahovaly varianty se sušeným kalem. Kukuřice pěstovaná na půdě, kam se aplikoval torefikovaný kal v dávce 200 kg N/ha dosáhla nižšího odběru N, avšak srovnatelného s variantami N a NPK. To značí sice nižší přístupnost N z torefikovaného kalu oproti sušenému, avšak stále dostatečnou ve srovnání s minerálním NPK. Tuto skutečnost lze vysvětlit jednak částečnou ztrátou dusičnanů z ornice vyplavením v případě NPK společně s pomalou mineralizací organického dusíku v případě kalů.

Graf 16: Hmotnost nadzemní biomasy a zrna kukuřice při sklizni na zrna z polního pokusu v roce 2020¹⁵

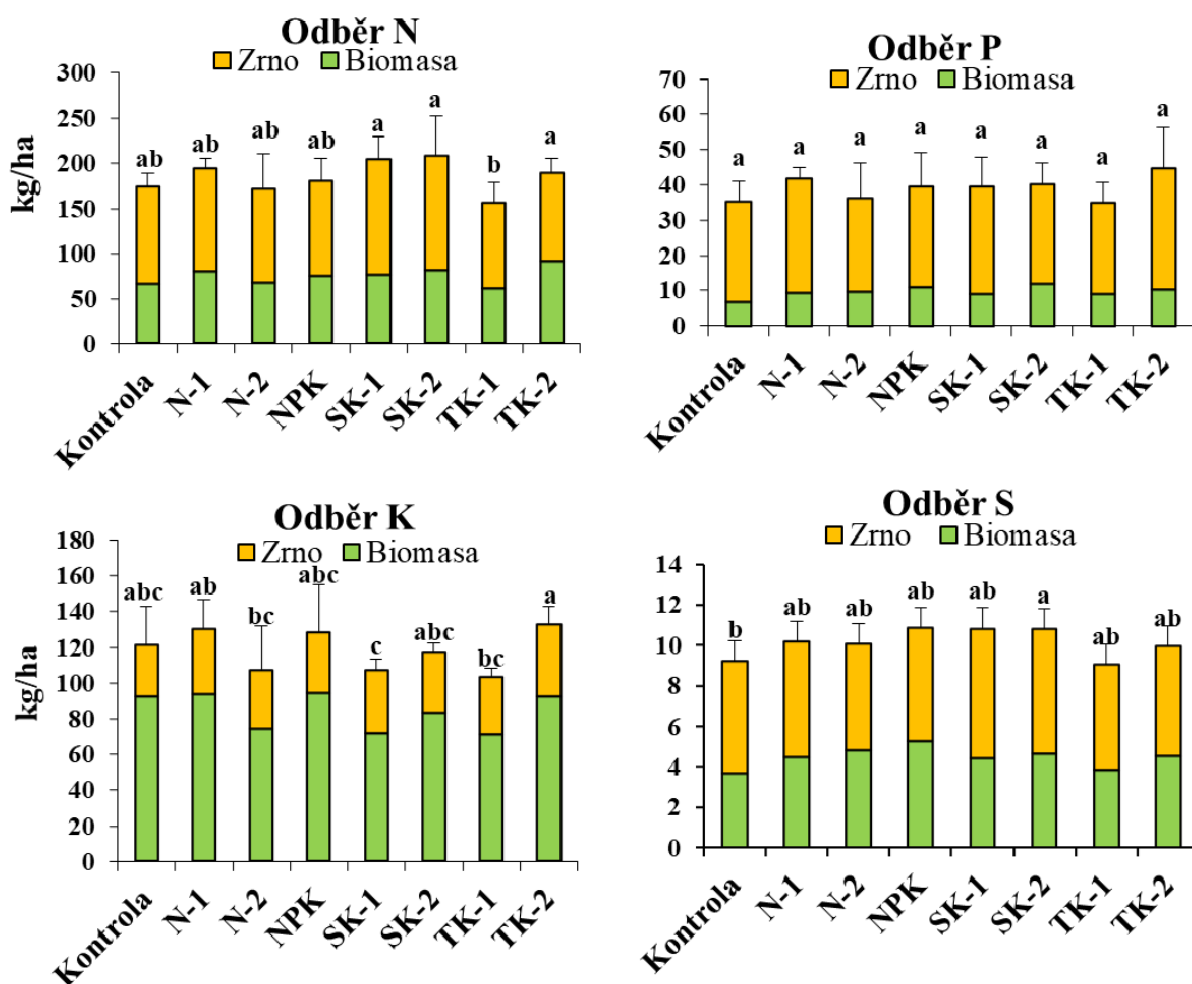


Celkové odběry P kukuřicí u všech variant polního pokusu nebyly od sebe statisticky významně rozdílné. V případě celkového odběru K kukuřicí polní experiment neposkytl jednoznačné výsledky pravděpodobně kvůli dostatečné půdní zásobě K na

¹⁵ Vysvětlivky k variantám: **Kontrola** – nebyl aplikován kal ani žádné hnojivo; **N-1** – byl aplikován pouze minerální N jako LAV v dávce 100 kg N/ha, **N-2** – byl aplikován pouze minerální N jako LAV v dávce 200 kg N/ha, **N-2,P,K** – bylo aplikováno pouze NPK v dávce 200 kg N/ha, **SK-1** – byl aplikován sušený kal samostatně v dávce 200 kg N/ha, **SK-2** – byl aplikován sušený kal samostatně v dávce 600 kg N/ha, **TK-1** – byl aplikován torefikovaný kal samostatně v dávce 200 kg N/ha, **TK-2** – byl aplikován torefikovaný kal samostatně v dávce 600 kg N/ha. Rozdílná písmena označují statisticky významný rozdíl ($P > 0,05$; Fisherův LSD test).

pokusném stanovišti. Nicméně je patrné, že nejnižší odběry K dosahovaly varianty se sušeným kalem a torefikovaným kalem s výjimkou vyšší aplikační dávky torefikovaného kalu. Obdobně neprůkazných výsledků pak bylo dosaženo v případě odběrů S, kdy nejnižší odběr byl sledován na nehnojené kontrolní variantě, přičemž hnojené varianty mezi sebou nevykázaly rozdíly.

Graf 17: Celkový odběr živin kukuřicí při sklizni na zrno z polního pokusu v roce 2020¹⁶



V nádobovém pokusu s kukuřicí se velmi dobře projevil vliv snižující se přístupnosti P s rostoucí teplotou kalu a od druhého roku pěstování byl patrný nedostatečný obsah S v kalu. Chemickým rozbohem kalů se dále ukázalo, že pro vyrovnanou výživu rostlin je v kalu nedostatečný obsah K. Naproti tomu v polních podmínkách nebyly u kalových variant pozorovány významné rozdíly v odběrech N, P, K a ani S

¹⁶ Vysvětlivky k variantám: **Kontrola** – nebyl aplikován kal ani žádné hnojivo; **N-1** – byl aplikován pouze minerální N jako LAV v dávce 100 kg N/ha, **N-2** – byl aplikován pouze minerální N jako LAV v dávce 200 kg N/ha, **N-2,P,K** – bylo aplikováno pouze NPK v dávce 200 kg N/ha, **SK-1** – byl aplikován sušený kal samostatně v dávce 200 kg N/ha, **SK-2** – byl aplikován sušený kal samostatně v dávce 600 kg N/ha, **TK-1** – byl aplikován torefikovaný kal samostatně v dávce 200 kg N/ha, **TK-2** – byl aplikován torefikovaný kal samostatně v dávce 600 kg N/ha. Rozdílná písmena označují statisticky významný rozdíl ($P > 0,05$; Fisherův LSD test).

ve srovnání s N a NPK variantami pravděpodobně z důvodu dobré půdní zásoby na experimentálním stanovišti. Nejvyšší výnos kukuřice dosažený na variantě po aplikaci sušeného kalu v dávce přibližně 4,2 t/ha (SK-1) lze tedy přičíst kombinaci více faktorů jako je pozvolná mineralizace organického N a s tím spojených nižších ztrát N z orničního horizontu, ale také zlepšení půdních fyzikálně-chemických vlastností, např. retenční vodní kapacity díky přidavku organické hmoty.

