

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA AGRONOMIJO

Petra MEŽIČ

**HIDROTERMALNA KARBONIZACIJA ČRNE VODE
IN UPORABA PRIDOBLENEGA HIDRO-OGLJA
TER TEKOČE FRAKCIJE V AGROEKOSISTEMU**

MAGISTRSKO DELO

Magistrski študij – 2. stopnja

Ljubljana, 2017

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA AGRONOMIJO

Petra MEŽIČ

**HIDROTERMALNA KARBONIZACIJA ČRNE VODE IN UPORABA
PRIDOBLENEGA HIDRO-OGLJA TER TEKOČE FRAKCIJE V
AGROEKOSISTEMU**

MAGISTRSKO DELO
Magistrski študij – 2. stopnja

**HYDROTHERMAL CARBONIZATION OF BLACK WATER AND
APPLICATION OF HYDROCHAR AND LIQUID FRACTION IN
AGROECOSYSTEM**

M. SC. THESIS
Master Study Programmes

Ljubljana, 2017

Magistrsko delo je zaključek Magistrskega študijskega programa 2. stopnje Agronomija. Delo je bilo opravljeno na Katedri za pedologijo in varstvo okolja, Oddelka za agronomijo, Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani.

Študijska komisija Oddelka za agronomijo je odobrila naslov magistrskega dela: Hidrotermalna karbonizacija črne vode in uporaba pridobljenega hidro-ogljja ter tekoče frakcije v agroekosistemu. in za mentorja imenovala doc. dr. Roka MIHELICA ter za somentorico imenovala izr. prof. dr. Tjašo GRIESSLER BULC.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednica: prof. dr. Zlata LUTHAR
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo

Član: doc. dr. Rok MIHELIC
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo

Članica: izr. prof. dr. Tjaša GRIESSLER BULC
Univerza v Ljubljani, Zdravstvena fakulteta, Oddelek za sanitarno inženirstvo

Član: prof. dr. Domen LEŠTAN
Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo

Datum zagovora:

Podpisana izjavljam, da je magistrsko delo rezultat lastnega raziskovalnega dela. Izjavljam, da je elektronski izvod identičen tiskanemu. Na univerzo neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravici shranitve avtorskega dela v elektronski obliki in reproduciranja ter pravico omogočanja javnega dostopa do avtorskega dela na svetovnem spletu preko Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete.

Petra Mežič

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Du2
DK	UDK 631.879:631.863:628.381(043.2)
KG	hidrotermalna karbonizacija/črna voda/hidro-ogljje/tekoča frakcija/
AV	MEŽIČ, Petra
SA	MIHELIČ, Rok (mentor)/GRIESSLER BULC, Tjaša (somentorica)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo, Magistrski študijski program 2. stopnje Agronomija
LI	2017
IN	HIDROTERMALNA KARBONIZACIJA ČRNE VODE IN UPORABA PRIDOBLENEGA HIDRO-UGLJA IN TEKOČE FRAKCIJE V AGROEKOSITEMU
TD	Magistrsko delo (Magistrski študij – 2. stopnja)
OP	XI, 53, [7] str., 18 pregl., 19 sl., 6 pril., 55 vir.
IJ	sl
JJ	sl/en
AI	Črna voda (blato in urin) bi bila lahko pomemben vir hranil (fosfor, dušik) za rastline. Z ustrezno obdelavo lahko dosežemo, da postane gnojilo v kmetijstvu. S hidrotermalno karbonizacijo (HTC), kjer smo kot surovine uporabili črno vodo, pšenično slamo in destilirano vodo, smo želeli ugotoviti primernost HTC za vezavo ogljika iz črne vode na nastalo hidro-ogljje, s katerim potencialno fizikalno izboljšamo tla in jim vrnemo hranila (fosfor, dušik), ter raziskati vsebnost drugih elementov, vključno težkih kovin, v produktih HTC. Pri vhodnih surovinah in nastalih produktih HTC (hidro-ogljje in tekoča frakcija) smo analizirali pH, elektroprevodnost (EC), amonij, nitrat, makro in mikroelemente, težke kovine, skupni ogljik in dušik, C/N, topni organski ogljik in dušik, kemijsko potrebo po kisiku (KPK), vsebnost karbonatov, karbonatni in organski ogljik ter naredili kalilni test z vrtno krešo (<i>Lepidium sativum</i> L.) za določitev fitotoksičnosti. Pri HTC se je v hidro-ogljju delež skupnega organskega ogljika v povprečju povečal za 18 % in topnega organskega ogljika v povprečju za 190 % v primerjavi z vhodnimi surovinami, kar pomeni, da se v hidro-ogljju ohrani večina ogljika iz črne vode. pH vrednost nastalega hidro-ogljja in tekoče frakcije je bila kisla, predvidoma zaradi nastanka organskih kislin med HTC. Nastalo hidro-ogljje in tekoča frakcija bi bila v neposrednem stiku z semeni rastlin in samimi rastlinami fitotoksična. Kalilni indeks je znašal manj kot 80 %, zato je potrebna dodatna obdelava, preden se ju uporabi v kmetijstvu. Črna voda in tekoča frakcija po HTC bi bili glede velike vsebnosti natrija (200 mg/L) neprimerni kot voda za namakanje rastlin.

KEY WORDS DOKUMENTATION

ND Du2

DC UDC 631.879:631.863:628.381(043.2)

CX hydrothermal carbonization/ black water/ hydrochar/ liquid fraction/

AU MEŽIČ, Petra

AA MIHELIČ, Rok (supervisor)/GRIESSLER BULC, Tjaša (co-advisor)

PP SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101

PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Agronomy, Master Study Programme in Agronomy

PY 2017

TI HYDROTHERMAL CARBONIZATION OF BLACK WATER AND APPLICATION OF HYDROCHAR AND LIQUID FRACTION IN AGROECOSYSTEM

DT M. Sc. Thesis (Master Study Programmes)

NO XI, 53, [7] p., 18 tab., 19 fig., 6 ann., 55 ref.

LA sl

AL sl/en

AB Black water (faeces and urine) could be an important source of nutrients (phosphorus, nitrogen) to the plants. With proper treatment it can become a fertilizer in agriculture. By hydrothermal carbonization (HTC), for which raw materials black water, straw and distilled water were used, we wanted to determine the sequestration of black water contained carbon into the created hydro-char, which is a potential soil improver and source of nutrients (phosphorus, nitrogen). In the products of HTC we explored also the content of other elements, including heavy metals. In the feedstocks and the products of HTC (hydro-char and the liquid fraction) we analyzed pH, electrical conductivity (EC), ammonium, nitrate, macro- and trace elements and heavy metals, the total of carbon and nitrogen, C/N ratio, soluble organic carbon and nitrogen, chemical oxygen demand (COD), and carbonates. By germinating test with garden cress (*Lepidium sativum* L.) we determined the phytotoxicity of the products. After HTC the proportion of total organic carbon increased by 18 % in the hydro-char and the soluble organic carbon by 190 % compared with the starting materials, which means that the hydro-char retained most of the black water carbon. The pH value of the resulting hydro-char and the liquid fraction was acid, presumably due to the formation of organic acids during the HTC. The resulting hydro-char and liquid fraction would cause phytotoxic effects in direct contact with the seeds or roots of plants. Germinating index was less than 80 % and therefore HTC products require additional processing before using them in agriculture. Black water and liquid fraction produced by HTC would be unsuitable as water for irrigation of plants regarding high sodium content (200 mg/L).

KAZALO VSEBINE

	Str.
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA	III
KEY WORDS DOKUMENTATION	IV
KAZALO VSEBINE	V
KAZALO PREGLEDNIC	VIII
KAZALO SLIK	IX
KAZALO PRILOG	X
KAZALO KRATIC IN OKRAJŠAV	XI
1 UVOD	1
1.1 VZROK ZA RAZISKAVO	2
1.2 NAMEN RAZISKAVE	2
1.3 DELOVNE HIPOTEZE	2
2 PROCESI NASTAJANJA BIO-OGLJA	4
3 HIDROTERMALNA KARBONIZACIJA	5
3.1 RAZLIKA HIDROTERMALNE KARBONIZACIJE OD PIROLIZE	5
3.2 POGOJI ZA HTC	6
3.2.1 Temperatura	6
3.2.2 Zadrževalni čas	6
3.2.3 Tlak	6
3.2.4 pH	6
3.2.5 Masna obremenitev trdne snovi	6
3.3 SUROVINE ZA HIDROTERMALNO KARBONIZACIJO	7
3.4 PRODUKTI HIDROTERMALNE KARBONIZACIJE	7
3.4.1 Trdni produkt	8
3.4.2 Tekoči produkt	8
3.4.3 Plinasti produkt	8
4 HIDROTERMALNA KARBONIZACIJA ČLOVEŠKIH FEKALNIH ODPADKOV OZ. ČRNE VODE	9
4.1 ČRNA VODA	9
4.1.1 Hranila in človeški iztrebki	9
4.1.2 Težke kovine v človeških iztrebkih	11
4.1.3 Uporaba človeških iztrebkov (blata+urina) v kmetijstvu	12

5	HIDRO-OGLJE PRIDOB�JENO S HIDROTERMALNO KARBONIZACIJO	14
5.1	UPORABA HIDRO-OGLJA	14
5.2	LASTNOSTI HIDRO-OGLJA	14
5.3	HIDRO-OGLJE IN MIKROORGANIZMI	14
5.4	HIDRO-OGLJE IN ZADRŽEVANJE VODE	15
5.5	HIDRO-OGLJE IN OGLJIK	16
5.6	HIDRO-OGLJE DUŠIK	16
5.7	HIDRO-OGLJE IN FOSFOR	16
5.8	HIDRO-OGLJE IN VPLIV NA RAST RASTLIN	17
6	TEKOČA FRAKCIJA HIDROTERMALNE KARBONIZACIJE	18
7	MATERIALI IN METODE	19
7.1	SUROVINE ZA HIDROTERMALNO KARBONIZACIJO	19
7.1.1	Priprava surovin za hidrotermalno karbonizacijo	20
7.1.1.1	Hidrotermalna karbonizacija različnih surovin	20
7.2	METODE LABORATORIJSKIH ANALIZ	22
7.2.1	Merjenje pH v vzorcih	22
7.2.2	Merjenje elektroprevodnosti (EC)	23
7.2.3	Določanje skupnega ogljika in dušika v vzorcih	24
7.2.4	Določanje karbonatov po volumetrični metodi	24
7.2.5	Določanje amonija in nitrata	25
7.2.6	Določanje suhe snovi	25
7.2.7	Izvedba biotesta- kalilnega testa	27
7.2.8	Kemijska potreba po kisiku	28
7.2.9	Meritve topnega organskega ogljika (DOC) in topnega organskega dušika (DON)	28
8	REZULTATI	29
8.1	POTEK HIDROTERMALNE KARBONIZACIJE	29
8.2	PRODUKT HIDROTERMALNE KARBONIZACIJE	30
8.2.1	Hidro-ogljje pridobljeno iz slame pomešane z deionizirano/destilirano vodo	31
8.2.2	Hidro-ogljje in tekoča frakcija pridobljeni iz slame pomešane s črno vodo po hidrotermalni karbonizaciji	32
8.2.3	Hidro-ogljje in tekoča frakcija iz črne vode po hidrotermalni karbonizaciji	33
8.3	pH, ELEKTROPREVODNOST IN SUHA SNOV	34

8.3.1	pH in elektoprevodnost (EC)	34
8.3.2	Suha snov	34
8.4	KALILNI TEST Z VRTNO KREŠO	35
8.5	SKUPNI OGLJIK IN DUŠIK TER C/N RAZMERJE	37
8.6	VSEBNOST TOPNEGA ORGANSKEGA OGLJIKA IN TOPNEGA ORGANSKEGA DUŠIKA	38
8.7	VSEBNOST AMONIJA IN NITRATA	38
8.8	VSEBNOST KARBONATOV IN 'ORGANSKEGA' OGLJIKA	39
8.9	KEMIJSKA POTREBA PO KISIKU	40
8.10	MAKROELEMENTI IN MIKROELEMENTI	40
8.11	TEŽKE KOVINE	41
9	RAZPRAVA IN SKLEPI	43
9.1	RAZPRAVA	43
9.1.1	pH, elektoprevodnost in suha snov	43
9.1.2	Kalilni indeks	43
9.1.3	C/N razmerje, skupni dušik in ogljik	44
9.1.4	Amonij in nitrat	45
9.1.5	Topni organski ogljik in topni organski dušik	45
9.1.6	Kemijska potreba po kisiku	46
9.1.7	Težke kovine	46
9.1.8	Makro in mikroelementi	46
9.2	SKLEPI	47
10	POVZETEK	48
11	VIRI	49
	ZAHVALA	
	PRILOGE	

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Primerjava različnih načinov pridobivanja bio-ogljja (Kambo in Dutta, 2015)	4
Preglednica 2: Količina izločenih hranil z urinom, blatom in črno vodo (blato+urin) (Recycling human waste for food security, 2016)	10
Preglednica 3: Vsebnost hranil v urinu in blatu, ki ju človek izloči v enem letu ter vsebnost hranil v 250 kg zrnja žit (Kengne in sod., 2014)	10
Preglednica 4: Letna količina hranil v izločkih v primerjavi z mineralnimi gnojili (Richert in sod., 2010)	11
Preglednica 5: Količina uvoženih rastlinskih hranil z mineralnimi gnojili v primerjavi s količino v človeških izločkih v Sloveniji	11
Preglednica 6: Primerjava povprečnega pridelka (g sveže mase) različnih vrst zelenjadnic glede na gnojeno in negnojeno z urinom ter razmerje (Richert in sod., 2010)	13
Preglednica 7: Razlaga kratic posameznega obravnavanja	21
Preglednica 8: Mase in vsebnost suhe snovi za posamezno obravnavanje pred hidrotermalno karbonizacijo	21
Preglednica 9: Masne bilance nastalih produktov po HTC	30
Preglednica 10: pH, elektroprevodnost (EC) in vsebnost suhe snovi v čvrsti in tekoči frakciji	34
Preglednica 11: Suha snov vhodnih surovin in nastalih produktov hidrotermalne karbonizacije	35
Preglednica 12: Skupni ogljik in dušik ter C/N razmerje v čvrsti in tekoči frakciji	37
Preglednica 13: Vsebnost topnega organskega ogljika (DOC) in topnega dušika (TNb)	38
Preglednica 14: Vsebnost amonija in nitrata v čvrsti in tekoči frakciji	39
Preglednica 15: Vsebnost karbonatnega ogljika (C_{karb}) in 'organskega' ogljika (C_{org}) v čvrsti in tekoči frakciji	39
Preglednica 16: Vsebnost KPK (kemijske potrebe po kisiku) v tekoči frakciji	40
Preglednica 17: Vsebnosti elementov v čvrsti in tekoči frakciji	41
Preglednica 18: Vsebnosti težkih kovin v čvrsti in tekoči frakciji	42

KAZALO SLIK

Slika 1: Surovine za hidrotermalno karbonizacijo (Ramke in sod., 2009)	7
Slika 2: Produkti hidrotermalne karbonizacije biomase, ločeni glede na agregatno stanje (Jermakka in sod., 2013)	8
Slika 3: Blato iz čistilnih naprav pred (levo) in po (desno) hidrotermalni karbonizaciji (Afolabi in sod., 2014)	9
Slika 4: Primerjava rasti špinače tretirane z urinom v razmerju z vodo (3:1) in brez tretiranja v poskusu v Zimbabveju (Richert in sod., 2010)	13
Slika 5: Jets 95 WC in Enswico-Key pisuar in kontainer 1 (a), Jets vacuumator 10 NT AC in kontainer 2 (b), Električni vir energije za delovanje pilotnega sistema (c), sistem za zbiranje sive vode pilotnega obrata za ločevanje črne vode (d), zračno filtrirni sistem z rezervoarjem črne vode (e, f) (foto: Žitnik M., 2015)	19
Slika 6: Surovine za hidrotermalno karbonizacijo (Ramke in sod., 2009)	19
Slika 7: Reaktor za hidrotermalno karbonizacijo (foto: Kemijski inštitut, 2016)	20
Slika 8: pH meter in ostali pripomočki za merjenje pH	23
Slika 9: Naprava za merjenje elektroprevodnosti konduktimeter ISKRA MA 5966	23
Slika 10: Določanje suhe snovi v vzorcih hidro-ogljja	26
Slika 11: Določanje suhe snovi v tekočih frakcijah	27
Slika 12: Izvedba kalilnega testa	27
Slika 13: Potek temperature in tlaka pri izvedbi hidrotermalne karbonizacije različnih surovin	29
Slika 14: Relativni deleži produktov hidrotermalne karbonizacije	30
Slika 15: Izgled vhodne surovine (S) in produktov HTC (hidro-ogljje) pridobljenih iz mešanice slame in deionizirane vode pri temperaturi HTC 180 °C in 250 °C	31
Slika 16: Izgled vhodne surovine (SČV) in produktov HTC (hidro-ogljje in tekoča frakcija) pridobljenih iz mešanice slame in črne vode pri temperaturi HTC 180 °C in 250 °C	32
Slika 17: Izgled vhodne surovine črne vode (ČV) in produktov HTC (hidro-ogljje in tekoča frakcija) pridobljenih iz črne vode pri temperaturi HTC 180 °C in 250 °C pred in po sušenju	33
Slika 18: Kalilni indeks za čvrsto frakcijo in tekočo frakcijo (5-krat razredčeni vzorci)	35
Slika 19: Linearna regresija odvisnosti kalilnega indeksa od pH in elektroprevodnosti (EC) za pridobljeno hidro-ogljje (a,b) in tekočo frakcijo (c,d)	36