6. Výroba hnojiv z čistírenského kalu a jejich charakteristika

6.1 Metodický přístup

Na výrobu hnojiv z čistírenských kalů pomocí torefakce pro využití na zemědělské půdě byly použity kaly, které byly odebrány z různých ČOV na území ČR. Testovány byly pouze kaly po anaerobní stabilizaci jakožto nejvíce rozšířené technologii stabilizace kalů v ČR. Během projektu se pracovalo s mnoha různými kaly, nicméně pro účely této metodiky jsou dále popsány kaly dva reprezentující hlavní způsoby odvodnění stabilizovaných kalů – odvodnění pomocí odstředivky/sítopásového lisu a strojové sušení horkým vzduchem.

Předúprava kalu k výrobě hnojiv, peletizace a kapacita výroby. Samotná peletizace odvodněných kalů byla technologicky relativně snadno realizovatelná (Obr. 7), nicméně vyrobené pelety následně není možné torefikovat, jelikož potom ztrácejí pevnost a rozpadají se. Vzhledem ke skutečnosti, že odvodnění pomocí odstředivky/sítopásového lisu je zdaleka nejrozšířenější technologií odvodnění stabilizovaných kalů, byla zvolena technologie přípravy torefikovaných pelet ze směsi. Peletizační zařízení vyžaduje určité množství vlhkosti zpracovávaného materiálu. V případě zpracování odvodněných kalů na sušinu přibližně 25 % hm. byl postup výroby zpřesňován, optimalizován a ustanovil se na poměru 60:30:10, tj. poměru čerstvého odvodněného kalu ku aditivu zajišťujícím zpracovatelnost a úpravu vlhkosti ku aditivu zajišťující stabilitu pelet po torefakci.

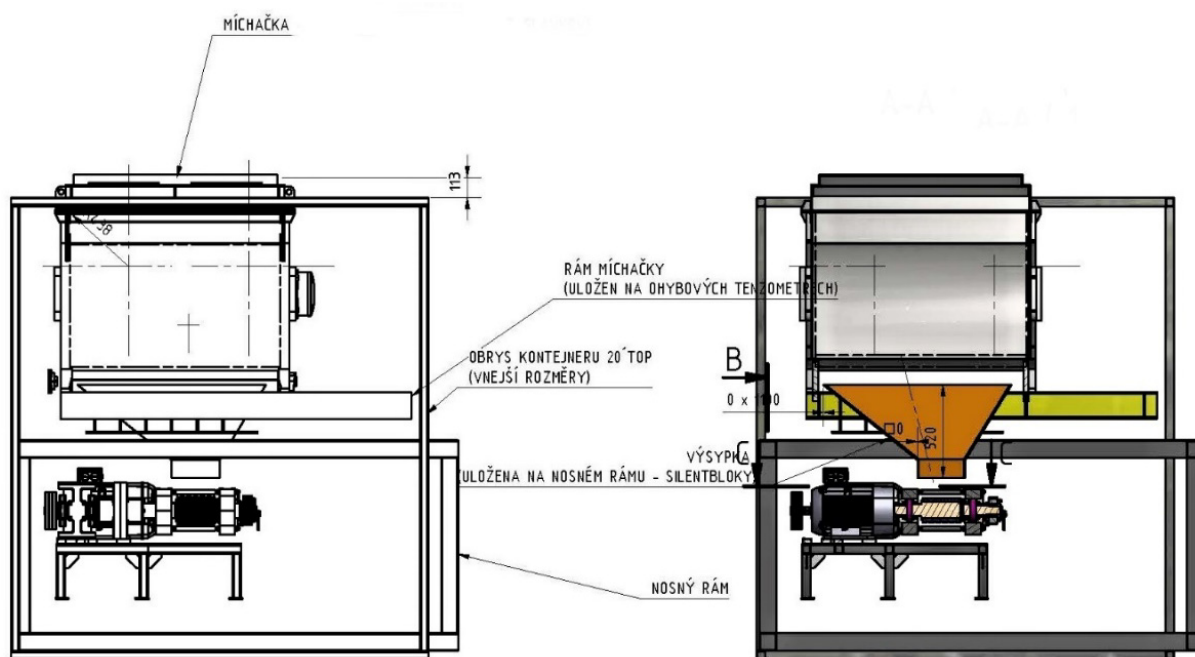
Homogenizace kalů s aditivem je samostatnou a náročnou fází přípravy pelet. Mletí a drcení materiálů aditiv probíhalo v kladívkovém mlýnu, na který navazoval vibrační třídič. Tím byla zajištěna stejnorodá velikost částic materiálů vstupujících do následného procesu zpracování. Pro homogenizaci bylo použito míchací zařízení (Obr. 8) schopné dávkovat v případě potřeby i pojiva. Obrovskou výhodou tohoto řešení je možnost modifikace složení výsledného hnojiva. Pro účely projektu byly jako aditivum testovány dřevěné piliny jakožto materiál s vysokou sušinou a vhodnou peletizovatelností. Takové řešení může být mimo jiné vhodné pro kaly určené k energetickému využití. Pro zemědělské účely se nabízí využití např. kompostu nebo separátu z bioplynové stanice. Míchací zařízení bylo koncipováno jako míchací základna se-

stávající se z dvojhrdelové míchací díže s materiálovými vstupy a výstupem do peletizačního stroje. Pelety (Obr. 7, Obr. 10) byly vyrobeny briketovacím systémem.

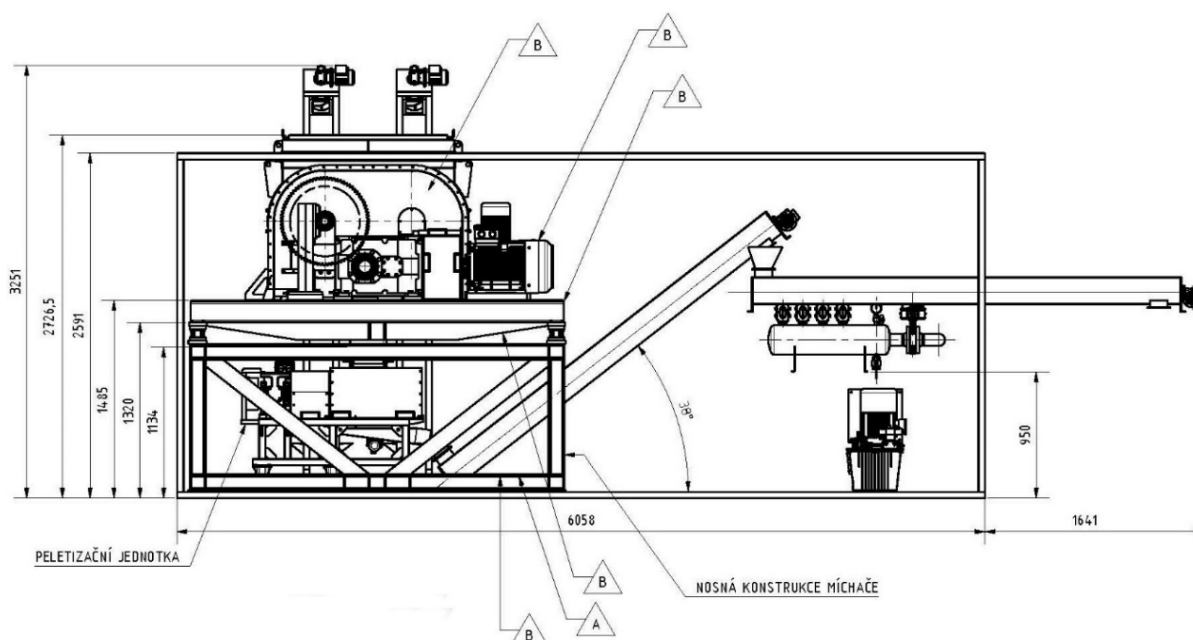


Obr. 7: Odvodněný kal a pelety kalů pro výrobu hnojiv pomocí torefakce

Velikost pelet je v případě potřeby možné modifikovat použitím různých válců tak, aby výsledný produkt odpovídal potřebám konkrétního cílového využití. Kapacitu zařízení lze navrhnout podle konkrétního množství zpracovávaného kalu. Kapacita popsané výrobní linky je počítána na 250 tun vstupního materiálu na 220 pracovních dní, tedy přibližně cca 1,14 tuny denně při standardním provozu. To na hodinovou kapacitu vychází na 142 kg zpracovaného materiálu. Kapacita míchání odpovídá míchací díži o obsahu cca 650 kg, přičemž jediným faktorem ovlivňujícím optimální fungování celé linky je kontinuální dávkování do peletizátoru, které se zajišťuje šnekovým dopravníkem s regulovatelnou rychlostí dávkování.



Obr. 8: Zařízení pro míchání kalů s aditivy jako předúprava vstupního materiálu pro peletizaci kalů



Obr. 9: Zařízení pro peletizaci kalů v sestavě s míchačem

Popis torefikátoru. Pro torefakci pelet byla použita elektrická komorová sušící pec pro sušení organické hmoty. Termická úprava kalů probíhala v prostoru elektrické komorové sušící pece, kde se kal torefikoval při teplotách v rozmezí 250 °C až 350 °C bez přítomnosti kyslíku. Velikost pracovního prostoru byla 1000 x 1200 x 800 mm (V x D x Š). Tento pracovní prostor je vnořen do nerezové plynotěsné muflle. V horní části pracovního prostoru se nachází topný kanál a tangenciální ventilátor. Tangenciální ventilátor zajišťuje rovnoměrný oběh dusíkaté atmosféry, která se ohřívá topnými tělesy v kanále tak, aby teplotní pole v pracovním prostoru bylo při ustálené teplotě homogenní (± 5 °C). Uprostřed pracovního prostoru je umístěna soustava nerezových roštů tvořících systém jednotlivých etáží. Do těchto etáží jsou vloženy plechy se slabou vrstvou vstupního materiálu. Boční stěny pracovního prostoru jsou tvořeny vodorovnými šterbinovými průduchy, které slouží k rovnoměrné distribuci ohřáté atmosféry k jednotlivým etážím. Zadní a spodní stěna pracovního prostoru je z plechů nerezové oceli a jsou součástí plynotěsné muflle. Přední část pracovního prostoru je tvořena výklopnými vraty, která byla opatřena dvojitým těsněním tak, aby do pracovního prostoru nemohl vniknout vzduch. Výklopná vrata jsou z vnější strany mechanicky zajistitelná a elektronicky jištěna proti otevření. Tepelná izolace celého zařízení se nachází mezi vnější stranou plynotěsné nerezové muflle a obvodovým pláštěm zařízení/pece. Tepelná izolace je tvořena ze skelné vaty v několika vrstvách tak, aby nevznikaly teplotní mosty přes konstrukci a obvodový plášť pece. Vnější strana tepelné izolace je opatřena hliníkovou folií. Součástí elektrické komorové sušící pece je elektrický rozvaděč s řídicím systémem, topný koš s topnými tělesy, systém

chlazení s chladícím košem, tangenciální ventilátor, rozvaděč plynů, teplotní čidla, tlakové čidlo, kyslíkové čidlo, čidlo vodních par a přetlakový ventil.

Popis torefakce. Po vložení plechů se vstupním materiálem do jednotlivých etáží vnitřního prostoru, uzavření a zajištění výklopných vrat byl spuštěn sušící proces. Sušící proces probíhal dle předem stanovené teplotní křivky, která měla část náběhovou s výdrží při 120 °C, výdrže a chlazení. Náběhová část teplotní křivky byla složena ze dvou částí. Během první části, to je do 120 °C, docházelo k pozvolnému zvyšování teploty a následkem toho došlo k odpaření volné vody nacházejícím se v objemu vsázky.

Tato voda přeměněná ve vodní páry postupně sytila kyslíkovou atmosféru v pracovním prostoru. V prostoru pece byl postupně zvyšován tlak, který je možný regulovat přes elektronický tlakový ventil. Po docílení teploty 120 °C došlo k zastavení teplotního gradientu na čas potřebný k odpaření volné vody. Koncentrace vodních par byla monitorována čidlem. V okamžiku, kdy čidlo již nezaznamenalo zvyšující se koncentraci vodních par nastala plynulá výměna kyslíkové atmosféry (vzduch) v celém objemu pracovního prostoru za atmosféru bez obsahu kyslíku (dusík).

Čidlo monitorující obsah kyslíku zaznamená nulovou hodnotu obsahu kyslíku a následně dojde k pokračování náběhové křivky (zvyšování teploty v pracovním prostoru) až do hodnoty 350 °C. Teplotní křivka přechází do výdržové fáze. Během výdržové fáze teplotní křivky byla teplota v pracovním prostoru udržována při konstantní hodnotě tak, aby byla zajištěna rovnoměrná teplota v celém pracovním prostoru (homogenita teplotního pole, ± 5 °C). Tato homogenita byla monitorována celkem osmi teplotními čidly umístěnými po obvodu pracovního prostoru. Čas teplotní výdrže byl předem nastaven v programu řídicího systému. Délka tohoto času záleží na hmotnosti vsázky.

Následně po ukončení teplotní výdrže došlo k zahájení chlazení. Systém vypne topná tělesa v topném koši a zapne chladící vodní systém. Po dosažení teploty pod 120 °C, došlo k pozvolné výměně bezkyslíkaté atmosféry (dusíku) v pracovním prostoru za kyslíkovou atmosféru (vzduch). Následně, při dosažení bezpečné teploty pro manipulaci (30 °C), může dojít k zastavení procesu nebo bezpečnému otevření výklopných vrat a vysunutí vsázky. Výsuvná vrata jsou blokována proti otevření v případě, že v pracovním prostoru pece je bezkyslíkatá atmosféra (dusík).

Celý systém v průběhu teplotní křivky nad hodnotou teploty 120 °C je držen v mírném přetlaku, a to z důvodu zamezení vniknutí kyslíku/vzduchu do pracovního prostoru a následně k zapálení vsázky. V případě, že by došlo ke vniknutí kyslíku do pracovního prostoru pece v průběhu teplotní křivky nad 120 °C dojde k rychlé výměně atmosféry. Po celou dobu průběhu sušícího procesu byl zapnutý tangenciální ventilátor, který zajišťoval proudění atmosféry v pracovním prostoru. Dále v celém průběhu teplotní křivky docházelo k monitorování teploty, tlaku, obsahu kyslíku a obsa-

hu vodních par v pracovním prostoru a hodnoty jsou vyhodnocovány řídicím systémem pece tak, aby byl proces sušení bezpečný a efektivní.

V případě zpracování strojově vysušených čistírenských kalů má kal již z horkovzdušné sušárny v provozu ČOV formu peletek. Tehdy bylo přistoupeno rovnou k torefakci kalu bez přidavku jakýchkoliv aditiv (Obr. 11). Samotnou torefakcí si tyto peletky zachovávají tvar, dochází k jejich zmenšení, avšak i k výraznému křehnutí. Materiál má pak dlouhodobým skladováním tendenci k samovolnému drcení a tvorbě potenciálně nebezpečného prachu. Nicméně pro brzkou aplikaci s minimalizací transportních úkonů se zdá být takto upravený kal použitelný.