KAZALO PRILOG

PRILOGA A: Izračun kalilnega indeksa za čvrsto frakcijo

PRILOGA B: Izračun kalilnega indeksa za tekočo frakcijo

PRILOGA C: Kalilni indeks (%) za čvrsto in tekočo frakcijo

PRILOGA D: Kakovostni razredi komposta ali digestata po Uredbi o predelavi biološko razgradljivih odpadkov in uporabi komposta ali digestata (2015)

PRILOGA E: Mejne vrednosti parametrov vode za namakanje rastlin (2005)

PRILOGA F: Shema sistema za ločevanje odpadne vode pri podjetju KOTO d.o.o.
Kontainer 1 in kontainer 2 pilotnega sistema za ločevanje črne vode.
Kontainer 2 zbiralnik odpadnih voda (Razvoj..., 2015)

KAZALO KRATIC IN OKRAJŠAV

HTC	Hidrotermalna karbonizacija
KPK	Kemijska potreba po kisiku
TOC	Total organic carbon = skupni organski ogljik
C _{org}	organski ogljik
C _{karb}	karbonatni ogljik
KI	Kalilni indeks
DOC	Topni organski ogljik
DON	Topni organski dušik
EC	Elektroprevodnost
ppm	del na milijon 'part per million' (npr. mg/L ali mg/kg)
ppb	del na biljon 'parts per billion' (npr. µg/L)
TNb	skupni topni dušik
C _{tot}	skupni ogljik
N _{tot}	skupni dušik

1 UVOD

Slabe sanitarne razmere so postale globalni problem še posebej v državah v razvoju z visoko stopnjo rasti prebivalstva. Vsako leto naj bi nastalo med 0,6 - 1 milijardo ton človeških fekalij (iztrebkov + vode za splakovanje). V državah v razvoju 90 % komunalne odpadne vode odvajajo nenadzorovano, kar lahko predstavlja nevarnost za zdravje ljudi. Na svetu vsako leto fekalna kontaminacija vodnih virov povzroči skoraj 4 milijarde primerov diareje, kar ima za posledico smrt približno 2,2 milijona otrok mlajših od pet let (Danso-Boateng in sod., 2013). Svetovno prebivalstvo naj bi se do leta 2050 povečalo za približno 35 %, zato se bo povečala količina odpadnih voda in morebitni negativni vpliv na vodne vire, na drugi strani pa naj bi se zaradi večjih potreb po hrani, povečala tudi kmetijska proizvodnja in potrebe po mineralnih gnojilih (Spångberg in sod., 2014).

Uporaba neobdelane črne vode neposredno za uporabo v kmetijstvu kot pomembno organsko gnojilo, za namakanje in kot tekoče gnojilo oziroma hranilna raztopina za kmetijska zemljišča je omejena zaradi možnega onesnaževanja tal in vegetacije ter negativnih vplivov za živali in človeka (Cazorla-Amoros in sod., 2013). Zaradi pomanjkanja organskih surovin in škodljivih učinkov kemičnih gnojil v kmetijstvu se uporaba človeškega urina kot tekočega gnojila, ki ga telo izloči preko ledvic s filtracijo, vedno bolj povečuje oziroma narašča v nekaterih državah kot primer dobre kmetijske prakse. Posameznik proizvede 1-1,5 L urina na dan, odrasla oseba v povprečju proizvede 500 L urina letno, otroci pa približno polovico manj (Karak in Bhattacharyya, 2011). Za blažitev slabih sanitarnih razmer je eden ključnih pristopov raziskovanje novih, trajnostnih in cenovno dostopnih tehnologij, ki delujejo po principu ločevanja odpadnih voda na viru nastanka ter ločeni obdelavi vsake od komponent z namenom bolj učinkovitega čiščenja, možnosti ponovne uporabe vode in zajema hranil za potrebe kmetijstva. Tako vodo na viru nastanka ločujemo na črno vodo, rumeno vodo in sivo vodo in jih obdelujemo z različnimi tehnologijami oz. biološkimi, kemičnimi in fizikalnimi postopki (Oarga-Mulec in sod., 2016). Te tehnologije morajo biti sposobne dobro obdelati vhodne surovine brez zdravstvenih in okoljskih škod ter morajo biti konkurenčne z obstoječimi ustreznimi tehnologijami in postopki (Afolabi in sod., 2014).

Eden od možnih načinov obdelave človeških odpadkov, natančneje črne vode, je hidrotermalna karbonizacija (HTC), ki je termokemični proces. HTC je učinkovita za pretvorbo biomase z višjo vsebnostjo vlage v trdno ogljično snov (hidro-ogljje), tekoče in plinaste produkte. Postopek poteka pod pritiskom in brez kisika v reaktorju pri zmerni temperaturi od 180 do 250 °C. Biokemične metode pretvorbe/predelave, kot so anaerobne in aerobne digestije, zahtevajo dolg zadrževalni čas, druge termokemične pretvorbe, kot so suha (hitra) piroliza, uplinjanje in sežiganje, zahtevajo sušenje substrata kar pomeni porabo energije. HTC za razliko od termokemičnih postopkov ne zahteva sušenja, in ne dolgega zadrževalnega časa, ki je pogoj za biokemične postopke. Je hiter postopek, ki traja od 1 do 12 h in temperatura nad 65 °C tega procesa omogoča uničenje patogenov in ustvarja zanemarljivo malo ali nič emisij toplogrednih plinov. Hidro-ogljje, produkt HTC, ima vodik/ogljik (H/C) in kisik/ogljik (O/C) razmerje, kakor tudi energijska vrednost podobno premogu, tako da se lahko uporablja kot gorivo (Danso-Boateng in sod., 2013). HTC človeških fekalnih odpadkov bi lahko zato ustvarila zelo uporabne končne produkte. Ta produkta sta predvsem hidro-ogljje z visoko energijsko vrednostjo, ki se lahko uporablja kot gorivo, ali pa služi za izboljšanje tal ter tekoča snov bogata z amoniakom, ki lahko služi kot koncentrat za gnojilo (Afolabi in sod., 2014).

1.1 VZROK ZA RAZISKAVO

Trenutne metode na področju čiščenja komunalnih odpadnih vod so čiščenje mešanice odpadnih vode iz stranišč, kuhinj, kopalnic na skupnih komunalnih čistilnih napravah (ČN). Delno očiščene vode so izpuščene v vodna telesa brez možnosti ponovne uporabe. Na klasičnih ČN dušik in fosfor povzročata onesnaževanje vodnih teles in nepovratno odlaganje fosforja v sedimentnih stoječih voda. Z naraščajočo urbanizacijo naraščajo pritiski na oskrbo s pitno vodo in pridelavo hrane, kar vodi v razvoj različnih tehnologij za ločevanje komunalnih odpadnih voda na črno, sivo in rumeno vodo za potrebe ponovne uporabe vode ter pridobivanje novih virov gnojil za pridelavo hrane (Oarga in sod., 2016). Črna voda je odpadna toaletna voda iz blata, urina, toaletnega papirja in splaknjene vode (Spångberg in sod., 2014). Siva voda je odpadna voda iz kopalnic (kopalne kadi, prhe, pralni stroji) in kuhinj (pomivalni stroji, kuhinjska korita), ki ne vključuje odpadne vode iz stranišč (Pidou in sod, 2008). Rumena voda je odpadna voda (urin) iz separacijskih stranišč za urin in pisoarjev brez vode (Fröhlich in sod., 2005). Sistem za ločeno čiščenje odpadnih voda iz sanitarij, v katerem se očiščena siva voda (voda iz umivalnikov) ponovno uporabi za splakovanje stranišč, črna voda (feces+urin) pa se uporabi kot gnojilo v kmetijstvu, zmanjša porabo dragocene pitne vode za splakovanje stranišč, omogoča ponovno uporabo vode, vračanje hranil v tla in zmanjša onesnaževanje vodnih teles (Griessler Bulc in sod., 2011).

Magistrska naloga je del projekta Agencije za raziskovalno dejavnost J2-5462 (Razvoj novih tehnologij za ločevanje in čiščenje črne ter sive vode), v okviru katerega smo zasnovali sistem zbiranja črne vode s pomočjo varčnega vakuumskega stranišča, ki porabi cca. 0,8 litra vode na splakovanje. Kot novo možnost za obdelavo črne vode namesto kompostiranja, smo identificirali postopek toplotne obdelave v odsotnosti kisika - hidrotermalno karbonizacijo (HTC). Za postopek HTC, ločevanje črne vode na trdni in tekoči del ni potrebno. Tako se izognemo uporabi (bio)filtra. V postopku HTC iz organske snovi nastane hidro-ogljje, ki vsebuje večino ogljika, ki je v izvorni črni vodi. Torej gre za postopek vezave ogljika in zmanjšanja toplogrednega izpusta CO₂. Nastane tudi tekoča faza, ki vsebuje del topnih hranil. HTC poteka pri temperaturah 180-300 °C, ob visokem pritisku (20 bar), kar omogoča sterilizacijo črne vode in s tem zmanjšanje nevarnosti za zdravje ljudi in živali. Po HTC obdelavi črne vode, se hidro-ogljje loči od tekoče faze s filtracijo.

1.2 NAMEN RAZISKAVE

Raziskati možnost HTC črne vode za njeno sterilizacijo, za vezavo ogljika na hidro-ogljje, s katerim fizikalno izboljšamo tla in vrnemo v tla hranila (fosfor, dušik). Cilj je zapiranje snovnih tokov, brez negativnega vpliva na agroekosistem, po načelu, da feces in urin nista neuporaben odpad, temveč dragocen vir snovi.

1.3 DELOVNE HIPOTEZE

Z magistrskim delom smo na podlagi pregledane literature in izvedbe poskusa hidrotermalne karbonizacije črne vode ter opravljenih analiz in testa kalitve in rasti z vodno krešo (*Lepidium sativum* L.) poskušali potrditi oziroma zavreči naslednje hipoteze:

- pri hidrotermalni karbonizaciji se v pridobljenem hidro-ogljju ohrani večina ogljika iz črne vode;

- produkti HTC so fitotoksični (ovirajo kalitev rastlin). V primerni razredčitvi fitotoksičnost izzveni;
- vsebnost dušika kot pomembnega hranila za rastline se v pridobljenem hidro-ogljju še poveča v primerjavi z izvorno črno vodo;
- višje temperature HTC zaradi povečane razgradnje organske snovi obdelanih surovin povečajo vsebnosti težkih kovin Pb, Cr, Cu, Zn in Mn v hidro-ogljju.

2 PROCESI NASTAJANJA BIO-UGLJA

Z ogljikom bogat material t.i. bio-ogljje nastaja na različne načine s termično predelavo rastlinskih delov ali drugih organskih snovi s pirolizo, uplinjanjem ali hidrotermalno karbonizacijo, kar prikazuje preglednica 1.

Preglednica 1: Primerjava različnih načinov pridobivanja bio-ogljja (Kambo in Dutta, 2015)

Proces	Reakcijski pogoji (temperatura [°C]; zadrževalni čas pare)	Produkt (masni %)		
		Trdni (ogljje)	Tekoči	Plinasti
Piroliza (počasna)	~ 400; h-teden	35	30	35
Piroliza (srednja)	~ 500; ~ 10-20 s	20	50	30
Piroliza (hitra)	~ 500; ~1 s	12	75	13
Uplinjanje	~ 800; ~10-20 s	10	5	85
Hidrotermalna karbonizacija (HTC)	~180-250; brez zadrževalnega časa pare, ~1-12 h	50-80	5-20	2-5

Uplinjanje je delna oksidacija biomase pri visoki temperaturi med 800 in 1000 °C ob prisotnosti oksidacijskega sredstva (uplinjevalnega sredstva) kot so: zrak, para, kisik ali obogateni zrak. Za ta proces je značilen tudi zelo kratek zadrževalni čas od 10 do 20 sekund. Gre za proces pretvorbe surovin v gorljivi plin, ki se imenuje sintezni plin ali sintetični plin, kateri je sestavljen iz ogljikovega monoksida (CO), vodika (H₂) in metana (CH₄) v sledovih (Kambo in Dutta, 2015). Večinski produkt tega procesa je plin oz. produkt v plinasti fazi. Proizvedejo se zelo majhne količine tekočine in trdne snovi (ogljja). Pri tem procesu nastane 85 % plinastega produkta, 5 % tekočega in 10 % trdnega produkta (Marchetti in sod. 2012).

Piroliza (pyro= " ogenj" in liza "ločevanje" pomensko razpad) je termokemični razkroj organskega materiala, ki poteka ob uporabi toplote pri temperaturi med 450 °C in 850 °C ob popolni odsotnosti oksidacijskega sredstva. Produkti tega procesa so plinasti, v splošnem sestavljeni iz CO₂, CO, H₂ in CH₄, tekoči, ki se imenujejo pirolizno olje ali bio-olje (temno rjava tekočina) in trdni, ki se imenujejo oglje ali bio-ogljje. To so trdni ostanki, bogati z ogljikom (Kambo in Dutta, 2015). Ločimo več vrst pirolize: počasna piroliza, hitra piroliza in bliskovita piroliza, ki se med seboj ločijo po temperaturi in reakcijskem (zadrževalnem) času. Za počasno pirolizo je značilno, da poteka pri nizki temperaturi okoli 400 °C in pri dolgem reakcijskem času (nekaj ur ali dni), medtem ko je za hitro (nad 500 °C) in bliskovito pirolizo (nad 700 °C) značilna višja temperatura in kratek reakcijski čas oz. zadrževalni čas (običajno) manj kot dve sekundi. Pri počasni pirolizi nastane 35 % plinastega produkta, 30 % tekočine in 35 % trdnega produkta. Za hitro in bliskovito pirolizo pa je značilno, da nastane okoli 13 % plinastega produkta, 75 % tekočine in 12 % trdnega produkta (Marchetti in sod. 2012).

3 HIDROTERMALNA KARBONIZACIJA

Hidrotermalna karbonizacija (HTC) je bila prvič omenjena leta 1913 in sicer kot proces pridobivanja produkta podobnega premogu. (Zhang in sod., 2014). Je termokemični proces, ki omogoča pretvorbo organskega materiala v karboniziran ostanek z visoko vsebnostjo ogljika, ki se imenuje hidro-ogljje. Ta proces poteka v tlačni (reaktorski) posodi pri relativno visoki temperaturi od 180 do 250 °C in pritisku približno 20 do 35 barov ob prisotnosti vode pod nasičenim tlakom približno 4 do 12 h, v odsotnosti zraka (Kambo in Dutta, 2015). Končni produkti so plinasti (2-5 %), tekoči (5-20 %) in trdni (50-80 %). Njihovo razmerje je odvisno od lastnosti vhodnega substrata in od procesnih razmer (temperature in zadrževalnega časa). Gre za eksotermni proces, kar pomeni da se energija med procesom sprošča (Marchetti in sod. 2012). Za hidrotermalno karbonizacijo se lahko uporabljajo surovine z visoko vsebnostjo vlage, kot so komunalni biološki odpadki, mokri kmetijski ostanki in fekalna/odpadna blata ter človeški fekalni odpadki (Robbiani, 2013). Hidrotermalna karbonizacija kaže velik potencial za proizvodnjo hidro-ogljja iz blata, predvsem zaradi omogočanja popolne sterilizacije pridobljenega hidro-ogljja (Zhang in sod., 2014).