Obr. 10. Sušené a torefikované pelety z odvodněného kalu s aditiv¹⁷



Obr. 11. Kal strojově sušený v provozu ČOV a výsledek jeho torefakce¹⁸

Celkové obsahy N (tab. 15) byly stanoveny na přístroji CHNS Vario MACRO cube (Elementar Analysensysteme V3.1.1, Hanau, Germany) dle Wang et al. (2013).

Celkové obsahy P, K a S (tab. 15) byly stanoveny pomocí opticky emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES; Agilent 720, Agilent Technolo-

¹⁷ Pelety sušené (vlevo), torefikované 4h při teplotě 250 °C (uprostřed), torefikované 4h při 350 °C (vpravo)

¹⁸ Kal ze strojové sušičky v provozu ČOV (vlevo) a po torefakci 4h při 350 °C (vpravo)

gies Inc., Santa Clara, USA) po jejich suchém rozkladu dle Mader et al. (1998) s následným zahříváním (130 °C) zbytku se směsí HF (48 %) a HNO₃ (65 %) (1:2; v/v) a odpařením do sucha. Suchý zbytek byl následně rekonstituován 3 ml *aqua-regia* a demineralizované vody, aby se dosáhlo konečného objemu 50 ml.

Přístupné obsahy P, K a S (Tab 16) byly stanoveny v supernatantu po 2 hodinách extrakce v 0,01 M CaCl₂ (1:20 w/v) a centrifugaci (16 000×g; 10 min). Pro stanovení byl použit ICP-OES dle Ohecová et al. 2017. Přístupné obsahy byly stanoveny extrakcí celých pelet v porovnání s peletami namletými.

6.2 Objemová hmotnost upravených kalů

Významnou přidanou hodnotou peletizace je mimo omezení prašnosti a vytvoření homogenního, rovnoměrně aplikovatelného produktu také snížení objemové hmotnosti, a tedy i úspora prostoru a s tím spojených nákladů na skladování a transport. Tabulka 14 uvádí objemové hmotnosti zpracovávaných materiálů.

Tab. 14: Objemové hmotnosti zpracovávaných kalů

Varianta	Objemová hmotnost
	(kg/m ³)
1a) Odvodněný kal – po laboratorním usušení (Obr. 7)	288
1b) Odvodněný kal – po laboratorním usušení – pelety (Obr. 7)	449
2a) Pelety sušené (Obr. 10)	205
2b) Pelety torefikované na 250 °C (Obr. 10)	201
2c) Pelety torefikované na 350 °C (Obr. 10)	184
3a) Peletky strojově sušeného kalu (Obr. 11)	358
3b) Peletky strojově sušeného kalu po torefakci na 350 °C (Obr. 11)	427

Z výsledků je patrné, že samotná peletizace odvodněného kalu bez aditiv (tab. 14, 1a a 1b) zvyšuje objemovou hmotnost přibližně o 56 %. Torefakce pelet vyrobených s využitím aditiv pro zvýšení jejich pevnosti neměla výrazný vliv na objemovou hmotnost (tab. 14, 2a-c). Pokud uvažujeme torefakci strojově usušeného kalu (tab. 14, 3a-b), byl zaznamenán nárůst objemové hmotnosti asi o 20 %.

6.3 Celkové obsahy živin v hnojivech vyrobených z kalu

Z Kalu A (kal v provozu ČOV odvodněný na sušinu 25 %) byly peletizací po přidavku aditiv vyrobeny celkem tři druhy pelet: sušené (105 °C) a torefikované na 220 a 320 °C. V případě kalu B (odvodněný v provozu ČOV průmyslovou horkovzdušnou sušárnou na sušinu 98 %) byly testovány pelety pocházející přímo z ČOV a tyto byly dále torefikované při teplotě 350 °C. Jednotlivá hnojiva byla podrobena analýze celkových obsahů živin (tabulka 15).

Ze získaných výsledků je zřejmé, že celkové obsahy N, P, K i S v peletách vyrobených z kalu A byly výrazně nižší ve srovnání s průmyslově sušeným kalem B, ale i s průměrnými obsahy živin získanými rozsáhlým monitoringem provozů v ČR (Tab.

2). To bylo způsobeno především přidavky testovaných aditiv, které bylo nutné dodat do kalu při výrobě pelet pro zajištění pevnosti pelet po torefakci. Tento jev jasně demonstruje, že lze relativně snadno vyrábět pelety z kalů odvođených na sušinu 25 % a zároveň tak modifikovat jejich finální složení. Toho lze využít v případě energetického využití kalů, ale především je tato metoda vhodná pro fortifikaci kalů a zvýšení tak nízkých koncentrací některých živin, např. K a S ve finálních hnojivech

Tab. 15: Celkové obsahy živin v peletách vyrobených z čistírenských kalů

Varianta	N	P	K	S
	g/kg suš.			
Kal A: pelety sušené (Obr. 10)	12,0	8,62	2,36	4,79
Kal A: pelety torefikované na 250 °C (Obr. 10)	13,4	9,47	2,78	5,32
Kal A: pelety torefikované na 350 °C (Obr. 10)	17,3	14,6	4,75	6,05
Kal B: peletky strojově sušeného kalu (Obr. 11)	55,0	29,0	3,57	12,8
Kal B: peletky strojově sušeného kalu po torefakci na 350 °C (Obr. 11)	41,0	37,7	4,46	10,4

Pokud porovnáme celkové obsahy P, K a S v torefikovaných hnojivech oproti vstupním materiálům, došlo k jejich zakoncentrování, a tedy že torefikovaná hnojiva měla vyšší obsahy těchto živin. To je ve shodě se změnami vlastností kalů během torefakce popsanych v kapitole 3.3. Jistý rozdíl v chování N během torefakce bylo možné pozorovat mezi kaly A a B. Při torefakci kalu B (bez aditiv) docházelo shodně s kapitolou 3.3 ke značným ztrátám N z hnojiva.

6.4 Vliv peletizace na přístupnost živin v hnojivech vyrobených z kalu

Pro stanovení vlivu peletizace na přístupnost živin v hnojivech byly vyrobené pelety namlety a přístupné obsahy byly extrahovány dle metodiky popsané v kap. 6.1. Získané výsledky pak byly porovnány s extrakcí neporušených pelet. V tabulce 16 jsou uvedeny přístupné obsahy P, K a S ve vyrobených hnojivech z kalu A a kalu B.

U obou hnojiv torefakce snížila množství rostlinám okamžitě přístupného (výluh CaCl_2) P i S, přičemž hnojiva vyrobená z kalu A odpovídala trendům stanovených laboratorními extrakcemi kyselinou octovou (kapitola 3.3). Mnohem výraznější snížení přístupnosti sledovaných prvků bylo stanoveno v případě torefikovaného kalu B. K tomuto jevu nedošlo v případě pelet z kalu A, které byly vyrobené z kalu s přidavkem aditiv. V tomto případě torefakce na 350 °C snížila obsah přístupného P přibližně o 30 % a obsah přístupné S o 40 %. Naproti tomu torefakce zvýšila množství přístupného K v případě pelet přibližně o 40 %.

V případě, že byly vyrobená hnojiva namleta a podrobena analýze přístupného obsahu jednotlivých živin, došlo k výraznému zvýšení všech sledovaných prvků. Tato skutečnost jasně dokládá, že peletizace snižuje okamžitou přístupnost živin

z těchto hnojiv. Vyrobená hnojiva lze tedy považovat za povolna působící, což může snížit ztráty některých živin z půdního profilu a zlepšit jejich dlouhodobé využití.

Tab. 16: Přístupné obsahy živin v peletách a namletých peletách hnojiv vyrobených z kalu

Varianta	P		K		S	
	mg/kg suš.					
	mleté	pelety	mleté	pelety	mleté	pelety
Kal A: pelety sušené (Obr. 10)	273	129	488	351	4108	2873
Kal A: pelety torefikované na 250 °C (Obr. 10)	223	146	705	505	1704	1191
Kal A: pelety torefikované na 350 °C (Obr. 10)	179	91	894	498	2269	1690
Kal B: peletky strojově sušeného kalu (Obr. 11)	129	68	729	621	2523	1654
Kal B: peletky strojově sušeného kalu po torefakci na 350 °C (Obr. 11)	12	3	47	10	99	23

III. Srovnání novosti postupů

Testováním různých teplot během torefakce/pyrolýzy na vybraných vzorcích kalu došlo k určení optimálních torefikačních parametrů zajišťujících vhodné fyzikálně-chemické vlastnosti torefikovaného i pyrolyzovaného kalu pro aplikaci na zemědělskou půdu. Studovány byly zejména změny fyzikálně-chemických parametrů, obsahy živin a jejich uvolnitelnost při různých teplotách zdržení. Během termického ošetření kalů byly sledovány změny obsahu organických i anorganických polutantů v závislosti na rostoucí teplotě při výrobě biocharu. Jednotlivé vyrobené biochary vzniklé torefakcí a pyrolýzou byly testovány v nádobovém a polním pokusu s rostlinami. Na základě zkušeností z pokusů s rostlinami byl navržen a realizován postup výroby hnojiv z kalů pomocí technologie torefakce.

Navržený postup termického ošetření surového kalu vede ke zvyšování recyklace kalů a k jejich následnému využití jako hnojiva v zemědělství. Za předpokladu zpracování kalů neobsahujících zvýšené koncentrace rizikových prvků vede torefakce a pyrolýza kalů k environmentálně šetrné, a hlavně bezpečné aplikaci těchto materiálů na zemědělskou půdu, zachovávající či zlepšující zásobenost půd živinami.

Předložená metodika podává ucelený souhrn poznatků získaných především zpracováním vlastních laboratorních a vegetačních pokusů, které probíhaly v letech 2017 až 2020, ve kterých byly vyhodnoceny vlastnosti torefikovaných a pyrolyzovaných kalů s měnící se teplotou přípravy a jejich vliv jako půdního aditiva na růst rostlin ve dvou odlišných půdách (kambizemi a fluvizemi). Zcela nově byla testována vyrobená hnojiva pomocí torefakce v nádobových a polních pokusech s rostlinami.

Stěžejní poznatky z provedených laboratorních zkoušek a vegetačních experimentů lze shrnout do následujících bodů:

1) Nízkoteplotní pyrolýzou – torefakcí kalu na 320 °C došlo k hmotnostnímu úbytku původního materiálu o 26 % a při pyrolýze na 620 °C o 50 %. S rostoucí teplotou se zvyšoval i minerální podíl ve vznikajícím biocharu. Dále se podíl popelovin zvýšil při torefakci (320 °C) o 13 % a při pyrolýze (620 °C) o 23 %. Hodnota pH materiálu se zvýšila při torefakci (320 °C) nepatrně, ale při pyrolýze (620 °C) skokově z 5,6 na 9,1. Torefikovaný materiál zpravidla obsahoval statisticky více živin P a K než původní materiál. Celkový obsah P vzrostl z 3,2 % až nad 6,0 % u vzorku pyrolyzovaného při nejvyšší teplotě. Celkové obsahy N a S se torefakcí i pyrolýzou snížily. Přístupnost všech živin se s rostoucí teplotou torefakce i pyrolýzy snižovala.

2) Torefakcí kalu na 320 °C došlo k výraznému odstranění většiny organických kontaminantů: sumy 69 léčiv a látek osobní potřeby o 99 %, sumy 11 organochlorovaných pesticidů o 95 %, sumy 7 PCB o 88 %, sumy 16 PAU přibližně o 50 %. V případě vyšších teplot pyrolýzy se suma 16 PAU snížila o více než 90 % stejně jako suma 8 vybraných emergentních polutantů. Obsah většiny rizikových prvků se během torefakce a pyrolýzy zvyšoval.

3) V surovém kalu bylo identifikováno a kvantifikováno celkem 39 reziduí léčiv. V případě, že byl tento kal termicky ošetřen torefakcí na 320 °C, tak do nadzemní biomasy rostlin salátu z půdy přešlo jen 10 sledovaných látek v minimálním množství. V případě pyrolýzy materiálu na 420 °C a vyšších byl zaručen nulový přestup těchto látek do nadzemní biomasy.

4) Ze základního monitoringu kalů vyplynulo, že obsahy P v sušině kolísaly od 1,8 do 4,0 %. Toto množství dokáže při povolené aplikační dávce kalu bez problémů pokrýt potřebu většiny u nás pěstovaných rostlin, avšak z hlediska vyrovnané výživy rostlin lze obsah K v kalech považovat za nedostatečný. Dále z vegetačních pokusů vyplynulo, že obsah S může být limitujícím prvkem pro růst a odběr ostatních živin rostlinami na půdách nedostatečně zásobenými S.

5) Samotná aplikace torefikovaných i pyrolyzovaných materiálů měla pozitivní vliv na výnos rostlin kukuřice pěstovaných na kyselé a neutrální půdě ve víceletém nádobovém pokusu. Kukuřice pěstovaná na půdách s torefikovanými materiály nedosahovala výnosů jako při aplikaci čerstvého kalu, ale výnosy byly stejné jako při aplikaci sušeného kalu.

6) Pozitivní vliv aplikace torefikovaných materiálů na výnos kukuřice se potvrdil i v polním pokusu s kukuřicí. Nejvyšší výnosy biomasy a zrna byly stanoveny po aplikaci sušeného kalu. V případě aplikace torefikovaných materiálů byly výnosy srovnatelné s NPK hnojením. Podobné trendy byly zjištěny i v případě odběrů většiny živin.

7) Na základě zkušeností z laboratorních zkoušek a vegetačních pokusů byl navržen postup výroby hnojiv z kalů peletováním a technologií torefakce. Přídavkem aditiv nebo pojiv do kalu před peletizací lze výrazně ovlivnit složení výsledných pelet, ale i jejich pevnost po torefakci. Z analýzy přístupných živin v peletách hnojiv ve srovnání s přístupností živin v namletých peletách bylo patrné, že peletizace snižuje okamžitou uvolnitelnost živin z kalu. To indukuje pozvolné působení vyrobených hnojiv.

IV. Popis uplatnění certifikované metodiky

1. Předkládaná metodika poskytuje provozovatelům ČOV, státní správě a široké odborné veřejnosti podrobnou charakteristiku složení čistírenských kalů z pohledu jejich živinného složení a možných rizik pro životní prostředí.
2. Metodika poslouží například provozovatelům ČOV, státní správě, zemědělcům a široké odborné veřejnosti jako přehledný a ucelený zdroj informací o vlivu torefakce a pyrolýzy, tedy termického ošetření kalu, na jeho vlastnosti zejména z pohledu živin a rizikových látek pro možné využití v zemědělské praxi.
3. Dále metodika bude sloužit například provozovatelům ČOV, odpadovým společnostem, státní správě a široké odborné veřejnosti jako návod, jak účinně odstranit široké spektrum organických polutantů z čistírenského kalu pomocí torefakce a pyrolýzy.
4. Metodika bude také sloužit zemědělcům a široké odborné veřejnosti jako podrobný zdroj informací o chování termicky upravených kalů po jejich aplikaci do půdy a popisovat jejich vliv na tvorbu biomasy, výnos a odběr živin.
5. Metodika v neposlední řadě bude poskytovat producentům i výrobcům hnojiv návod pro zpracování čistírenských kalů peletováním a jejich následné termické ošetření metodou torefakce a pyrolýzy umožňující jejich bezpečné použití na zemědělské půdě.