3.1 RAZLIKA HIDROTERMALNE KARBONIZACIJE OD PIROLIZE

Pri pirolizi gre za segrevanje surovine na 450-600 °C včasih tudi do 1200 °C ob odsotnosti kisika. HTC pa je katalitska pretvorba, ki poteka pri povišani temperaturi v območju od 180 °C do 250 °C, kjer se samodejno ustvari tlak v zaprtem sistemu. V primerjavi z bio-ogljji, ki nastanejo pri pirolizi s pH vrednostjo okrog 7-9, imajo produkti hidro-ogljja, ki nastane s HTC nizek pH: med pH 3 in pH 5 (Busch in sod., 2013). Hidro-ogljje ima manj aromatskih spojin kot bio-ogljje in manjšo biološko stabilnost. HTC omogoča večji donos zoglenelosti kot tudi višjo skupno energetska učinkovitost za mokre surovine ter produkt - hidro-ogljje. Predvsem pomembna lastnost, ki HTC ločuje od pirolize je ta, da omogoča uporabo mokrih organskih odpadkov kot je pregnito blato, medtem ko piroliza zahteva suhe surovine. Produkti HTC imajo navadno nižjo stopnjo karbonizacije kot pirolizirano ogljje, vendar z daljšanjem časa HTC hidro-ogljje doseže podobno stopnjo karbonizacije, kot jo ima pirolizirano ogljje (Becker in sod., 2013). Poleg omenjenega ima hidro-ogljje tudi večjo vsebnost vodika, več vodotopnih organskih spojin, hitrejšo razgradnjo in večjo zmogljivost za odstranjevanje oziroma vezavo in stabilizacijo težkih kovin (Zhang in sod., 2014).

Hidro-ogljje in bio-ogljje (iz pirolize) se razlikujeta v fizikalno-kemijskih lastnostih zaradi drugačnih proizvodnih procesov. Bio-ogljje ima veliko notranjo površino z nizkim molarnim O/C in H/C razmerjem, ki prispeva k stabilnosti v tleh. Hidro-ogljje ima, z relativno majhnimi notranjimi površinami, višje O/C in H/C razmerje. Kemijska sestava in fizična struktura hidro-ogljja vplivata na manjšo odpornost proti mikrobni razgradnji v primerjavi s bio-ogljjem (Bargmann in sod., 2014). Hidro-ogljje nima zelo velikih notranjih površin, v primerjavi z bio-ogljjem, saj je hidro-ogljje proizvedeno pri nižjih temperaturah. Tipična velikost površine pri hidro-ogljju znaša od 3-30 m²/g, medtem ko so pri bio-ogljju lahko površine velike od 100 do 800 m²/g, kar je odvisno od temperature pri pirolizi, proizvodnega procesa in surovine (Titirici, 2013). Med pirolizo lahko bio-ogljje izgubi nekaj začetnih hranil iz surovin, kot npr. izguba dušika (N) preko izhlapevanja NO_x ali pa hranila niso več dostopna, oz. niso na voljo rastlinam zaradi tvorbe aromatične stabilne strukture. V nasprotju s tem pa hidro-ogljje, ki je proizvedeno pri nižji temperaturi, obdrži več rastlinam razpoložljivih oziroma dostopnih hranil iz prvotnih surovin (Titirici, 2013).

3.2 POGOJI ZA HTC

Za hidrotermalno karbonizacijo so pomembni pogoji temperatura, pH, tlak in zadrževalni čas.

3.2.1 Temperatura

Dovolj visoka temperatura je eden od najpomembnejših pogojev za hidrotermalno karbonizacijo in eden pomembnih parametrov, ki vpliva na lastnosti nastalih produktov. V biomasi prisotne spojine se lahko hidrolizirajo pri različnih temperaturah. Hemiceluloza se skoraj popolnoma hidrolizira pri temperaturi okoli 180 °C, osnovni deli lignina pri približno okoli 200 °C, celuloza pa se ne hidrolizira pod temperaturo 220 °C (Funke in Ziegler, 2010). Na intenzivnost reakcije hidrotermalne karbonizacije vplivata temperatura in zadrževalni čas. Višje temperature in daljši zadrževalni čas povečata intenzivnost reakcije. Intenzivnost reakcije pa vpliva na vsebnost ogljika v nastalem hidro-ogljju. Večja kot je intenzivnost reakcije, večja je vsebnost ogljika v nastalem hidro-ogljju (Robbiani, 2013; Funke in Ziegler, 2010).

3.2.2 Zadrževalni čas

Hidrotermalna karbonizacija je sorazmerno počasen proces pretvorbe biomase v nastalo hidro-ogljje, saj se zadrževalni časi gibljejo od nekaj ur (1 do 72 ur) do nekaj dni. Daljši zadrževalni čas običajno poveča intenzivnost reakcije (Funke in Ziegler, 2010).

3.2.3 Tlak

Z naraščanjem temperature ali dodajanjem tekočine tlak v reaktorju naraste izotropno (Becker in sod., 2013). Tlak mora biti takšen, da voda ostane v tekočem stanju. V zaprtem prostoru tlak naraste, če se temperatura dvigne nad 100 °C. Nastali parni tlak je nasičen parni tlak vode, kar ima za posledico nadaljnje izparevanje vode do kondenzacije enake količine vodne pare. Kot primer lahko navedemo, da se pri temperaturi od 180-220 °C tlak vodne pare (nasičen parni tlak) giblje med 9 in 22 barov (Robbiani, 2013).

3.2.4 pH

Znižanje pH vrednosti med procesom hidrotermalne karbonizacije je posledica preoblikovanja različnih organskih kislin v očetno, mravljinčno, mlečno kislino in aminokislino. Visoka pH vrednost običajno vpliva na višje H/C razmerje. Prenizek pH ima lahko zaviralni učinek na reakcije, ki potečejo med procesom hidrotermalne karbonizacije (Robbiani, 2013; Funke in Ziegler, 2010).

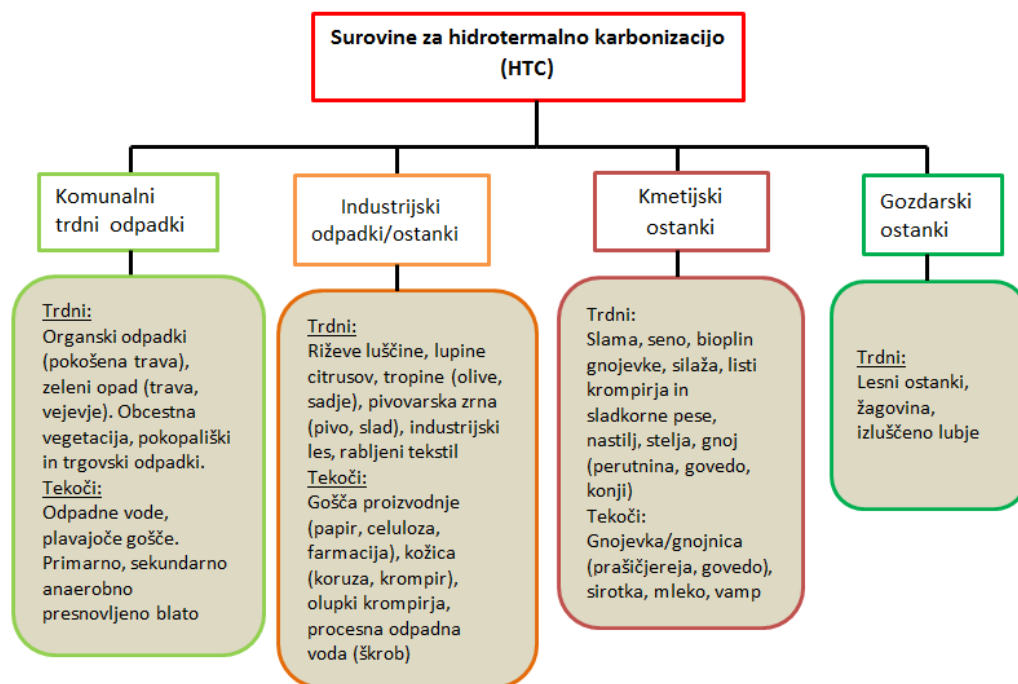
3.2.5 Masna obremenitev trdne snovi

Masna obremenitev je razmerje med biomaso in vodo. Velika masna obremenitev ima lahko za posledico krajši zadrževalni čas, kjer pride do povečanja koncentracije monomer, kar omogoča, da se polimerizacija začne prej. Za povečanje količine oz. produkcijo hidro-ogljja je pomembno, da je masna obremenitev trdne snovi čim večja, oziroma, da je prisotne čim več trdne snovi (Robbiani, 2013). V študiji, ki so jo izvedli Danso-Boateng in sodelavci (2013), je imela vsebnost vlage pomemben vpliv na proizvodnjo hidro-ogljja in

na čas karbonizacije. Največje spremembe reakcije je bilo opaziti v prvih 50 minutah. Reakcije je bila hitrejša pri višji vsebnosti vlage. Hidro-ogljja, proizvedena iz surovin s 75 % vsebnostjo vlage, so temnejše barve, ker so bolj karbonizirana. Rezultati so tudi pokazali, da se je iz surovine, ki je imela nižjo začetno vsebnost vlage (več trdne snovi) proizvedlo več karboniziranega hidro-ogljja, medtem ko se je iz surovine z višjo začetno vsebnostjo vlage (manjšo vsebnostjo trdnih delcev/snovi) proizvedlo manj hidro-ogljja. Hidro-ogljje iz surovine z večjo vsebnostjo trdne snovi je bilo bolj karbonizirano z manj sivine in je imelo večjo energijsko vrednost (Danso-Boateng in sod., 2013).

3.3 SUROVINE ZA HIDROTERMALNO KARBONIZACIJO

Hidrotermalna karbonizacija je primerna za karbonizacijo mokre biomase (gnoj, pregnito blato, blato čistilnih naprav). Najpogostejše uporabljene surovine za hidrotermalno karbonizacijo so blato iz čistilnih naprav, živalski gnoj, trdni komunalni odpadki, ostanki iz kmetijstva in alge. Hidrotermalno karbonizacijo so izvedli tudi že z uporabo plastike in nesortiranih trdnih komunalnih odpadkov. Običajno se za hidrotermalno karbonizacijo uporabljajo surovine, ki vsebujejo od 75 do 90 % vode (Robbiani, 2013).

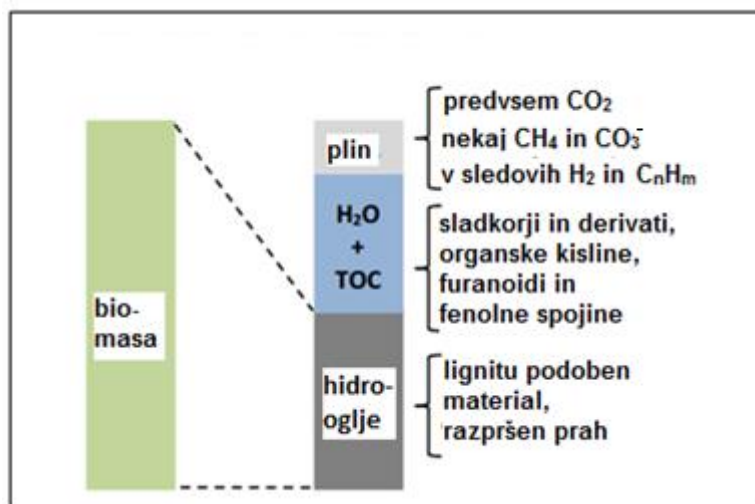


Slika 1: Surovine za hidrotermalno karbonizacijo (Ramke in sod., 2009)

3.4 PRODUKTI HIDROTERMALNE KARBONIZACIJE

V procesu HTC se biomasa v vodni suspenziji (po seriji reakcij pod tlakom v reaktorju) proizvajajo trdne (ogljje) ali tekoče snovi (voda in vodotopne organske spojine) ter plini (predvsem CO₂). (Danso-Boateng in sod., 2012). Trdni produkt se imenuje hidro-ogljje, ki je zgozneli in po sestavi podoben rjavemu premogu, vendar z izboljšano energetsko vsebnost. Hidro-ogljje vsebuje tudi večje količine ogljika in ima boljše sorpcijske lastnosti v primerjavi s izhodiščnimi surovinami. Preostala tekoča faza, ki nastane s postopkom HTC se imenuje filtrat (Vozhdayev G.V., 2014). V kakšnem agregatnem stanju bodo nastali produkti hidrotermalne karbonizacije in njihova količina, je v veliki meri odvisno

od vrste surovine in od procesnih pogojev (temperature in tlaka) (Child, 2014). Skozi celoten proces visoki tlaki zagotavljajo, da voda ostane v tekočem stanju. Pri temperaturah do 200 °C in tlakih do 2 MPa nastane malo plina in večina nastalih produktov je trdne snovi. Pri temperaturah do 400 °C nastajajo bolj ogljikovodične tekočine in plini. Če pa so pogoji temperatura ali tlak v superkritičnem območju za vodo, so nato nastali produkti v plinastem agregatnem stanju (Danso-Boateng in sod., 2012).



Slika 2: Produkti hidrotermalne karbonizacije biomase, ločeni glede na agregatno stanje (Jermakka in sod., 2013)

3.4.1 Trdni produkt

Trdni produkt hidrotermalne karbonizacije ima zaradi odstranitve hidroksilnih in karboksilnih skupin nižjo hidrofilnost od začetnega materiala (Funke in Ziegler, 2010). Pridobljeno hidro-ogljje se navadno od tekoče frakcije loči s filtracijo (Robbiani, 2013). Nastali trdni produkti HTC iz surovin stranišnega sistema, so varni za uporabo in so po občutku in vonju podobne mleti kavi. Uporabljajo se lahko kot gorivo za ogrevanje in kuhanje, kot izboljševalci tal ali za vezavo ogljika (Danso-Boateng in sod., 2012).

3.4.2 Tekoči produkt

Tekoča frakcija, ki nastane pri HTC vsebuje veliko topnih anorganskih in organskih spojin kot tudi razpršene delce 'premoga'. Med organskimi spojinami prevladujejo predvsem saharidi in organske kisline, kot tudi aromatske spojine, aldehidi in alkeni, furanske in fenolne spojine ter hidroksimetilfurfural. Tekoča frakcija lahko vsebuje tudi velike količine kalija, dušika predvsem v amonijski obliki, in fosforja. Visoke temperature uničijo patogene in organska onesnažila kot so farmacevtsko aktivne spojine, zaradi česar je tekoča frakcija biološko inertna (Jermakka in sod., 2013).

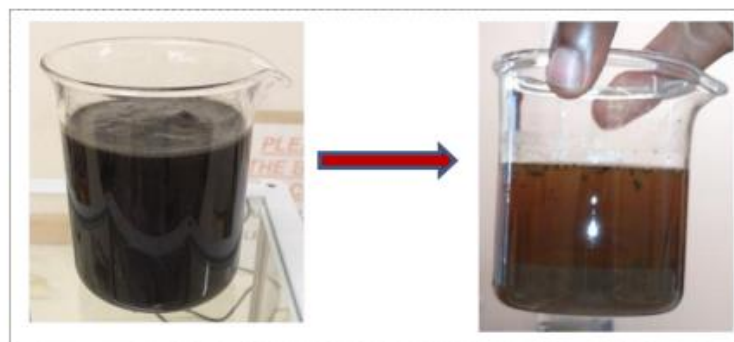
3.4.3 Plinasti produkt

Delež plina, ki nastane v procesu HTC je majhen. Sestava plina je odvisna od surovin. Predvsem gre za CO₂. Poleg CO₂, kot glavnega plinskega produkta, pa so v plinasti fazi prisotni v manjšem deležu tudi CO, CH₄, H₂ in tudi ogljikovodiki. Na splošno naj bi naraščajoča temperatura reakcije privedla do povečanega nastanka plinastega produkta. (Jermakka in sod., 2013; Funke in Ziegler, 2010).