V. Ekonomické aspekty

Celkové zhodnocení všech ekonomických aspektů torefakce a pyrolýzy čistírenských kalů je nesmírně složité, skoro až nemožné. Při reálném zpracování kalů v provozu ČOV bude nejvýznamnější roli hrát zvolená technologie a použité energetické vstupy pro konkrétní zpracování. Volba technologie úzce souvisí s produkcí kalů a zvolenou předúpravou. Jako nejracionálnější se zdá být kombinace anaerobní stabilizace s horkovzdušným sušením a následným termickým zpracováním kalů – torefakce nebo pyrolýza. Z pohledu energetické náročnosti obou procesů je z praxe

známo, že při okamžitém spalování pyrolýzních plynů je produkováné teplo dostatečné pro udržení procesu pyrolýzy, a ještě může částečně pokrývat proces sušení kalu vstupujícího do procesu pyrolýzy. Energie obsažená v produkováném plynu v případě torefakce nedostačuje k udržení procesu, a je tedy nutné teplo dodávat. V tomto případě je vhodné buď využít zdroj odpadního tepla, nebo energii získat spalováním, popř. spolu-spalováním části produkováného kalu.

Z pohledu využití ošetřených kalů v zemědělství hraje nejvýznamnější roli obsah živin v hnojivu. Tabulka 14 uvádí odhad ceny živin obsažených v upravených kalech dle jejich průměrných celkových obsahů získaných monitoringem v rámci kapitoly 2.2.

Tab. 14: Cena živin v tuně sušeného, torefikovaného a pyrolyzovaného kalu¹⁹

Živiny (uvažovaná cena)	Kal sušený 105 °C	Kal torefikovaný 320 °C	Kal pyrolyzovaný 620 °C
	Kč/t		
N (21 Kč/kg)	981	941	580
P (47 Kč/kg)	1274	1725	2391
K (16 Kč/kg)	61	85	121
S (25 Kč/kg)	310	290	266
Celkem	2626	3041	3358

Z tabulky je patrné, že hlavní cenné živiny v kalech jsou P a N. Cena K a S je kvůli jejich nízkým obsahům v kalu minimální. Torefikací i pyrolýzou dochází k nárůstu celkového obsahu P v kalu, jehož hodnota tedy stoupá. Významnou roli v ceně živin však představují ztráty N z kalu během pyrolýzy, kdy z hlediska celkového obsahu není pokles ceny N při torefakci markantní, ale projevuje se až při pyrolýze. Tříletý experiment (tab. 10) naznačuje, že P je i přes nižší rozpustnost v případě pyrolyzovaných kalů ze střednědobého hlediska rostlinám přístupný. Proto byly pro cenovou kalkulaci využity jeho celkové obsahy v materiálech. Bohužel experiment se zaměřoval na přístupnost P z kalu, nikoliv na přístupnost N. Polní pokus zaměřený na uvolnitelnost N pak nedosáhl průkazných výsledků. Pro účely kalkulace byly tedy také pro dusík použity hodnoty jeho celkového obsahu. V případě torefikovaných kalů lze ze znalosti chemických transformací materiálu předpokládat jeho střednědobou mineralizovatelnost a tedy přijatelnost rostlinám. V případě pyrolyzovaného kalu je mineralizovatelnost N velmi diskutabilní, nicméně platí, že aplikací tohoto materiálu bude docházet ke zvyšování celkového obsahu N v půdě.

V rámci realizovaného polního pokusu (kapitola 5.3) nebyl výnos zrna kukuřice ani ostatní nadzemní biomasy statisticky rozdílný mezi variantou hnojenou minerálním NPK a variantou hnojenou sušeným (SK-1) ani torefikovaným kalem (TK-1).

¹⁹ Vypočteno na základě průměrných celkových obsahů živin dle Tab. 2 a experimentálně stanovených změn jejich koncentrací dle Kapitoly 3.2.

Lze tedy uvažovat náhradu NPK použitím těchto kalů minimálně v roce aplikace kalu. Tabulka 15 uvádí teoretickou úsporu při náhradě NPK v tomto případě. Z kalkulace vyplývá, že z pohledu zemědělce lze aplikací jak sušeného, tak torefikovaného kalu v povolené dávce přibližně 5 t/ha v roce aplikace teoreticky ušetřit až 9952,- Kč bez DPH na hektar. Toto číslo vychází z realizovaného experimentu s kukuřicí a samozřejmě se bude lišit dle lokality, plodiny a historie hnojení na konkrétním pozemku. V uvedené kalkulaci není zahrnuta cena organické hmoty kalu, s tím spojené zlepšení půdních vlastností a také nejsou započítány mikroživiny.

Tab. 15: Teoretická úspora za minerální hnojiva při jejich nahrazení sušeným nebo torefikovaným kalem v roce aplikace kalu dle výsledků polního experimentu

Hnojivo	Cena (Kč/ha)
Ledek amonný s vápencem (5780 Kč/t)	4277
Trojité superfosfát (9820 Kč/t)	2475
Draselná sůl (7960 Kč/t)	3200
Suma	9952

(Ceny jsou uvedené bez DPH)

Z pohledu provozovatele ČOV hraje významnou roli množství produkovaného odpadu, resp. kalu, kterého se provoz musí zbavit. V případě přebytečného kalu odvodněného na průměrnou sušinu 25 % přináší největší úsporu hmotnosti samozřejmě sušení, nicméně i torefakce a pyrolýza kalu s sebou nesou hmotnostní ztrátu, a tedy i redukci množství produkovaného kalu. Tabulka 16 uvádí cenovou kalkulaci teoretické úspory provozu ČOV za likvidaci kalu v případě využití jednotlivých technologií zpracování.

Tab. 16: Teoretická úspora provozu ČOV produkujícího 5000 t odvodněného kalu ročně za likvidaci vyprodukovaného kalu dle výsledků laboratorních zkoušek

Použitá technologie ²⁰	Množství produkovaného kalu (t/ha)	Cena za likvidaci vyprodukovaného kalu za rok ²¹
Odvodnění na sušinu 25 %	5000	2 mil. – 8 mil. Kč
Sušení kalu na sušinu 98 %	1276	510 tis. – 2 mil. Kč
Torefakce při 350 °C	875	350 tis. – 1,4 mil. Kč
Pyrolýza při 600 °C	625	250 tis. – 1 mil. Kč

(Ceny jsou uvedené bez DPH)

Uvažujeme-li technologii sušení kalu s následnou torefakcí nebo pyrolýzou pro veškerý produkovaný přebytečný kal, dostáváme se na potenciální redukci hmotnosti produkovaného odpadu o 82 % v případě torefakce a 87 % v případě pyrolýzy ve srovnání s odvodněným kalem. To může přinést značnou úsporu finančních prostředků za likvidaci kalu.

²⁰ Torefakce uvažuje hmotnostní ztrátu vyprodukovaného biocharu oproti suché vsázce 30 %, pyrolýza pak 50 %

²¹ Spodní hranice představuje cenu za likvidaci kalu 400 Kč/t a horní hranice 1600 Kč/t

VI. Závěr

Metodika je prvním dílem zabývajícím se vlivem torefakce a pyrolýzy na fyzikálně-chemické vlastnosti čistírenského kalu. Ukazuje jednotlivé změny celkových a přijatelných živin v pyrolyzovaných materiálech dle teploty úpravy. V rámci metodiky byla navržena a otestována technologie zpracování kalů do pelet a jejich následná torefakce. Dále metodika dokazuje, že torefakcí a pyrolýzou lze významně snížit rizika spojená s aplikací kalu na zemědělskou půdu a zároveň ověřuje, že aplikace torefikovaných materiálů do půdy má pozitivní vliv na růst a výnos pěstovaných rostlin. Významnou přidanou hodnotou torefakce a pyrolýzy je odstranění organických polutantů z kalu, stabilizace jeho uhlíku, a tedy možnost jeho sekvestrace. Tyto environmentální přínosy lze jen obtížně ekonomicky vyčíslit.