4 HIDROTERMALNA KARBONIZACIJA ČLOVEŠKIH FEKALNIH ODPADKOV OZ. ČRNE VODE

HTC se je način pretvorbe človeških bioloških odpadkov v uporabne končne produkte. Postopek temelji na majhni porabi vode in temperaturi $<300\text{ }^{\circ}\text{C}$ za preoblikovanje bioloških odpadkov, ki so zaprti v tlačni posodi v material, kot je hidro-ogljje (Afolabi in sod., 2014).

Hidrotermalna karbonizacija je primerna za obdelavo človeškega blata, ki ima vsebnost vlage od 65-85 %, saj omogoča uporabo surove mokre biomase, za katero je značilna visoka vsebnost vlage in tako ni potrebno predhodno sušenje in z njim povezani stroški. Omogoča tudi pridobivanje steriliziranih končnih produktov, saj postopek HTC vključuje visoke temperature, ki učinkovito ubijejo patogene v fekalnih človeških organskih odpadkih. Pridobljeni produkti HTC, z dodano vrednostjo kot je hidro-ogljje, ima izjemen potencial tako v kmetijstvu kot v bioenergiji. Proces HTC je zelo prilagodljiv in se lahko razvije v mobilne procesne enote, katere se lahko uporabijo na licu mesta, kjer se zbirajo fekalni odpadki, kot so na primer sanitarne shranjevalne postaje, kar je tudi eden varnejših in zdravstveno bolj neoporečnih pristopov izpraznitve fekalnega blata še posebej v državah v razvoju (Afolabi in sod., 2014). Na sliki 3 je prikazano blato iz čistilnih naprav pred (levo) in po (desno) hidrotermalni karbonizaciji.



Slika 3: Blato iz čistilnih naprav pred (levo) in po (desno) hidrotermalni karbonizaciji (Afolabi in sod., 2014)

4.1 ČRNA VODA

Črna voda je voda, ki je definirana kot toaletni odpadek iz blata, urina, toaletnega papirja in splaknjene vode (Spångberg in sod., 2014). S straniščem, ki porabi 1 L vode za eno splakovanje, lahko družina teoretično proizvede od 6 do 9 m³ črne vode na leto (Jessen in sod., 2007). Črna voda vsebuje 90 % N, 74 % P, 79 % K in od 30 do 75 % organske snovi glede na gospodinjske odpadne vode (Jessen in sod., 2007). Za črno vodo je značilna prisotnost bakterij, ki so del mikroorganizmov človeškega telesa, ki niso patogeni. Patogeni organizmi so v telesu prisotni zlasti zaradi bolezni ali okužbe (Niwagaba, 2009).

4.1.1 Hranila in človeški iztrebki

V kmetijstvu in pri vrtnarski proizvodnji po vsem svetu, so v največji količini potrebni dušik (N) in fosfor (P) in kalij (K) (Heinonen-Tanski in Wijk-Sijbesma, 2005). N je esencialni element za sintezo beljakovin. Rastlinska suha snov običajno vsebuje od 1-5 %

N. Potreba rastlin po dušiku je največja v času hitre rasti listov in pri tvorbi proteinov v semenu. V zraku se nahaja 79 % N, vendar ga rastline ne morejo same uporabiti brez simbioze z bakterijami, npr. z agronomsko najbolj pomembnimi iz rodu *Rhizobium sp.*, ki živijo v sožitju s metuljnicami (Heinonen-Tanski in Wijk-Sijbesma, 2005). Fosfor je element, ki je pomemben za vegetativno rast. Je pomemben sestavni del DNA in RNA in pri encimskih reakcijah. (Reed in Shaw, 2003). Človeški iztrebki poleg N, P in K vsebujejo tudi pomembne mikroelemente, kot so bor (B), cink (Zn), baker (Cu), molibden (Mo), kalcij (Ca), silicij (Si) ki so potrebni za rast rastlin (Timmer in Visker, 1998).

Na dan se na osebo proizvede od 100 do 520 g (mokra teža) blata, medtem ko naj bi proizvodnja urina znašala od 1 do 1,5 L/dan. Blato (suha snov) vsebuje dušika od 4,8 do 7 %, fosforja (P_2O_5) od 3,0 do 5,4 % in kalija (K_2O) od 1,0 do 2,5 %. Urin (suha snov) pa vsebuje dušika od 15 do 19,2 %, fosforja (P_2O_5) od 2,5 do 5,0 % in kalija (K_2O) od 3,0 do 4,5 %. Na kemijsko sestavo blata in urina vplivajo prehrana, aktivnost, starost, spol (Preglednica 2)(Timmer in Visker, 1998).

Preglednica 2: Količina izločenih hranil z urinom, blatom in črno vodo (blato+urin) (Recycling human waste for food security, 2016)

Element	Urin (g/osebo/dan)	Blato (g/osebo/dan)	Urin in blato (g/osebo/dan)
Dušik	11,0	1,5	12,5
Fosfor	1,0	0,5	1,5
Kalij	2,5	1,0	3,5
Organski ogljik	6,6	21,4	30
Mokra teža	1200	70-140	1200-1400
Suha teža	60	35	95

Dušik, ki se nahaja v urinu, je v obliki amonija in je 85 do 100 % razpoložljiv v primerjavi z dušikom iz mineralnih gnojil. P v urinu je predvsem v obliki fosfatnih ionov. Rastlinam je na voljo enako, kot so topna fosforjeva gnojila. Hranila, ki se nahajajo v blatu, so nekoliko manj na razpolago rastlinam, ker so nekatera od njih vezana na počasi razgradljiv organski material. V blatu je okoli 50 % vodotopnega N, ki je takoj na razpolago rastlinam. Približno 20 % N v blatu je v obliki amonija, približno 17 % ga je v bakterijski biomas, medtem ko je preostali del sestavljen iz organskih dušikovih spojin, t.i. sečne kisline in encimov (Niwagaba, 2009). P v blatu je v veliki meri vezan na Ca (mono-kalcijev fosfat) in je tako primerljiv s tistim v kemičnih gnojilih kljub počasnejši topnosti (Spångberg in sod., 2014). Količina človeških iztrebkov ene osebe ustreza količini N, ki ga vsebuje 250 kg zrnja žit, kar predstavlja količino žita, ki naj bi jih ena oseba zaužila na leto (Preglednica 3) (Heinonen-Tanski in Wijk-Sijbesma, 2005).

Preglednica 3: Vsebnost hranil v urinu in blatu, ki ju človek izloči v enem letu ter vsebnost hranil v 250 kg zrnja žit (Kengne in sod., 2014)

Hranila (kg)	Urin ¹	Blato ²	Urin+blato	Hranila potrebna za 250 kg žit
Dušik	4,0	0,5	4,5	5,6
Fosfor	0,4	0,2	0,6	0,7
Kalij	0,9	0,3	1,2	1,2

¹500 L/osebo/leto

²50 L/osebo/leto

Sestava človeškega urina se razlikuje od osebe do osebe in od regije do regije, odvisno je od prehranjevalnih navad, količine popite vode, fizične aktivnosti, velikosti telesa in

okoljskih dejavnikov posamezne osebe. Urin vsebuje vsebuje nizko koncentracijo težkih kovin. Koncentracija težkih kovin v človeškem urinu je nižja kot pri hlevskem gnoju in ima manj kadmija (Cd) kot mineralna P-gnojila, zaradi česar spada med čista gnojila. Poleg tega človeški urin vsebuje elemente B, Cu, Zn, Mo, Fe, Co in Mn, kar še poveča njegovo hranilno vrednost za rastline. Čeprav človeški urin ni povsem steril, saj vsebuje različne enterične mikroorganizme v manjši meri, se lahko brez težav razkuži s skladiščenjem ali dodajanjem urina tlom (Karak in Bhattacharyya, 2011). V svežem urinu je N prisoten v obliki sečnine, ki je uporabna za rastline in je pogosto prisotna v kemičnih gnojilih. Urea oziroma sečnina se enostavno razgrajuje z mikroorganizmi na amonij, ki je uporaben za rastline. V rahlo alkalnem mediju oziroma raztopini lahko del amonija izhlapi kot amonijak, kar lahko opazimo v obliki neprijetnega vonja. Če pa je raztopina urina kislja, potem se amonijak ne bo tvoril. Urin lahko apliciramo v tla, tako da ga zlijemo v 1 do 4 cm globoko brazdo in nato zatem prekrijemo z zemljo. Da bi preprečili izgubo amonijaka, je priporočljivo, da uporabimo gnojilo tik pred namakanjem ali v dežju ali zvečer, ko je izhlapevanje majhno (Heinonen-Tanski in Wijk-Sijbesma, 2005).

N, ki se nahaja v urinu ima enako kmetijsko vrednost kot v mineralnih gnojilih, prav tako so izgube N zaradi izhlapevanja majhne. Izkoristek P iz urina v prvem letu aplikacije na kmetijskem zemljišču je boljši od tistega v mineralnih gnojilih (Heinonen-Tanski in Wijk-Sijbesma, 2005). Urea in NPK (15:15:15; % N : % P₂O₅ : % K₂O) so industrijska gnojila. Letna količina rastlinskih hranil v iztrebkih ene družine (9 članov; podatki za Aguié provinco v Nigeriji) je približno enaka količini ene 50 kg vreče sečnine (uree) in eni 25 kg vreči NPK (Preglednica 4, popravljeno po Richert in sod., 2010).

Preglednica 4: Letna količina hranil v izločkih v primerjavi z mineralnimi gnojili (Richert in sod., 2010)

Hranilo	Izločki (kg/osebo)	Izločki (kg/družino)	Urea (50 kg) + NPK 15:15:15 (25 kg)
N	2,80	25,0	27,0
P	0,45	4,0	3,8
K	1,30	11,7	3,8

S količino človeških iztrebkov, ki jih na leto proizvedemo v Sloveniji, bi lahko zmanjšali količino uvoženih mineralnih gnojil za N 20,4 %, za P 22,5 % in za K 28,1 % (Preglednica 5).

Preglednica 5: Količina uvoženih rastlinskih hranil z mineralnimi gnojili v primerjavi s količino v človeških izločkih v Sloveniji

	N (t/leto)	P (t/leto)	K (t/leto)
Uvožena mineralna gnojila	28319	4120	9532
Človeški izločki	5780	929	2683
Razmerje izločki/gnojila	0,20	0,23	0,28

*podatek o številu prebivalcev Slovenije (2.064.188) na dan 1. januar 2016 potreben za izračun (SURs, 2016)

* letna količina hranil v izločkih potrebna za izračun dobljena iz preglednice 4

* količina porabljenih industrijskih hranil v Sloveniji za leto 2015 (SURs, 2016)

4.1.2 Težke kovine v človeških iztrebkih

V človeških iztrebkih so koncentracije težkih kovin relativno nizke. V primerjavi z blatom je vsebnost težkih kovin v urinu veliko manjša, v primerjavi z živinskim gnojem pa so koncentracije težkih kovin v humanem blatu vsaj 10-krat manjše (Spångberg in sod., 2014). Skupna koncentracija težkih kovin, ki so prisotne v blatu, se lahko razlikuje od

koncentracije tistih kovin, ki so biološko dostopne, saj lahko organske snovi v blatu vežejo kovine v obliki, ki ni biološko dosegljiva. Humano blato se tako lahko zaradi tega učinka uporablja kot sredstvo za odstranjevanje oziroma remediacijo kovin na onesnaženih območjih (Kengne in sod., 2014). Blato prispeva od 52 do 84 % vseh težkih kovin, ki se nahajajo v vakumsko zbrani črni vodi (Tervahauta in sod., 2014).

4.1.3 Uporaba človeških iztrebkov (blata+urina) v kmetijstvu

Povečane zahteve za kmetijske proizvode, zmanjšanje rodovitnosti tal, dvig cene mineralnih gnojil in vse večja revščina: vse to so razlogi za večjo uporabo človeških iztrebkov kot gnojila v kmetijstvu (Timmer in Visker, 1998). V kmetijstvu je uporaba človeških iztrebkov koristna, saj spodbujajo tvorbo humusa, ki je bistven za optimalno strukturo tal in zadrževanje vode. Vsebujejo tudi elemente v sledovih, ki pomagajo zaščititi rastline pred paraziti in boleznimi, spodbujajo razvoj majhnih organizmov-mikrobov, kateri pretvarjajo minerale v rastlinam dostopno obliko. Iztrebki tudi izboljšajo strukturo tal, kar omogoča lažje gnojenje in zaščito pred erozijo (Reed in Shaw, 2003). Poleg tega, da človeški iztrebki tla oskrbujejo z N, P in K, jih oskrbujejo tudi z mikrohranili, kot so B, Zn, Cu, Mo, Ca, Si (Timmer in Visker, 1998). V človeških iztrebkih so prisotni tudi patogeni mikroorganizmi, med slednje spadajo virusi, bakterije, praživali in črevesne gliste, predvsem so pogosti v državah v razvoju in odvisni od epidemičnih bolezni v družbi (Timmer in Visker, 1998). Preživetje patogenega organizma, ki je prisoten v človeških iztrebkih, katere apliciramo na kmetijska zemljišča, je odvisno od vrste patogenega organizma, vrste posevka in od načina uporabe človeških iztrebkov. Posevki in kasneje pridelki so lahko zaščiteni pred patogenim organizmom z namakanjem po aplikaciji človeških iztrebkov, z uporabo človeških iztrebkov pred samo setvijo posevkov in tako, da človeških iztrebkov ne apliciramo v času pred žetvijo posevkov. Vendar pa naštetni načini zaščite posevkov niso dovolj učinkoviti oziroma ne zadoščajo v primeru, ko uporabimo surove človeške iztrebke, ki so bogati s patogenimi organizmi (Timmer in Visker, 1998).

Za uporabo človeškega urina, ki se lahko uporablja za kmetijsko proizvodnjo, je potrebno upoštevati dejstva, da lahko prekomerna uporaba človeškega urina in tudi blata poveča slanost in visoko elektroprevodnost obdelanih tal. Človeški urin je običajno brez patogenov, če le-tega izloči zdrava oseba. Urina nikoli ne nanašamo neposredno na dele rastlin, ki so namenjeni za uživanje in v času enega meseca pred spravilom, ker lahko pride do kontaminacij patogenimi organizmi. Nanos urina ob nepravem času ali neenakomerno na kmetijsko zemljišče lahko povzroči velik izpad pridelkov (Funke, 2015). Ostanki farmacevtskih učinkovin se lahko izločajo skozi človeški urin, zato je uporaba urina povezana s tveganjem za prenos le-teh na kmetijska zemljišča. Vendar pa imamo premalo podatkov o njihovem kopičenju v tleh, prenosu v podzemno vodo in njihovem privzem v rastline.

Za varno uporabo človeških iztrebkov je pomembno, da se človeški iztrebki pred uporabo obdelajo tako, da se morebitni patogeni popolnoma uničijo ali da se njihovo število močno zmanjša tako, da ni več nevarnosti za ljudi, živali in rastline. Eden izmed načinov je termofilno kompostiranje, ki omogoča inaktivacijo patogenih organizmov, kjer se organska snov v iztrebkih med kompostiranjem stabilizira. Urina pred uporabo v kmetijstvu ponavadi ni potrebno dodatno obdelati, saj je ta običajno sterilna (Timmer in Visker, 1998). Preizkušanje urina v obliki tekočega gnojila v Zimbabveju je pokazala močno povečan donos različne zelenjave in koruze, ki so jih gojili na peščenih tleh, kjer so urin redčili z vodo v razmerju 1:3 (urin:voda) (Karak in Bhattacharyya, 2011). Rastlinski poskusi z urinom so bili izvedeni za različne zelenjave v Zimbabveju. Rastline so gojili v

10-litrskih posodah in gnojili z 0,5 L mešanice vode in urina v razmerju 3:1 trikrat na teden. Za kontrolo so uporabili negnojene rastline (Preglednica 6, Richert in sod., 2010) (Slika 4).

Preglednica 6: Primerjava povprečnega pridelka (g sveže mase) različnih vrst zelenjadnic glede na gnojeno in negnojeno z urinom ter razmerje (Richert in sod., 2010)

Rastlina, rastno obdobje, št. ponovitev	Negnojene rastline (g)	Gnojeno, 3:1 voda/urin, nanos 3x na teden (g)	Relativni pridelek gnojeno proti negnojeno
Solata, 30 dni (n=3)	230	500	2,2
Solata, 33 dni (n=3)	120	345	2,9
Špinača, 30 dni (n=3)	52	350	6,7
Paradižnik, 4 mesece (n=9)	1680	6084	3,6



Slika 4: Primerjava rasti špinače tretirane z urinom v razmerju z vodo (3:1) in brez tretiranja v poskusu v Zimbabveju (Richert in sod., 2010)

5 HIDRO-UGLJE PRIDOB�JENO S HIDROTERMALNO KARBONIZACIJO

5.1 UPORABA HIDRO-UGLJA

Hidro-ogljje, nastalo z HTC se lahko uporablja za različne namene, kot so: trdo gorivo z visoko energijsko vrednostjo, kot absorbent za okoljske remediacije, ali očiščenje vode, saj lahko absorbira pesticide, organska onesnažila, težke kovine in kovinske ione in kot sredstvo za izboljševanje tal. Uporaba hidro-ogljja ugodno vplivala na spremembe v tleh. Povečanje dostopnosti in zadrževanja hranil v tleh, kar povečuje oskrbo rastlin s hranili ter zmanjšanje izgube hranil zaradi izpiranja, saj so hranila ujeta v fine pore hidro-ogljja. K povečanju sposobnosti zadrževanja hranil prispevajo karboksilne skupine na koncu aromatskega obroča hidro-ogljja, ki nastajajo pri počasni oksidaciji (Robbiani, 2013). Hidro-ogljje poveča sposobnost tal za zadrževanje vode zaradi svoje velike površine in porozne strukture. Omogoča dolgoročno sekvestracijo ogljika in s tem posledično zmanjšanje emisij toplogrednih plinov in vpliva na bolj produktiven pridelek (Robbiani, 2013; Jermakka in sod., 2013).

5.2 LASTNOSTI HIDRO-UGLJA

Hidro-ogljje je hidrofilno zaradi prisotnosti polarnih funkcionalnih skupin na površini delcev hidro-ogljja. Lastnosti surovine, temperatura in reakcijski čas lahko vplivajo na elementarno sestavo hidro-ogljja. Fizikalno-kemijske lastnosti so predvsem odvisne od fizikalno-kemijskih lastnosti surovin, ki jih uporabimo za proizvodnjo hidro-ogljja ter procesnih pogojev, predvsem temperature in časa. Hidro-ogljje je običajno sestavljeno iz aromatskega jedra, ki vsebuje karbonizirani polifuran. Ta je bogat s kisikom in ga obdajajo polarne funkcionalne skupine, kot so $-OH$, COO^- in $COOH$. Kemična sestava, vrsta in količina kemijskih vezi so v hidro-ogljju običajno podobna naravnemu premogu. Vsebnost ogljika se poveča, medtem ko so razmerja H/C in O/C razmerja v hidro-ogljju manjša v primerjavi z izhodnimi surovinami (Mohammed Salem Ali Salem, 2013). Elementarna sestava hidro-ogljja po HTC proizvedenega iz blata iz primarne kanalizacije je pokazala povečanje vsebnosti ogljika in zmanjšanje vsebnosti dušika in vodika zaradi karbonizacije. Po hidrotermalni karbonizaciji so se količine P, Ca, Mg, Cl in K v hidro-ogljju bistveno zmanjšale v primerjavi z izhodiščno surovino (Danso-Boateng in sod., 2014).

Hidrotermalna karbonizacija lahko zmanjša biorazpoložljivost težkih kovin v hidro-ogljju. Nizke temperature HTC ($190\text{ }^{\circ}C$) privedejo do kopičenja As v hidro-ogljju, vendar pa visoke temperature $260\text{ }^{\circ}C$ zmanjšajo koncentracijo As za več kot 24,5 %. Višje temperature HTC naj bi vodile v povečanje Pb, Cr, Cu, Zn in Mn. Med procesom HTC pride do raztapljanja težkih kovin, ki so nato razpoložljive za rastline kopičijo v hidro-ogljju po končanem procesu HTC (Zhang in sod., 2014). Po hidrotermalni karbonizaciji je pH vrednost nastalega hidro-ogljja precej kisla in ima hidro-ogljje lahko koristne učinke, zlasti v alkalnih oziroma bazičnih tleh, kjer so nekateri mikroelementi nemobilni zaradi visoke pH vrednosti (Titirici, 2013), pri nas morebiti na karbonatnem flišu in laporju v Vipavski dolini in na Koprskem.

5.3 HIDRO-UGLJE IN MIKROORGANIZMI

V tleh igrajo mikroorganizmi pomembno vlogo pri ohranjanju funkcij ekosistemov, kot so kroženje ogljika in N. Mikrobne združbe so tudi zelo občutljive na ekosistemske

spremembe v tleh; dodatek hidro-ogljja lahko bistveno spremeni ekosistem tal in tako spremeni naseljevanje oz. življenje mikroorganizmov (Toufiq Reza in sod., 2014). Dodajanje hidro-ogljja na tla ima koristne učinke na mikroorganizme v tleh, saj spodbuja rast, aktivnost in presnovno učinkovitost mikrobne biomase vključno z rastlinskimi simbionti (George in sod., 2012).

Pri vplivu hidro-ogljja na mikroorganizme in mikorizo je potrebno upoštevati dejavnike, kot so pH tal, fizikalno in kemijsko sestavo hidro-ogljja, vnos hranil (zlasti N in P), fitotoksične komponente (organske kisline, fenolne spojine in maščobe) ter sorpcijo in imobilizacijo hranil, saj preko teh dejavnikov hidro-ogljje posredno vpliva na mikroorganizme (George in sod., 2012). Hidro-ogljje v tleh pospešuje mikrobno aktivnost in omogoča hitrejšo mineralizacijo organske snovi in zagotavlja ugodno okolje za bivanje in razvoj mikrobnih kolonij, ki pomembno vplivajo na mikrobiološko aktivnost v tleh (Sohi in sod., 2009). Mnoge rastline za pridelavo so sposobne doseči sožitje z arbuskularno mikoriznimi glivami, katere jim pomagajo pri oskrbi z minerali in vodo ter zaščititi pred okužbami s koreninskimi patogeni. Mikoriza je tako naravni pospeševalec rasti številnih rastlin in zaviranje mikorize lahko pripomore k zmanjšanju rasti rastlin (Toufiq Reza in sod., 2014).

Bio-ogljje učinkuje predvsem na arbuskularno mikorizo (ki je v kmetijstvu zelo pomembna) tako da z izboljšanjem dostopnosti hranil v tleh prispeva k boljši interakciji med rastlinami in glivami, saj rastline lahko dajo glivam številne koristna hranila, ki jih potrebujejo za hrano (Warnock in sod., 2007). Arbuskularne mikorizne glive naseljujejo korenine gostiteljskih rastlin in od njih prejemajo oziroma črpajo ogljikove hidrate v zameno pa rastlinski gostitelji od njih dobijo mineralna hranila (predvsem fosfor) in obenem arbuskularne mikorizne glive izboljšajo hranilno razpoložljivost in absorpcijo vode (Mohammed Salem Ali Salem, 2013).

5.4 HIDRO-OGLJE IN ZADRŽEVANJE VODE

V peščenih tleh 10 % vsebnost hidro-ogljja povzroči, da se sposobnost zadrževanja vode podvoji. Pri hidro-ogljju, proizvedenem pri 180 °C in reakcijskem času 2 uri je sposobnost zadrževanja vode 0,4 g vode/g suhih tal, pri hidro-ogljju proizvedenem pri 250 °C in reakcijskem času 4 ur pa 0,3 g vode/g suhih tal (Röhrdanz in sod., 2016). Nizke temperature in kratek zadrževalni čas med procesom hidrotermalne karbonizacije povzročita višjo sposobnost zadrževanja vode, ko tako pridobljeno hidro-ogljje apliciramo v tla. Hidro-ogljje je bolj hidrofobno od vhodne surovine. Zaradi povečanja aromatskih struktur ima hidro-ogljje proizvedeno pri višji temperaturi in daljšem reakcijskem času večjo sposobnost za sekvestracijo organskega ogljika v tleh. Po drugi strani pa zaradi odstranitve kisika in znižanja O/C razmerja zmanjša kationsko izmenjalno kapaciteto in sposobnost zadrževanja vode ob nanosu v tla. Povečana sposobnost zadrževanja vode v tleh ob dodatku hidro-ogljja je posledica polarnosti hidro-ogljja, zaradi prisotnosti OH skupin (Röhrdanz in sod., 2016).

Hidro-ogljje z veliko mezo in mikro porozno površino in nano ogljikovo strukturo lahko spodbuja enkapsulacijo vode, kar pomeni, da se voda zajame oziroma zadrži. Z nanosom hidro-ogljja se lahko v peščenih tleh, ki ima slabšo sposobnost zadrževanja vode, izboljša rodovitnost (Toufiq Reza in sod., 2014). Mikrobi vplivajo na ogljik v hidro-ogljju, saj se z razgradnjo sprošča CO₂. Obstojnost hidro-ogljja proti mikrobni razgradnji je v veliki meri odvisna od surovine, od pogojev HTC reakcijskega časa in temperature, kot tudi od lastnosti tal, kamor apliciramo hidro-ogljje (Toufiq Reza in sod., 2014).

5.5 HIDRO-OGLJE IN OGLJIK

Biomasa je učinkovit ogljikov pretvornik vezave atmosferskega CO₂ s fotosintezo, vendar pa je le kratkotrajen ponor ogljika, saj se z mikrobno razgradnjo sprošča iz biomase CO₂ (Robbiani, 2013). Pri hidrotermalni karbonizaciji večina prvotnega ogljika ostane vezanega na končno strukturo nastalega hidro-ogljja ter se sprostí minimalna količina ogljikovega dioksida, saj eksotermna dehidracijska reakcija poteka pod relativno blagimi pogoji (George in sod., 2012). Ob nanosu hidro-ogljja v tla ogljik vstopa v zemljo ujet v hidro-ogljju, katero je zaradi zapletene strukture odporno na mikrobno razgradnjo, zato lahko traja več stoletij, da se ogljik ponovno sprostí (Robbiani, 2013). Med procesom HTC se v hidro-ogljju oblikujejo drobne pore, katere omogočajo, da se CO₂ zadrži v nastalem hidro-ogljju tudi po sušenju pri 105 °C (Röhrdanz in sod., 2016).

5.6 HIDRO-OGLJE DUŠIK

Nanos hidro-ogljja vpliva na dihanje tal. Z nanosom hidro-ogljja se je v tleh znižala koncentracija mineralnega N in povečala mikrobna biomasa (Bargmann in sod., 2014). Hidro-ogljje lahko vpliva na dušikov cikel z znižanjem koncentracije mineralnega N (NH₄⁺ in NO₃⁻) in s tem omejuje dostopnost N za privzem v rastline. Na zmanjšanje mineralnega N v tleh po aplikaciji hidro-ogljja, vpliva sprememba fizikalno-kemijske adsorpcije in mikrobna imobilizacija. Hidro-ogljje s svojo veliko kationsko izmenjevalno kapaciteto poveča zmogljivost adsorpcije NH₄⁺ na svoji površini delcev (Bargmann in sod., 2014). Mikroorganizmi pretežno asimilirajo NH₄. Kadar je razpoložljivost oziroma dostopnost NH₄⁺ majhna, pa uporabljajo NO₃⁻ in organski N. Mikrobna imobilizacija po uporabi hidro-ogljja zmanjša koncentracijo nitratov. Hidro-ogljje z visoko vsebnostjo DOC ali visoko vsebnostjo hlapne snovi vsebuje enostavno razgradljiv C za mikrobno razgradnjo. Pri hidro-ogljju, ki ima veliko notranjo površino, lahko pride do zmanjšanja razpoložljivega N zaradi adsorpcije NH₄⁺ (Bargmann in sod., 2014). Hidro-ogljje, proizvedeno pri nižji temperaturi, naj bi imelo boljšo adsorpcijsko kapaciteto NH₄⁺ (amonija) zaradi povečanja negativno nabitih funkcionalnih skupin, kot so karboksilati (karoksilna skupina) (Takaya in sod., 2016).

5.7 HIDRO-OGLJE IN FOSFOR

Globalne rezerve mineralnega P se zmanjšujejo, kar vodi do povišanja cen fosfornih gnojil. Za trajnostne kmetijske prakse je potrebno najti nove načine za recikliranje P in tako omogočiti čim bolj sklenjen krogotok (Jermakka in sod., 2013). Z naraščanjem prebivalstva se povečujejo potrebe po proizvodnji hrane s tem pa tudi potrebe po gnojilih. Do sedaj znane metode proizvodnje fosforja se ne da podaljšati, in so močno odvisne od izkopavanja fosfatne rude. Kljub omejenosti te dobrine, naše prebivalstvo še naprej narašča, in s tem prav tako tudi poraba fosfata. Kot pri vseh končnih rezervah, strokovnjaki napovedujejo, da bo razpoložljivih fosfatnih kamnin zmanjkalo v obdobju nekaj desetletij do sto let (Vozhdayev, 2014).

Hidrotermalna karbonizacija je en izmed pomembnih načinov za obnavljanje hranil, predvsem fosfata, saj rezerve mineralnega fosfata pojemajo z naraščanjem prebivalstva. Je pomemben obnovljiv vir P, ker je vodna faza procesa HTC glavna frakcija oziroma sestavni del končnih produktov HTC (70 – 90 %) ob dejstvu, da večina N in P iz izhodnega materiala ostaja v filtratu (Vozhdayev, 2014).

V kislih pogojih ($\text{pH} < 4$), je P vezan kot netopni železov ali aluminijev fosfat oziroma je vezan na aluminijeve in železove okside. Zmogljivost hidro-ogljja za adsorpcijo fosfata se poveča s povečanjem kovinskih ionov, tako ima hidro-ogljje z nižjo vsebnostjo pepela nižjo zmogljivost za adsorpcijo fosfata (Takaya in sod., 2016).

5.8 HIDRO-UGLJE IN VPLIV NA RAST RASTLIN

Porozne strukture v hidro-ogljju s sposobnostjo sorpcije spodbujajo rast mikrobnih kolonij v hidro-ogljju, ki postane prostor za shranjevanje hranil za rastline, kar lahko privede do povečanja pridelka. Hidro-uglje ima tudi negativni oz. zaviralni učinek na rast rastlin, če vsebuje toksične snovi. V takšnem primeru je potrebno hidro-uglje pred nanosom v tla dodatno obdelati. Zadostuje lahko tudi že sam proces hidrotermalne karbonizacije, saj koncentracije toksičnih snovi z večanjem reakcijskega časa in višjo temperaturo pada (Toufiq Reza in sod., 2014).

Fitotoksičnost ni nujno prisotna pri vseh hidro-ugljih. Prisotnost fitotoksičnosti je predvsem odvisna od surovin, iz katerih je hidro-uglje proizvedeno in od procesnih pogojev hidrotermalne karbonizacije. Zaradi fitotoksičnosti hidro-ogljja lahko pride do zmanjšanja rastlinske biomase ali celo do popolnega zaviranja kalitve rastlin (Toufiq Reza in sod., 2014; Fang in sod., 2015). Pojav zaviranja oz. inhibicije kaljivosti nakazuje na prisotnosti hlapnih fitotoksičnih spojin v hidro-ogljju (Toufiq Reza in sod., 2014). S številnimi metodami ugotavljanja kaljivosti z vrtno krešo ob posrednem stiku s hidro-ugljjem so bile dokazane hlapne fitotoksične spojine (Toufiq Reza in sod., 2014; Fang in sod., 2015).

Kalilni test z vrtno krešo je test, ki nam pokaže, kako določena snov, v našem primeru hidro-uglje in tekoča frakcija, vpliva na kaljivost semen kreše. Na podlagi izračunanega kalilnega indeksa lahko ugotovimo, kakšen vpliv ima ta snov na kalitev in rast rastlin in ali je za same rastline fitotoksična. Kalilni indeks > 50 do < 80 % pomeni, da sta hidro-uglje in tekoča frakcija uporabna kot organsko gnojilo v poljedelstvu (nimata tako izrazitih fitotoksičnih učinkov, da bi prišlo do zastoja rasti poljščin), imela pa bi fitotoksične učinke na kaleče rastline ali korenine rastlin v neposrednem stiku. Indeks nad 80 % pomeni, da hidro-uglje in tekoča frakcija nista oziroma prenehata biti fitotoksična in s tem ne zavirata rasti in kalitve rastlin, tudi, če bi ju dali v neposreden stik s kalečimi rastlinami ali koreninami sadik (Zucconi sod., 1981).