Stěžejní poznatky z realizovaných pokusů jsou shrnuty v následujících bodech:

- Během torefakce a pyrolýzy dochází ke koncentraci P a K, ale zároveň ke ztrátám N a S v biocharech. Ekonomická hodnota živin je v torefikovaných materiálech nižší oproti sušenému kalu kvůli ztrátám N během torefakce. V případě pyrolyzovaných kalů je hodnota živin vyšší díky vysokému obsahu P.
- Aplikací torefikovaných kalů do půdy se jak v nádobovém, tak i polním pokusu dosáhlo srovnatelných výnosů rostlin jako v případě použití minerálních hnojiv. Pyrolyzované kaly nejlépe odpovídaly účinkům mletého fosfátu.
- Torefikovaná peletovaná hnojiva vyrobená z čistírenských kalů lze považovat za pozvolna působící hnojiva.
- Torefakcí a pyrolýzou dochází ke koncentraci většiny rizikových prvků v kalu. Jejich počáteční obsah v kalu společně s teplotou zpracování jsou hlavní faktory rozhodující o použitelnosti biocharu na zemědělské půdě. Torefakcí lze v kalu významně snížit obsah perzistentních organických polutantů i mikropolutantů. Pyrolýzou jsou pak tyto polutanty z kalu odstraněny za předpokladu, že nedojde ke kontaminaci biocharu pyrolýzním olejem.
- Možnost přestupu léčiv do rostlin z torefikovaných kalů je minimální. Přestup léčiv z kalů po pyrolýze je vyloučen.

VII. Seznam použité související literatury

- Barik, D. 2019. Energy extraction from toxic waste originating from food processing industries. In: Barik, D. (ed.) Energy from toxic organic waste for heat and power generation. 1st ed. Woodhead Publishing, Cambridge, UK, pp. 17–42.
- Bridgwater A. V., Bridge S. A. 1991. A review of biomass pyrolysis and pyrolysis technologies. In: Bridgwater A.V., Grassi G. (eds) Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilization. Springer, Dordrecht. 82 p.
- Carey, D. E., Mcnamara, P. J., Zitomer, D. 2015. Biochar from pyrolysis of biosolids for nutrient adsorption and turfgrass cultivation. *Water Environment Research*. 87. 2098–2106.
- Ciulu, M., Ollivier, N., Demelas, C., Boudenne, J. L., Coulomb, B., Théraulaz, F., Robert-Peillard, F. 2018. A highly-sensitive microplate fluorimetric method for the high-throughput determination of nitrate ion in aqueous compost extracts. *Microchemical Journal*. 138. 424–429.
- Clarke, B. O., Porter, N. A., Marriott, P. J., Blackbeard, J. R. 2010. Investigating the levels and trends of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyl in sewage sludge. *Environment International*. 36. 323–329.
- Corpuz, M. V. A., Buonerba, A., Vigliotta, G., Zarra, T., Ballesteros Jr., F., Campiglia, P., Belgiorio, V., Korshin, G., Naddeo, V. 2020. Viruses in wastewater: occurrence, abundance and detection methods. *Science of The Total Environment*. 745. 140910.
- ČSN EN ISO 5667-13. Česká technická norma. Jakost vod – Odběr vzorků – Část 13: Návod pro odběr vzorků kalů. 2011.
- ČSÚ, 2020. Český statistický úřad. Praha, Česká republika. [cit. 2021-09-30]. Dostupné z: <<https://www.czso.cz/csu/czso/3-zivotni-prostredi-wc6u2fmhgn>>.
- Dai, J., Xu, M., Chen, J., Yang, X., Ke, Z. 2007. PCDD/F, PAH and heavy metals in the sewage sludge from six wastewater treatment plants in Beijing, China. *Chemosphere*. 66. 353–361.
- Gago-Ferrero, P., Borova, V., Dasenaki, M. E., Thomaidis, N. S. 2015. Simultaneous determination of 148 pharmaceuticals and illicit drugs in sewage sludge based on ultrasound-assisted extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 407. 4287–4297.
- Goberna, M., Simón, P., Hernández, M. T., García, C. 2018. Prokaryotic communities and potential pathogens in sewage sludge: Response to wastewater origin, loading rate and treatment technology. *Science of The Total Environment*. 615. 360–368.
- Gondek, K., Mierzwa-Herszte, M., Kopeć, M., Sikora, J., Lošák, T., Grzybowski, P. 2019. Sewage sludge biochar effects on phosphorus mobility in soil and accumulation in plant. *Ecological Chemistry and Engineering S*. 26. 367–381.
- Gómez-Canela, C., Barth, J. A. C., Lacorte, S. 2012. Occurrence and fate of perfluorinated compounds in sewage sludge from Spain and Germany. *Environmental Science and Pollution Research*. 19. 4109–4119.
- Hailegnaw N. S., Mercl F., Pračke K., Száková J., Tlustoš P. 2019a. Mutual relationships of biochar and soil pH, CEC, and exchangeable base cations in a model laboratory experiment. *Journal of Soils and Sediments*. 19. 2405–2416.
- Hailegnaw N. S., Mercl F., Pračke K., Száková J., Tlustoš P. 2019b. High temperature-produced biochar can be efficient in nitrate loss prevention and carbon sequestration. *Geoderma*. 338. 48–55.
- Chen, J., Pycke, B. F. G., Brownawell, B. J., Kinney, Ch. A., Furlong, E. T., Kolpin, D. W., Halden, R. U. 2017. Occurrence, temporal variation, and estrogenic burden of five parabens in sewage sludge collected across the United States. *Science of the Total Environment*. 593. 368–374.
- Jones, V., Gardner, M., Ellor, B. 2014. Concentrations of trace substances in sewage sludge from 28 wastewater treatment works in the UK. *Chemosphere*. 111. 478–484.
- Kacprzak, M., Neczaj, E., Fijalkowski, K., Grobelak, A., Groszer, A., Worwag, M., Rorat, A., Brattebo, H., Almås, Å., Singh, B. R. 2017. Sewage sludge disposal strategies for sustainable development. *Environmental Research*. 156. 39–46.
- Kahiluoto, H., Kuisma, M., Ketoja, E., Salo, T., Heikkinen, J., 2015. Phosphorus in manure and sewage sludge more recyclable than in soluble inorganic fertilizer. *Environmental Science and Technology*. 49. 2115–2122.