Za odpravljanje fitotoksičnosti oz. toksičnosti hidro-ogljja pred nanosom v tla je potrebno hidro-uglje obdelati po hidrotermalni karbonizaciji. Za to obstajajo fizikalne, kemijske in biološke metode. Ena izmed fizičnih metod je sušenje ali segrevanje, ki lahko zmanjša toksične komponente hlapnih snovi. Druga fizična metoda je pranje svežega hidro-ogljja s toplo ali hladno vodo. Kemična metoda za odpravljanje fitotoksičnosti je tretiranje hidro-ogljja z vodikovim peroksidom (H_2O_2), ki oksidira aromatski ogljik in hlapne toksične komponente razcepi v manjše, nenevarne molekule. Vendar pa H_2O_2 ne samo da odstrani nevarne spojine, ampak tudi razdeli aromatične ogljikove strukture v hidro-ogljju in naredi hidro-uglje v tleh manj stabilno. Biološka metoda je kompostiranje z hidro-ugljjem, kjer se toksične spojine v hidro-ogljju razgradijo preko mikrobnih združb v kompostnih kupih (Toufiq Reza in sod., 2014).

6 TEKOČA FRAKCIJA HIDROTERMALNE KARBONIZACIJE

Tekoča frakcija je zelo koristna za zmanjšanje ogljikovega odtisa in s tem ohranjanje trajnosti kmetijstva. Pri hidrotermalni karbonizaciji se v tekoči frakciji ohrani večina dušika, fosforja in kalija iz izhodiščnih surovin. Vendar je potrebna previdnost preden uporabimo tako tekočo frakcijo kot gnojilo v kmetijstvu. Namreč tekoča frakcija vsebuje fitotoksične spojine, ki imajo negativne posledice, inhibicijo različnih vrst semen, kaljivost in zmanjšano rast rastlin. Poleg tega lahko pride pri aplikaciji tekoče frakcije do kontaminacije tal s policikličnimi aromatskimi ogljikovodiki (PAH). S staranjem tekoče frakcije naj bi se zmanjšali njeni začetni toksični učinki in naj bi tako izboljšala mikrobiološko aktivnost v tleh. Prav tako staranje tekoče frakcije oziroma filtrata zmanjša zaviralne učinke na mikroorganizme in poveča stopnjo mineralizacije, saj pride do povečane proizvodnje CO₂ v primerjavi s svežo tekočo frakcijo. Na inhibicijo kalitve lahko vplivajo visoke količine/vrednosti NH₄-N, prav tako lahko pride do mikrobnega stresa pri koncentraciji NH₄-N večji od 200 ppm. Prav tako naj bi na rast rastlin vplivala količina dodane tekoče frakcije (Vozhdayev, 2014).

Tekoča frakcija vsebuje tudi velike količine topnega amonijevega fosfata in kalija in tako lahko omogoča obnavljanje vira hranilnih snovi potrebnih za pridelavo kmetijskih pridelkov (Vozhdayev, 2014). HTC tekoča frakcija nastaja pri hidrotermalni karbonizaciji in se lahko uporablja kot gnojilo s počasnim sproščanjem (Jermakka in sod., 2013). Pri tekoči frakciji, pridobljeni iz blata čistilne naprave po prvi (mikrobiološki) fazi čiščenja vode s hidrotermalno karbonizacijo, se pri nižji temperaturi manjši delež ogljika prenese v tekočo fazo karbonizacije, s povečanjem temperature in reakcijskega časa pa se delež prenesenega ogljika poveča - kolikšen delež pa je seveda odvisno od temperature, zadrževalnega časa in izhodiščne surovine (Danso-Boateng in sod., 2014).

Tekoča frakcija po HTC blata čistilne naprave po prvi (mikrobiološki) fazi čiščenja vode vsebuje številne organske spojine, kot so očetna kislina, benzen, očetna kislina, butanojska kislina, pentanojska kislina in propanojska kislina, kateri so produkti razgradnje hidrolize blata čistilne naprave po prvi (mikrobiološki) fazi čiščenja vode. Prav tako je vsebovala alkene, fenolne in aromatske spojine, kar kaže, da karbonizaciji sledi hidroliza, dehidracija, dekarboksilacija, kondenzacija, polimerizacija in aromatizacija (Danso-Boateng in sod., 2014). V študiji, ki so jo izvedli Danso-Boateng in sodelavci (2014), je po HTC dobljena tekoča frakcija blata čistilne naprave po prvi (mikrobiološki) fazi čiščenja vode vsebovala 4,87 g/L do 13,68 g/L TOC, odvisno od reakcijske temperature, v primerjavi z blatom, ki je vsebovalo 2,08 g TOC/L. KPK se je prav tako povečala s povečanjem temperature in reakcijskega časa, kar je posledica tvorbe organskih spojin med hidrotermalno karbonizacijo, in je znašala od 17,53 do 23,03 g/L. Koncentracija amonijevega dušika je v tekoči frakciji po HTC blata čistilne naprave znašala od 0,95 do 1,31 g/L in se je povečevala s temperaturo in časom HTC. Prisotnost povečane koncentracije amonijevega dušika v tekoči frakciji je lahko toksična za vodne organizme, če preide v vodotoke (Danso-Boateng in sod., 2014).

7 MATERIALI IN METODE

7.1 SUROVINE ZA HIDROTERMALNO KARBONIZACIJO

Za HTC, katero smo izvedli na Kemijskem inštitutu Slovenije, smo za naš poskus uporabili črno vodo, katero smo dobili iz podjetja Koto, d.o.o., kjer za zbiranje črne vode uporabljajo varčno vakuumsko stranišče proizvajalca Jets iz Norveške, ki porabi 1,3 L vode na eno splakovanje. Voda iz školjke se skozi vakuumsko črpalko prečrpa v sod iz nerjavečega jekla. V sodu je nameščeno mešalo, ki 2x na dan premeša vsebino, da se homogenizira. Na zbiralnem sodu je nameščen tudi zračni filter z aktivnim ogljem, ki skrbi za odzračevanje pri vsakem splakovanju. Poleg črne vode smo za del poskusa kot surovino uporabili tudi pšenično slamo, katero smo predhodno zmleli, ter destilirano vodo (Segovia Bifarini, 2015) (Priloga F).



Slika 5: Jets 95 WC in Enswico-Key pisuar in kontejner 1 (a), Jets vacuumator 10 NT AC in kontejner 2 (b), Električni vir energije za delovanje pilotnega sistema (c), sistem za zbiranje sive vode pilotnega obrata za ločevanje črne vode (d), zračno filtrirni sistem z rezervoarjem črne vode (e, f) (foto: Žitnik M., 2015)



Slika 6: Surovine za hidrotermalno karbonizacijo

7.1.1 Priprava surovin za hidrotermalno karbonizacijo

Pšenično slamo smo najprej zmleli na mlinu za vrtno lesne odpadke. Delci pšenične slame so bili velikosti od 1 do 2 cm (Slika 6). Po predhodnem praktičnem preskusu in izračunu, ki je pokazal, da slama vpije 4 L tekočine, smo v dve plastični posodi dali po 1 kg (1000 g) zmlete slame. Vsebino v eni posodi smo prelili s 4 L destilirane vode v drugi pa s 4 L črne vode ter vsebino v obeh posodah dobro premešali, da se je slama dobro namočila. Premešano vsebino v posodah smo pustili stati tri dni. Po treh dneh smo vsebino ponovno premešali, jo dali v plastična vedra in odnesli na Kemijski inštitut Slovenije, kjer smo izvedli HTC. Predhodno smo odvzeli tudi vzorce za nadaljnje analize pred HTC in po njej.

Izračun potrebnih količin za pripravo surovin:

$$212 \text{ g ČV (črne vode)} / 53 \text{ g slame (= 1 L)}$$

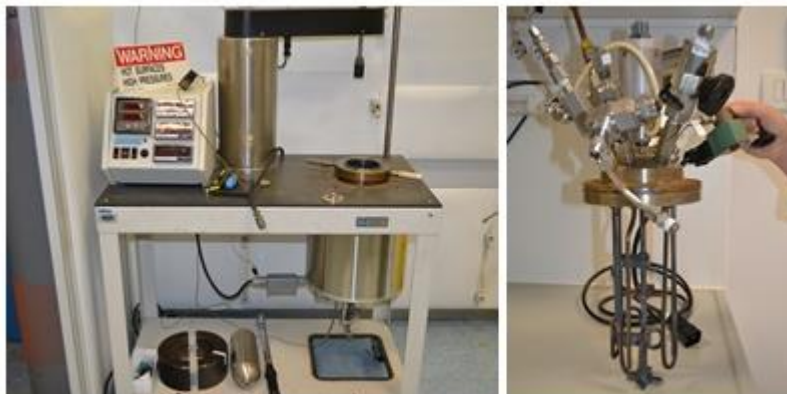
$$4000 \text{ g ČV} / 20 \text{ L} = 1000 \text{ g slame}$$



$$4 \text{ L ČV} \rightarrow 1 \text{ kg slame}$$

7.1.1.1 Hidrotermalna karbonizacija različnih surovin

HTC smo izvedli pri dveh različnih temperaturah in sicer pri temperaturi 180 °C in pri temperaturi 250 °C ter z različnimi surovinami ter kombinacijami le-teh kot je prikazano v preglednici 8. Zadrževalni čas je bil 2 uri, mešanje v reaktorju (Slika 7) je potekalo pri 210 obratih/min. Pritisk je nihal glede na temperaturo in količino vodne pare (Slika 13). HTC je bila izvedena na Parr-ovem 1800 mL, visoko temperaturnem in visoko tlačnem reaktorju, ki je bil po vstavitvi vzorca do konca eksperimenta nepredušno zaprt. Med segrevanjem smo spremljali temperaturo in tlak. Tlak v reaktorju se je na primer med segrevanjem na 180 °C dvignil na 10 barov, pri ohlajanju pa je zopet padel. Ko smo dosegli želeno temperaturo, smo jo vzdrževali še dve uri in nato reaktor ohladili in stehtali produkt tako, da smo ga z žlico prenesli v plastenke, ki smo jih stehtali prazne in polne. Tvorjeni plin smo ob odprtju posode izpustili v okolico. Njegovo maso smo ocenili na podlagi razlik v masi suhe snovi na začetku in na koncu HTC.



Slika 7: Reaktor za hidrotermalno karbonizacijo (foto: Kemijski inštitut, 2016)

Proces HTC smo izvedli v šestih kombinacijah oziroma različicah:

- ČV (črna voda) pri temperaturi 180 °C in 250 °C,
- S (mešanica pšenične slame in destilirane vode) pri temperaturah 180 °C in 250 °C,
- SČV (mešanica pšenične slame in črne vode) pri temperaturi 250 °C in
- SČV+ČV (mešanica pšenične slame in črne vode z dodatkom črne vode) pri temperaturi 250 °C

V vseh variantah smo dali reaktor približno 1 L snovi.

Preglednica 7: Razlaga kratic posameznega obravnavanja

Kratika	Pomen
S	mešanica pšenične slame in destilirane vode - vhodna surovina za HTC
SČV	mešanica pšenične slame in črne vode- vhodna surovina za HTC
ČV	črna voda – vhodna surovina za HTC
S180	produkt pri temperaturi HTC 180 °C iz mešanice pšenične slame in destilirane vode
S250	produkt pri temperaturi HTC 250 °C iz mešanice pšenične slame in destilirane vode
SČV250	produkt pri temperaturi HTC 250 °C iz mešanice pšenične slame in črne vode
SČV+ČV250	produkt pri temperaturi HTC 250 °C iz mešanice pšenične slame in 4-kratnim dodatkom ČV
ČV180	produkt pri temperaturi HTC 180 °C iz črne vode
ČV250	produkt pri temperaturi HTC 250 °C iz črne vode

Ker sprva po procesu HTC pri vhodni surovini SČV nismo dobili tekoče frakcije, samo trdno frakcijo (hidro-ogljje), saj je slama absorbirala vso črno vodo, smo nato vhodni surovini SČV dodali še dodatno količino črne vode (količino, ki je zapolnila prazne prostore med bilkami slame – tudi pri tej kombinaciji je bilo v reaktor dodano 1 L materiala). Eksperiment SČV180 nismo izvedli zaradi pomanjkanja količine vhodne surovine-črne vode.

Preglednica 8: Mase in vsebnost suhe snovi za posamezno obravnavanje pred hidrotermalno karbonizacijo

Oznaka	masa slame [g]	masa črne vode [g]	masa destilirane vode [g]	masa vhodnih surovin [g]	SS [%]	Suha masa vhodnih surovin (SS) [g]
ČV180	0	997,3	0	997,3	0,35	3,5
ČV250	0	999,4	0	999,4	0,35	3,5
S180	37,76	0	151,04	188,8	17,2	32,5
S250	36,62	0	146,48	183,1	19,7	36,1
SČV250	40,04	160,16	0	200,2	17,5	35,0
SČV+ČV250	39,92	159,68+496,9	0	696,5	5,26	36,6

Po končani HTC smo nastalo hidro-ogljje in tekočo frakcijo analizirali (podroben opis v poglavju 7.2). Opravili smo naslednje analize elektroprevodnost (EC), pH, vsebnost suhe snovi, vsebnost karbonatov, amonija, nitrata, skupni ogljik in dušik, C/N razmerje, delež karbonatnega in organskega ogljika ter opravili biotest oziroma kalilni test z vrtno krešo (*Lepidium sativum* L.), topnega organskega ogljika (DOC) in topnega organskega dušika (DON). Kemijsko potrebo po kisiku za tekočo frakcijo smo analizirali na Zdravstveni fakulteti v Ljubljani, težke kovine in ostale elemente pa smo analizirali v Kanadi na Bureau Veritas Commodities-Mineral Laboratories. Poleg dobljenih produktov

hidrotermalne karbonizacije smo analizirali tudi vzorce S, SČV ter ČV pred hidrotermalno karbonizacijo, razen vhodne surovine SČV+ČV, ker sprva po procesu hidrotermalne karbonizacije pri vhodni surovini SČV nismo dobili nič tekoče frakcije, samo čvrsto frakcijo (hidro-ogljje), saj je slama absorbirala vso črno vodo, smo nato vhodni surovini SČV dodali še dodatno količino črne vode ter po opravljeni HTC dobili poleg hidro-ogljja tudi tekočo frakcijo. Prav tako nismo opravili analiz pri hidro-ogljju ČV180 in ČV250, saj sta bili količini dobljenega hidro-ogljja premajhni za vse analize (Preglednica 9). Za ločitev tekočega dela vzorcev od trdnega dela smo vzorce ČV180, ČV250, SČV+ČV250 ter neobdelane ČV centrifugirali pri 4500 obrati na minuto, 15 min ter tekočino nato dekantirali.

7.2 METODE LABORATORIJSKIH ANALIZ

Večina opravljenih analiz je bila opravljena na Centru za pedologijo in varstvo okolja na oddelku za Agronomijo, Biotehniške fakultete. Analize kemijske potrebe po kisiku so bile opravljene na Zdravstveni fakulteti v Ljubljani, težke kovine in ostale elemente pa smo analizirali v Kanadi na Bureau Veritas Commodities-Mineral Laboratories.

7.2.1 Merjenje pH v vzorcih

Reakcijo vzorcev smo izmerili po elektrometrični meritvi aktivnosti H^+ ionov (izraženo kot negativni desetiški logaritem) v suspenziji vzorca z raztopino 0,01 mol/l kalcijevega klorida v volumskem razmerju 1:2,5 in 1:9 (SIST ISO 10390). Uporabili smo pH-meter znamke WTW pH 538.

Za vzorce S180, S, SČV: V čašo volumna 100 ml smo dali s pomočjo merilne žlice 20 ml posameznega vzorca. Vzorec smo nato prelili z 2,5-kratnim volumnom raztopine kalcijevega klorida (raztopina kalcijevega klorida; $c=0,01$ mol/l: 1,47 g $CaCl_2 \times 2H_2O$). Za vzorce S250, SČV250 pa smo v čašo volumna 25 ml zatehtali 1 g posameznega vzorca. Vzorec smo nato prelili z 9-kratnim volumnom raztopine kalcijevega klorida. Suspenzijo smo temeljito mešali s stekleno palčko. Po najmanj dveh urah smo izmerili pH vrednost posameznega vzorca na pH metru, ki smo ga pred začetkom merjenja umerili z dvema puferskima raztopinama (standardni puforni raztopini-industrijsko pripravljeni; $pH=4$ in $pH=7$). pH meter smo umerili tako, da smo pred meritvijo vzorcev elektrode pomočili v raztopino znane pH vrednosti-puferski raztopini. Pred merjenjem smo suspenzijo dobro premešali, pustili, da se je stabilizirala. pH smo merili tako, da smo elektrodo pomočili v vzorec in počakali, da se je številka na ekranu umirila in nato odčitali pH vrednost na dve decimali natančno. Vrednost smo odčitali, ko se je vrednost pH umirila, tako, da ni variiral v petih sekundah več kot za 0,02 enoti. Med vsako menjavo vzorcev smo elektrodo sprali z destilirano vodo in obrisali z papirnato brisačo.