- Khan, S., Chao, C., Waqas, M., Arp, H. P. H., Zhu, Y. G. 2013. Sewage sludge biochar influence upon rice (*Oryza sativa* L) yield, metal bioaccumulation and greenhouse gas emissions from acidic paddy soil. *Environmental Science & Technology*. 47. 8624–8632.
- Košnář, Z., Mercl, F., Chane, A. D., Pierdonà, L., Míchal, P., Tlustoš, P. 2021. Occurrence of synthetic polycyclic and nitro musk compounds in sewage sludge from municipal wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*. 801. 149777.
- Lehmann J., Joseph S. 2009. Biochar for environmental management: science and technology. Earthscan. Sterling, London. ISBN 978-1-84407-658-1.
- Mader P., Száková J., Miholová D. 1998. Classical dry ashing of biological and agricultural materials. Part II. Losses of analytes due to their retention in an insoluble residue. *Analisis*. 26. 121–129.
- Maguire, R. O., Sims, J. T., Dentel, S. K., Coale, F. J., Mah, J. T. 2001. Relationships between Biosolids Treatment Process and Soil Phosphorus Availability. *Journal of Environmental Quality*. 30. 1023–1033.
- Mašek O., Brownsort P., Cross A., Sohi S. 2013. Influence of production conditions on the yield and environmental stability of biochar. *Fuel*. 103. 151–155.
- Mercl, F., Košnář, Z., Pierdonà, L., Ulloa-Murillo, L. M., Száková, J., Tlustoš, P. 2020. Changes in availability of Ca, K, Mg, P and S in sewage sludge as affected by pyrolysis temperature. *Plant, Soil and Environment*. 66. 143–148.
- Mercl, F., Košnář, Z., Maršík, P., Vojtíšek, M., Dušek, J., Száková, J., Tlustoš, P. 2021. Pyrolysis of biosolids as an effective tool to reduce the uptake of pharmaceuticals by plants. *Journal of Hazardous Materials*. 405. 124278.
- Ochecová P., Mercl F., Košnář Z., Tlustoš P. 2017. Fertilization efficiency of wood ash pellets amended by gypsum and superphosphate in the ryegrass growth. *Plant, Soil and Environment*. 63. 47–54.
- Øgaard, A. F., Brod, E. 2016. Efficient phosphorus cycling in food production: predicting the phosphorus fertilization effect of sludge from chemical wastewater treatment. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 64. 4821–4829.
- Rehman, R. A., Rizwan, M., Qayyum, M. F., Ali, S., Zia-ur-Rehman, M., Zafar-ul-Hye, M., Hafeez, F., Iqbal, M. F. 2018. Efficiency of various sewage sludges and their biochars in improving selected soil properties and growth of wheat (*Triticum aestivum*). *Journal of Environmental Management*. 223. 607–613.
- Robert-Peillard, F., Barco, E. P., Ciulu, M., Demelas, C., Théraulaz, F., Boudenne, J. L., Coulomb, B. 2017. High throughput determination of ammonium and primary amine compounds in environmental and food samples. *Microchemical Journal*. 133. 216–221.
- De Rosa J. M., Rosando M., Paneque M., Miller A. Z., Knicker H. 2018. Effects of aging under field conditions on biochar structure and composition: implications for biochar stability in soils. *Science of The Total Environment*. 613–614. 969–976.
- Sauvêtre, A., May, R., Harpaintner, R., Ch, Poschenrieder, Schröder, P. 2018. Metabolism of carbamazepine in plant roots and endophytic rhizobacteria isolated from *Phragmites australis*. *Journal of Hazardous Materials*. 342. 85–95.
- Sánchez-Avila, J., Bonet, J., Velasco, G., Lacorte, S. 2009. Determination and occurrence of phthalates, alkylphenols, bisphenol A, PBDEs, PCBs and PAHs in an industrial sewage grid discharging to a municipal wastewater treatment plant. *Science of the Total Environment*. 407. 4157–4167.
- Singh, R. P., Agrawal, M. 2008. Potential benefits and risks of land application of sewage sludge. *Waste Management*. 28. 347–358.
- de Souza Souza, C., Bomfim, M. R., Conceição de Almeida, M.d. et al. Induced changes of pyrolysis temperature on the physicochemical traits of sewage sludge and on the potential ecological risks. *Scientific Reports*. 11. 974.
- Suciu, N. A., Lamastra, L., Trevisan, M. 2015. PAHs content of sewage sludge in Europe and its use as soil fertilizer. *Waste Management*. 41. 119–127.
- Sun, P., Casteel, K., Dai, H., Wehmeyer, K. R., Kiel, B., Federle, T. 2014. Distributions of polycyclic musk fragrance in wastewater treatment plant (WWTP) effluents and sludges in the United States. *Science of the Total Environment*. 493. 1073–1078.
- Stevens, J. L., Northcott, G. L., Stern, G. A., Tomy, G. T., Jones, K. C. 2003. PAHs, PCBs, PCNs, organochlorine pesticides, synthetic musks, and polychlorinated n-alkanes in U.K. sewage sludge: Survey results and implications. *Environmental Science & Technology*. 37. 462–467.

- SzÁková J, Ocheová P, Hanzlíček T, Perná I, Tlustoš P. 2013. Variability of total and mobile element contents in ash derived from biomass combustion. *Chemical Papers*. 67. 1376–1385.
- Urbaniak, M., Wyrwicka, A., Toloczko, W., Serwecińska, L., Zieliński, M. 2017. The effect of sewage sludge application on soil properties and willow (*Salix* sp.) cultivation. *Science of the Total Environment*. 586. 66–75.
- Yu, X. Y, Ying, G. G, Kookana, R. S. 2009. Reduced plant uptake of pesticides with biochar additions to soil. *Chemosphere*. 76. 665-671.
- Waqas, M., Khan, S., Qing, H., Reid, B. J., Chao, C. 2014. The effects of sewage sludge and sewage sludge biochar on PAHs and potentially toxic element bioaccumulation in *Cucumis sativa* L. *Chemosphere*. 105. 53–61.
- Wang, M., Peng, C., Chen, W., Markert, B. 2013. Ecological risks of polycyclic musk in soils irrigated with reclaimed municipal wastewater. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 97. 242–247.

VIII. Seznam publikací, které předcházely metodice

- Košnář, Z., Mercl, F., Chane, A. D., Pierdonà, L., Míchal, P., Tlustoš, P. 2021. Occurrence of synthetic polycyclic and nitro musk compounds in sewage sludge from municipal wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*. 801. 149777.
- Mercl, F., Košnář, Z., Najmanová, J., Hanzlíček, T., SzÁková, J., Tlustoš, P. 2018. Hodnocení obsahů minerálních živin a rizikových prvků v anaerobně stabilizovaných kalech z ČOV. *Waste forum* 1. 78–84.
- Mercl, F., Košnář, Z., Pierdonà, L., Ulloa-Murillo, L. M., SzÁková, J., Tlustoš, P. 2020. Changes in availability of Ca, K, Mg, P and S in sewage sludge as affected by pyrolysis temperature. *Plant, Soil and Environment*. 66. 143–148.
- Mercl, F., Košnář, Z., Maršík, P., Vojtíšek, M., Dušek, J., SzÁková, J., Tlustoš, P. 2021. Pyrolysis of biosolids as an effective tool to reduce the uptake of pharmaceuticals by plants. *Journal of Hazardous Materials*. 405. 124278.
- Mercl, F., Košnář, Z., Tlustoš, P. 2021. Potenciál pyrolýzy ke zpracování čistírenských kalů z hlediska obsahu rizikových prvků a odstranění residuí léčiv. *SOVAK Časopis oboru vodovodů a kanalizací*. (v tisku).

IX. Dedikace

Ke zpracování certifikované metodiky bylo použito výsledků výzkumných aktivit realizovaných v rámci řešení výzkumného projektu NAZV č. QK1710379 „Bezpečné využití kalů z ČOV na zemědělské půdě pomocí technologie torefakce”.

X. Ostatní náležitosti certifikované metodiky

V souladu se závazným *Postupem pro uznání výsledku typu „Nmet – Certifikovaná metodika“*, který vydalo Ministerstvo zemědělství – Odbor výzkumu, vzdělávání a poradenství dne 1. února 2021, jsou v následujících podkapitolách uvedeny další požadované údaje nebo doplňující informace.

Jména oponentů a názvy jejich organizací

Posudek odborníka v daném oboru vypracoval/a:

Ing. Jan Habart, Ph.D., BIOM CZ, České sdružení pro biomasu, předseda. Drnovská 507, 161 00 Praha 6.

Posudek pracovníka příslušného odborného **orgánu státní správy** vypracoval/a:

Ing. Michaela Budňáková; Ministerstvo zemědělství ČR (odbor rostlinných komodit). Těšnov 65/17, 110 00 Praha 1.

Podíly na vzniku předkládané metodiky

Na zpracování a finalizaci předkládaného výstupu projektu (certifikované metodiky) se členové řešitelského týmu s rolí spoluautorů metodiky zúčastnili níže uvedeným podílem: Filip Mercl (55 %), – Zdeněk Košnář (25 %), – Zdeněk Ertl (10 %), – Pavel Tlustoš (10 %)

Osvědčení odborného orgánu státní správy

Osvědčení o uznání certifikované metodiky vydalo Ministerstvo zemědělství ČR
Dne: 17.12.2021 Osvědčení č.: MZE-69900/2021-18145