Vzorce tekoče frakcije ČV180, ČV250, SČV+ČV250 in ČV smo pred merjenjem pH-ja prelili v plastične epruvetke, vzorce dobro premešali in pomerili pH vrednosti posameznega vzorca na pH metru. Postopek merjenja je enak kot je opisan zgoraj.



Slika 8: pH meter in ostali pripomočki za merjenje pH

7.2.2 Merjenje elektroprevodnosti (EC)

Vzorci ekstrahiramo z destilirano vodo in v suspenziji izmerimo električno prevodnost (EC) s konduktometrom ISKRA MA 5966 (ÖNORM S 2023; SIST ISO 11265) in rezultate podamo v mS/cm na dve decimalni mesti natančno.

Vzorec S180 smo ekstrahirali z destilirano vodo in v suspenziji pomerili električno prevodnost s konduktometrom ISKRA MA 5966. V primerno ekstrakcijsko posodo, v našem primeru je bila to plastična posodica za stresanje, smo zatehtali 10 g vzorca in prelili z vodo v razmerju 1:10 (100 ml H₂O). Za vzorce S250, SČV250 smo v plastično posodico (plastenko) zatehtali 5 g vzorca in prelili z vodo v razmerju 1:10 (50 ml H₂O). Za vzorce S (pred HTC), SČV (pred HTC) pa smo v plastično posodico zatehtali 5 g vzorca in prelili z vodo v razmerju 1:20 (100 ml H₂O). Razlog za povečanje razmerja med vzorcem in destilirano vodo je, da je bil vzorec zaradi slame preveč suh, saj je slama popila skoraj vso vodo in ni bilo tekočine, v kateri bi lahko pomerili elektroprevodnost. Plastenke smo zaprli, jih dobro pretresli, da se je omočil ves vzorec in jih v horizontalni legi stresali na stresalniku s hitrostjo 180 obratov na minuto 30 min. Po končanem stresanju smo iz plastenke vzorec prelili v plastične centrifugirke in pomerili elektroprevodnost. Pred začetkom meritev smo pomerili tudi EC standarda, ki je bil 1,29 mS/cm in EC vode 0,03 mS/cm.

Vzorci tekoče frakcije ČV180, ČV250, SČV+ČV250 in ČV smo pred merjenjem elektroprevodnosti samo prelili v plastične epruvetke, vzorce dobro premešali in pomerili elektroprevodnost posameznega vzorca s konduktometrom.



Slika 9: Naprava za merjenje elektroprevodnosti konduktometer ISKRA MA 5966

7.2.3 Določanje skupnega ogljika in dušika v vzorcih

Inštrument Vario MAX CN(S) deluje na principu suhega sežiga vzorca ter omogoča hkratno analizo za dušik in ogljik; zajame tako organske kot anorganske oblike. Metoda je določena z standardom SIST ISO 10694 (Ugotavljanje organskega in skupnega ogljika po suhem sežigu (elementna analiza)) SIST ISO 13878 (Določanje vsebnosti skupnega dušika po suhem sežigu). Meja detekcije inštrumenta Vario max znaša 0,01 g/100 g. Pri tej metodi smo v žarilno posodico zatehtali približno 0,3 g homogeniziranega suhega vzorca. Pri tekočih vzorcih pa smo v žarilno posodico vzorce odpipetirali. Posodice smo nato vstavili v napravo. Na napravi za analizo smo vnesli potrebne parametre in nato zagnali avtomatski postopek analiziranja. Meritve količine ogljika in dušika v vzorcu so potekale v plinasti fazi, ki nastane ob sežigu vzorca pri 900 °C. Količino obeh elementov podajamo v utežnih procentih.

7.2.4 Določanje karbonatov po volumetrični metodi

Princip je takšen, da merimo volumen CO₂, ki se sprošča med reakcijo karbonatov s HCl s Scheiblerjevim aparatom. V steklen kozarec smo zatehtali 0,5 g posameznega zračno suhega in zmetega vzorca, razen pri vzorcih S in SČV, kjer smo zatehtali 0,3 g, saj je vzorec pri zatehti 0,5 g popil vso kislino. Pri tekočih vzorcih pa smo v stekleni kozarec odpipetirali po 5 ml vzorca. V plastično posodo smo nato nalili HCl in jo dali k vzorcu v reakcijski kozarec tako, da ni prišlo do stika tal in kisline. Kozarec smo nato pritrdili na Scheiblerjev aparat, izravnali nivo vode in polili s kislino, tako da smo med zaokroženjem reakcijskega kozarca prelili kislino iz plastične posode, da je prišla kislina v stik z vzorcem, in da je prišlo do reakcije. V reakciji nastali CO₂ izpodriva vodo iz srednje cevi v cilindar. Ko se je reakcija umirila, smo ponovno izravnali nivo vode in odčitali volumen nastalega CO₂. Na koncu smo odčitali še temperaturo in tlak, ki smo ju potrebovali za nadaljnji izračun vsebnosti karbonatov.

Vsebnost karbonatov smo izračunali:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \dots (1)$$

↓

$$n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} \quad \begin{array}{l} R = \text{plinska konstanta (8,31 J / mol K)} \\ T = K (273 + \text{temperatura v } ^\circ\text{C}) \end{array} \quad \dots (2)$$

$$m = M \cdot n \quad M = \text{molska masa} \rightarrow \text{molska masa CaCO}_3 = 100 \text{ g/mol} \quad \dots (2)$$

↓

$$\% \text{ CaCO}_3 = (m / \text{zatehta vzorca}) \times 100 \quad \dots (3)$$

Oziroma poenostavljen izračun:

$$\% \text{ CaCO}_3 = ((p \cdot V) / (R \cdot T \cdot \text{zatehta vzorca})) \times 100 \times 10 \quad \dots (4)$$

Izračun organskega ogljika in karbonatnega ogljika:

$$C_{\text{org}} (\%) = C_{\text{TOT}} (\%) - C_{\text{karb}} (\%) \quad \dots (5)$$

C_{TOT} = skupni ogljik iz inštrumenta Variomax

C_{karb} = karbonatni ogljik iz karbonatov

$$\% C_{\text{karb}} = \% \text{CaCO}_3 \times 0,12 \quad \dots (6)$$

Izračunana vsebnost organskega ogljika ($C_{\text{org}} = C_{\text{tot}} - C_{\text{karb}}$) lahko zajema tudi del elementarnega ogljika, ki lahko nastane zaradi delovanje povečane temperature in tlaka v procesu HTC.

7.2.5 Določanje amonija in nitrata

Vsebnost amonija in nitrata v vzorcih smo določili z Thermo Scientific™ Gallery™ Plus Automated Photometric Analyzer (SIST ISO 14255:1999). V kivete smo z injekcijo in filtrom prefiltrirali približno 4-6 ml vzorca. Posodice smo nato vstavili v napravo. Na napravi za analizo smo vnesli potrebne parametre in nato zagnali avtomatski postopek analiziranja. Količino amonija v vzorcih naprava izpiše v mg/L, nitrata v µg/L, tako smo na koncu potem količino nitrata delili z faktorjem 1000 in dobili količino nitrata v mg/L.

7.2.6 Določanje suhe snovi

a. Določanje suhe snovi v vzorcih S180, S250 in SČV250

Suho snov določamo gravimetrično tako, da svež vzorec sušimo pri temperaturi 105 °C do konstantne mase. Najprej smo svež vzorec dali v tehtič, katerega smo predhodno stehtali ter stehtali tudi težo svežega vzorca in tehtiča skupaj. Ko smo s tehtanjem končali, smo dali vzorce sušiti na temperaturo 105 °C do konstantne mase. Po končanem sušenju smo tehtiče prenesli v eksikator, da so se ohladili in jih v eksikatorju pustili 10-15 min ter nato stehtali tehtiče skupaj z suhim vzorcem. Po opravljenem tehtanju smo izračunali še delež suhe snovi v vzorcih in rezultat podali v %.



Slika 10: Določanje suhe snovi v vzorcih hidro-ogljja

Izračun suhe snovi:

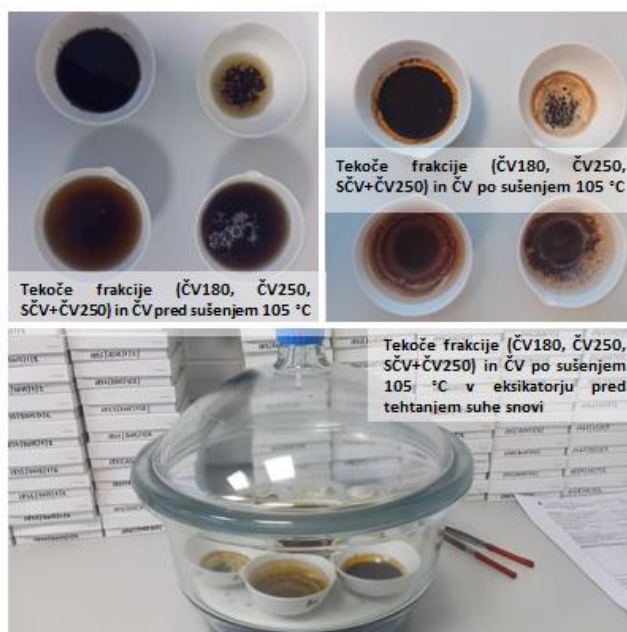
$$\text{teža vlažnega vzorca (g)} = (\text{teža vlažnega vzorca} + \text{tehtiča}) - (\text{teža tehtiča}) \quad \dots (7)$$

$$\text{teža suhega vzorca (g)} = (\text{teža suhega vzorca} + \text{tehtiča}) - (\text{teža tehtiča}) \quad \dots (8)$$

$$\% \text{ suhe snovi} = (\text{teža suhega vzorca} * 100) / (\text{teža vlažnega vzorca}) \quad \dots (9)$$

b. Določanje suhe snovi v vzorcih ČV180, ČV250, SČV+ČV250, ČV, S, SČV

Najprej smo svež vzorec dali v izparilnice, katere smo predhodno stehali, nato pa smo stehali tudi težo svežega vzorca in izparilnice skupaj. Ko smo s tehtanjem končali smo dali vzorce zračno suho sušiti na temperaturo 30 °C in jih nato sušili še pri temperaturi 105 °C do konstantne mase. Po končanem sušenju smo izparilnice prenesli v eksikator, da so se ohladile in jih v eksikatorju pustili 10-15 min ter nato stehali izparilnice skupaj z suhim vzorcem. Po opravljenem tehtanju smo izračunali še delež suhe snovi v vzorcih in rezultat podali v %.



Slika 11: Določanje suhe snovi v tekočih frakcijah

7.2.7 Izvedba biotesta- kalilnega testa

Za testno rastlino smo uporabili vrtno krešo (*Lepidium sativum* L.). S kalilnim testom smo preizkusili kaljivost vrtno kreše.



Slika 12: Izvedba kalilnega testa

a. Biotest hidro-ogljja

Pri vzorcih hidro-ogljja smo kalilni indeks izvedli v raztopini 1 g vzorca in 40 ml destilirane vode. Najprej smo raztopino stresali na stresalniku 2 uri, nato centrifugirali pri 4500 obrti 15 minut in nato tekočino oziroma raztopino prefiltrirali skozi moder filter papir.

V vsako petrijevko premera 6 cm smo dali filter papir in v petrijevko odpipetirali po 5 ml vzorca in dodali kalit 10 semen vrtna kreše. Vsak obravnavani vzorec je imel po 4 ponovitve (4 petrijevke). Kalitev je potekala v temi (petrijevke smo prekrili s papirjem), 48 ur pri sobni temperaturi (ca 22°C). Po preteku 48 ur smo v vsaki petrijevki prešteli število vzklih semen, dolžino vzklih korenčic in povprečne dolžin ter izračunali kalilni indeks. Za kontrolo smo uporabili destilirano vodo.

Kalilni indeks smo izračunali po formuli (Izračuni Priloga A in Priloga B):

$$KI (\%) = \frac{(\text{povprečna dolžina vzklih semen vzorca} \times \text{število vzklih semen vzorca})}{(\text{povprečna dolžina vzklih semen kontrole} \times \text{število vzklih semen kontrole})} \dots (10)$$

b. Biotest tekoče frakcije

Pri vzorcih tekoče frakcije pa smo imeli dve obravnavanji brez redčitve (5 ml vzorca) ter z redčitvijo 1:5 (vol). Pri obeh obravnavanjih smo imeli za vsak posamezen vzorec po 4 ponovitve. Najprej smo tekoče vzorce prefiltrirali skozi moder filter papir in nato naredili vzorce brez redčitve in vzorce, ki smo jih 5-krat razredčili - v merilno bučko 25 ml smo odpipetirali 5 ml prefiltriranega vzorca in 20 ml destilirane vode. Postopek kalitve in izračun kalilnega indeksa sta bila enaka kot pri biotestu hidro-ogljja.

7.2.8 **Kemijska potreba po kisiku**

KPK v vzorcih tekoče frakcije in vhodni surovini - črni vodi smo izmerili spektrofotometrično s kivetnimi teti proizvajalca Macherey-Nagel. 0,5 ml vzorca smo dali v kiveto, potem pa vse skupaj kuhali na 160 °C, 30 min in nato zmerili absorbanco. Spektrofotometer avtomatsko izračuna vrednost KPK v mg/L (Zdravstvena fakulteta Ljubljana).

KPK je merilo za organsko onesnaževanje tekočin oziroma odpadnih voda. Gre za to, da ugotovimo v kolikšni meri je neka tekočina oziroma odpadna voda onesnažena z organskimi snovmi. Gre za količino kisika, ki je potreben za kemijsko oksidacijo organske snovi v vodah. Kot rezultat dobimo celotno količino organskih onesnaževal, ki jih vsebuje neka odpadna voda, ne pa podatka o tem ali je organsko onesnaževalo biološko razgradljivo ali je biološko inertno (biološko nerazgradljivo) (Turk, 2008; Poljšak, 2010).

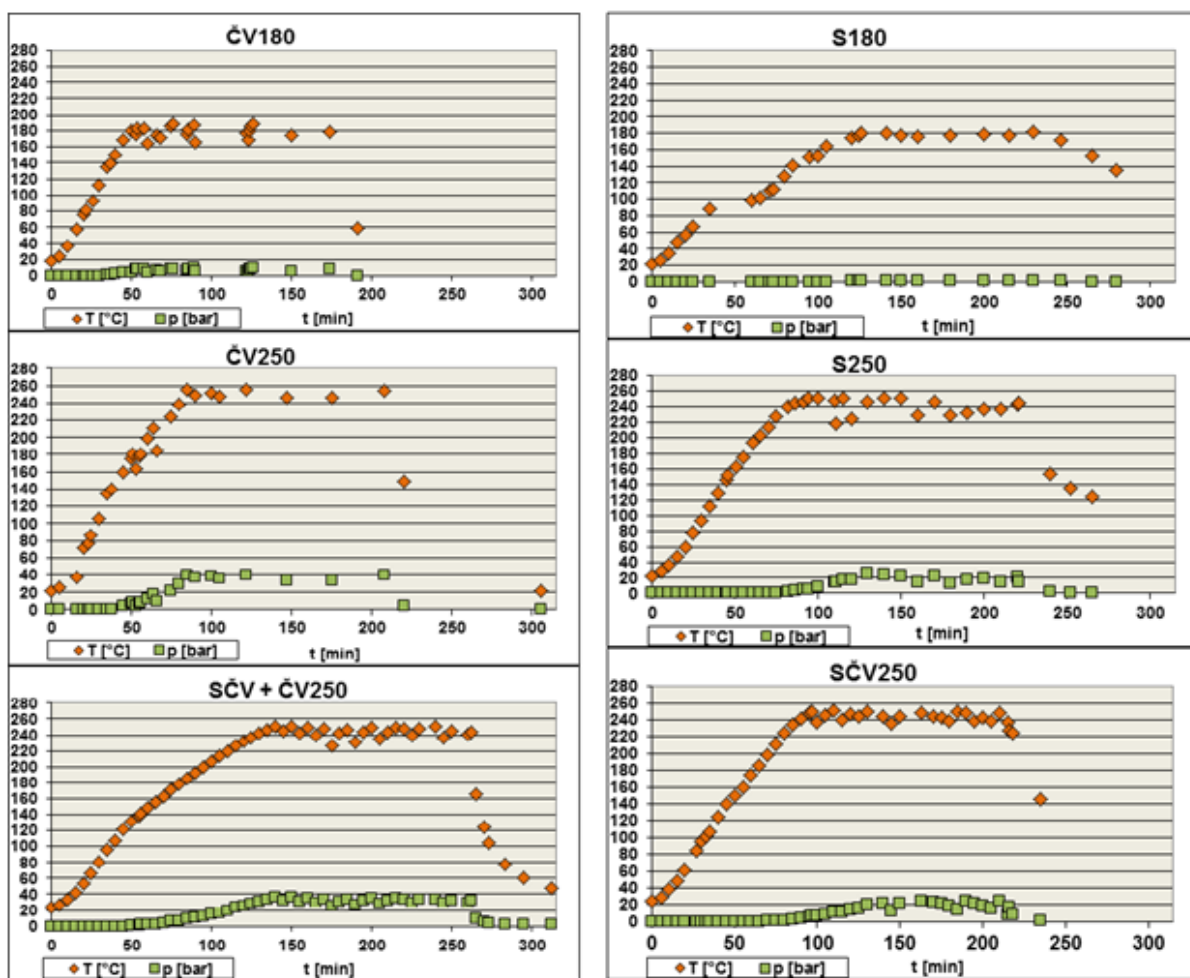
7.2.9 **Meritve topnega organskega ogljika (DOC) in topnega organskega dušika (DON)**

Meritve topnega organskega ogljika in topnega organskega dušika smo opravili na analizatorju Vario TOC cube (SIST ISO 14255:1999). Najprej smo vzorce razredčili v razmerju 1:10 (vzorec: destilirana voda), tako da smo v merilno bučko 10 ml odpipetirali po 1 ml posameznega vzorca in z destilirano vodo dopolnili do oznake ter dobro premešali. Vsebinsko iz bučk smo nato prelili v steklene epruvetke in nato odpipetirali v posamezno epruveto po 0,1 ml HCl ter nato epruvetke zatesnili oz. pokrili aluminjasto folijo. Tako pripravljene steklene epruvetke z vzorci smo nato dali v analizator Vario TOC cube, in po opravljenem merjenju oz. analizi dobili rezultate podane v mg/L. Vsak vzorec je imel tri ponovitve merjenja. Vzorce tekoče frakcije smo morali dodatno redčiti.

8 REZULTATI

8.1 POTEK HIDROTERMALNE KARBONIZACIJE

Iz slike 13 je razvidno, da je bil zadrževalni čas HTC 2 uri. Pritisk je med HTC nihal glede na temperaturo in količino vodne pare. Pri nižji temperaturi (180 °C) je bil tlak nižji od 7 do 10 bar (ČV180 in S180), pri višji temperaturi (250 °C) pa je bil tlak višji od 22 do 40 bar. Prav tako je bil tlak višji tam, kjer je bilo več vodne pare (ČV250 in SČV+ČV250). Med procesom HTC se je tlak med segrevanjem na 180 °C dvignil na 10 barov in nato pri ohlajanju zopet padel na 1 bar (ČV180 in S180).



Slika 13: Potek temperature in tlaka pri izvedbi hidrotermalne karbonizacije različnih surovin

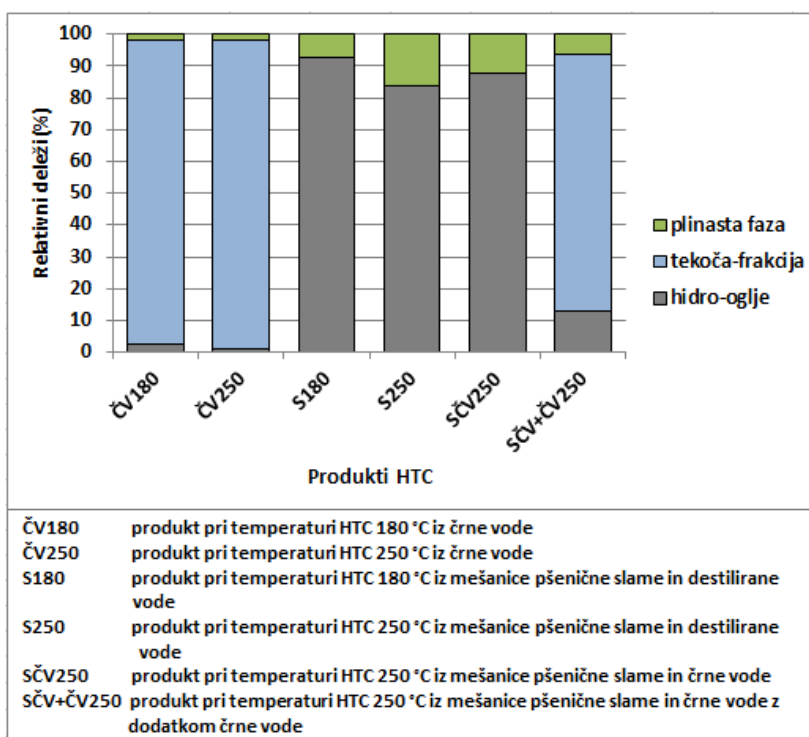
8.2 PRODUKT HIDROTERMALNE KARBONIZACIJE

Nastali produkti po postopku HTC so bili: tako imenovano hidro-ogljje in tekoča frakcija iz izbranih surovin slame, črne vode in kombinacije le-teh. V preglednici 9 so prikazane masne bilance nastalih produktov (hidro-ogljja in tekoče frakcije) ter % suhe snovi.

Preglednica 9: Masne bilance nastalih produktov po HTC

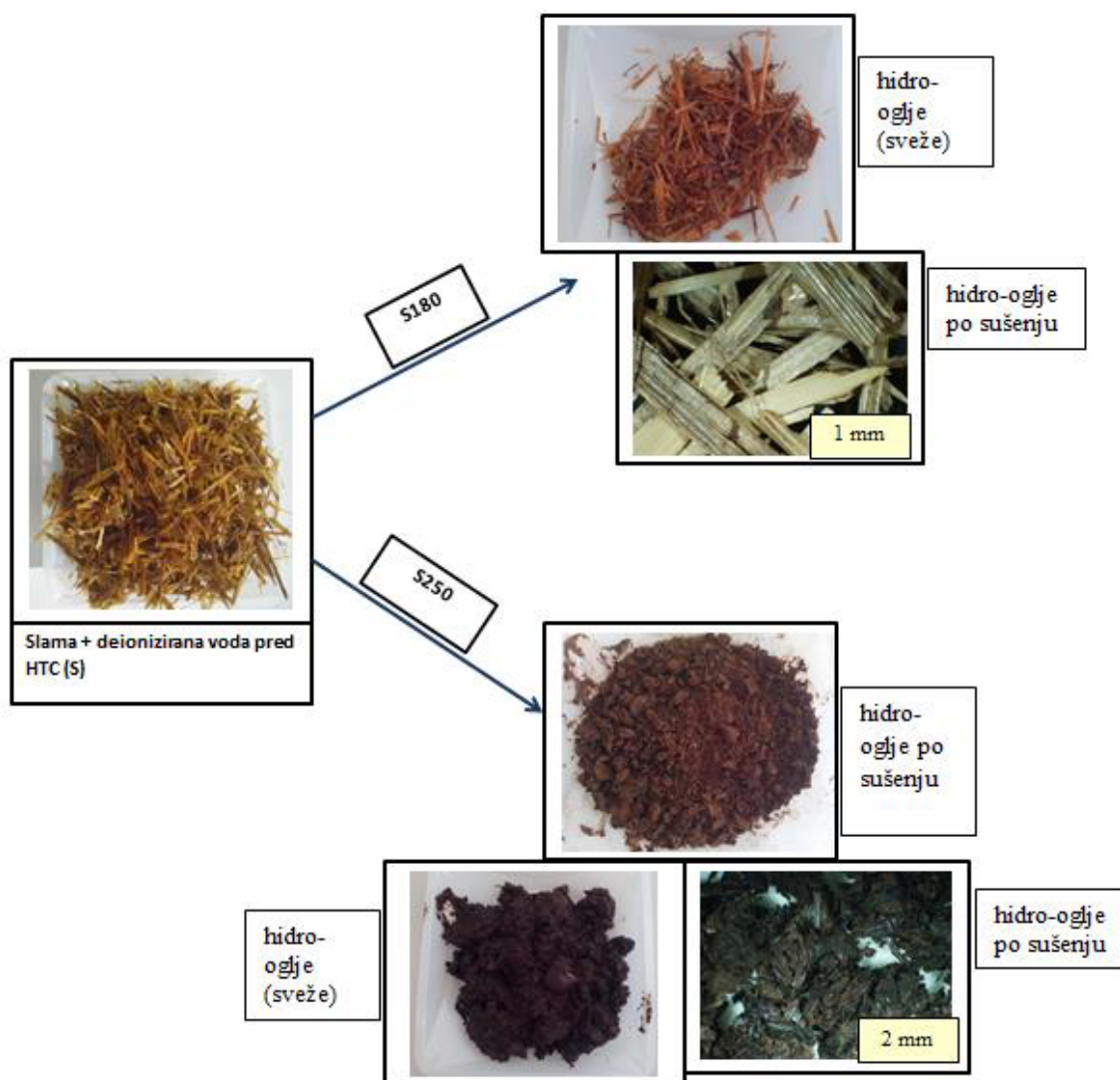
Vzorec	Sveža masa hidro-ogljja (g)	Sveža masa tekoče frakcije po HTC (g)	Suha snov hidro-ogljja + tekoče frakcije (g)	Masa plinaste faze nastale med HTC (g)	Skupna masa (g)
ČV180	22,7	956,7	3,42	17,9	997,3
ČV250	11,4	969,0	3,31	19,0	999,4
S180	175,5		29,84	13,3	188,8
S250	153,2		23,30	29,9	183,1
SČV250	175,7		25,30	24,5	200,2
SČV+ČV250	90,3	561,9	31,11	44,3	696,5

Glavna masna razlika je nastala zaradi pretvorbe dela tekoče in dela čvrste faze v plinasto fazo; tvorjeni plin (pretežno vodna para) smo ob odprtju posode izpustili v okolico. Po HTC je iz ČV180 nastalo 95,9 % tekoče frakcije, 2,3 % hidro-ogljja in 1,8 % plinaste faze. Iz ČV250 smo dobili 97,0 % tekoče frakcije, 1,9 % plinaste faze in 1,1 % hidro-ogljja. Iz S180 smo dobili 93,0 % hidro-ogljja in 7 % plinaste faze in pri S250 83,7 % hidro-ogljja in 16,3 % plinaste faze ter pri SČV250 87,8 % hidro-ogljja in 12,2 % plinaste faze. Pri SČV+ČV250 je po končani HTC nastalo 80,7 % tekoče frakcije, 13,0 % hidro-ogljja in 6,4 % plinaste faze (Slika 14).



Slika 14: Relativni deleži produktov hidrotermalne karbonizacije

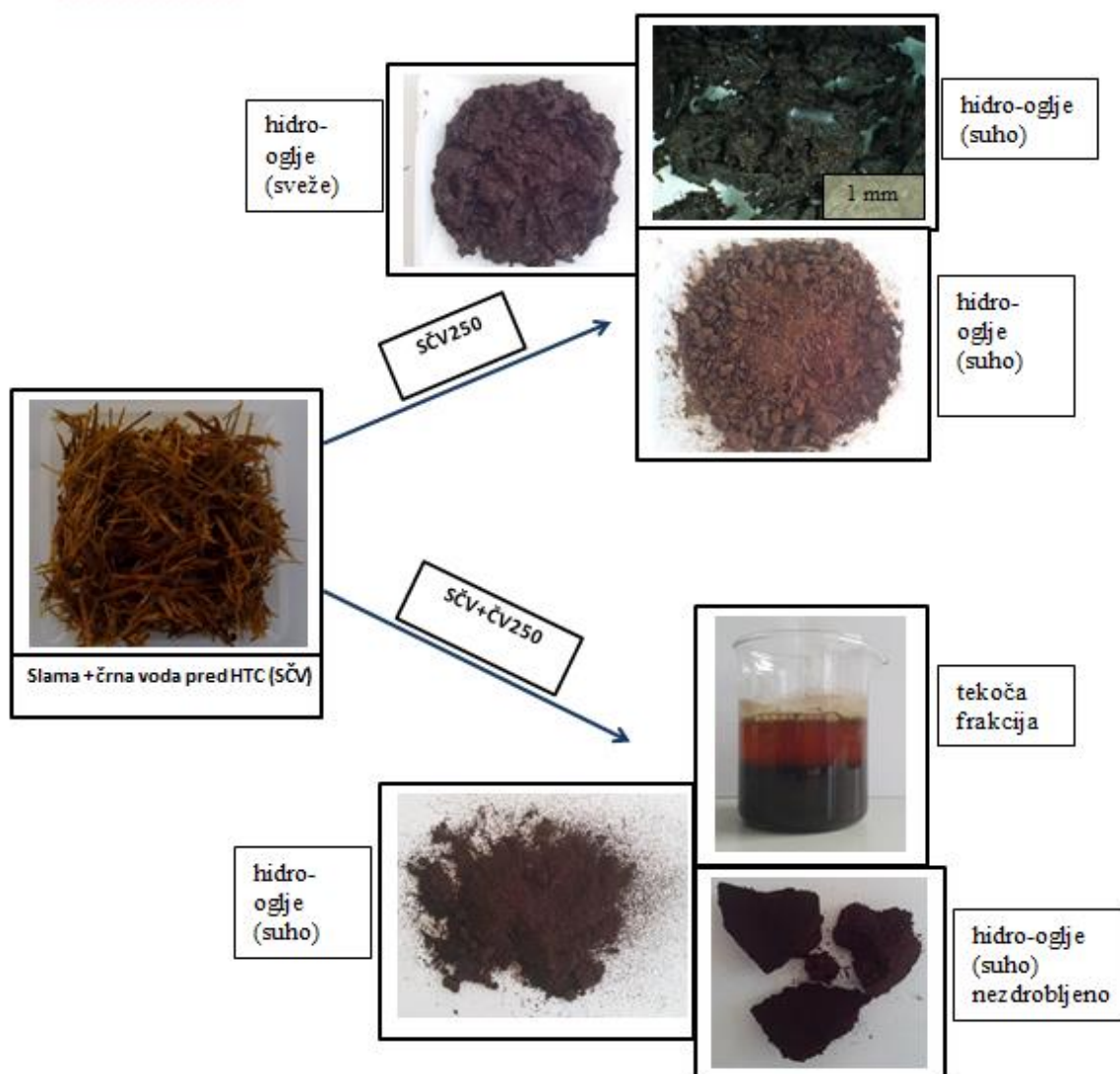
8.2.1 Hidro-ogljje pridobljeno iz slame pomešane z deionizirano/destilirano vodo



Slika 15: Izgled vhodne surovine (S) in produktov HTC (hidro-ogljje) pridobljenih iz mešanice slame in deionizirane vode pri temperaturi HTC 180 °C in 250 °C

Po HTC je bilo hidro-ogljje pridobljeno iz mešanice slame in destilirane vode različno pri temperaturi 180 °C in temperaturi 250 °C. Pri temperaturi 180 °C je bilo podobno prvotni surovini, le, da je bilo bolj zdrobljeno oz. so bili manjši delci in temnejše barve. Prav tako se je po sušenju lahko zmlelo na mlinu (delci slame so bili bolj krhki). Pri temperaturi 250 °C je imelo hidro-ogljje drugačno strukturo. Delci hidro-ogljja so bili bolj drobni kot delci hidro-ogljja pridobljenega pri HTC 180 °C in velikosti 0,3 mm do 5 mm. Hidro-ogljje je bilo temno rjave barve, drobljivo na otip.

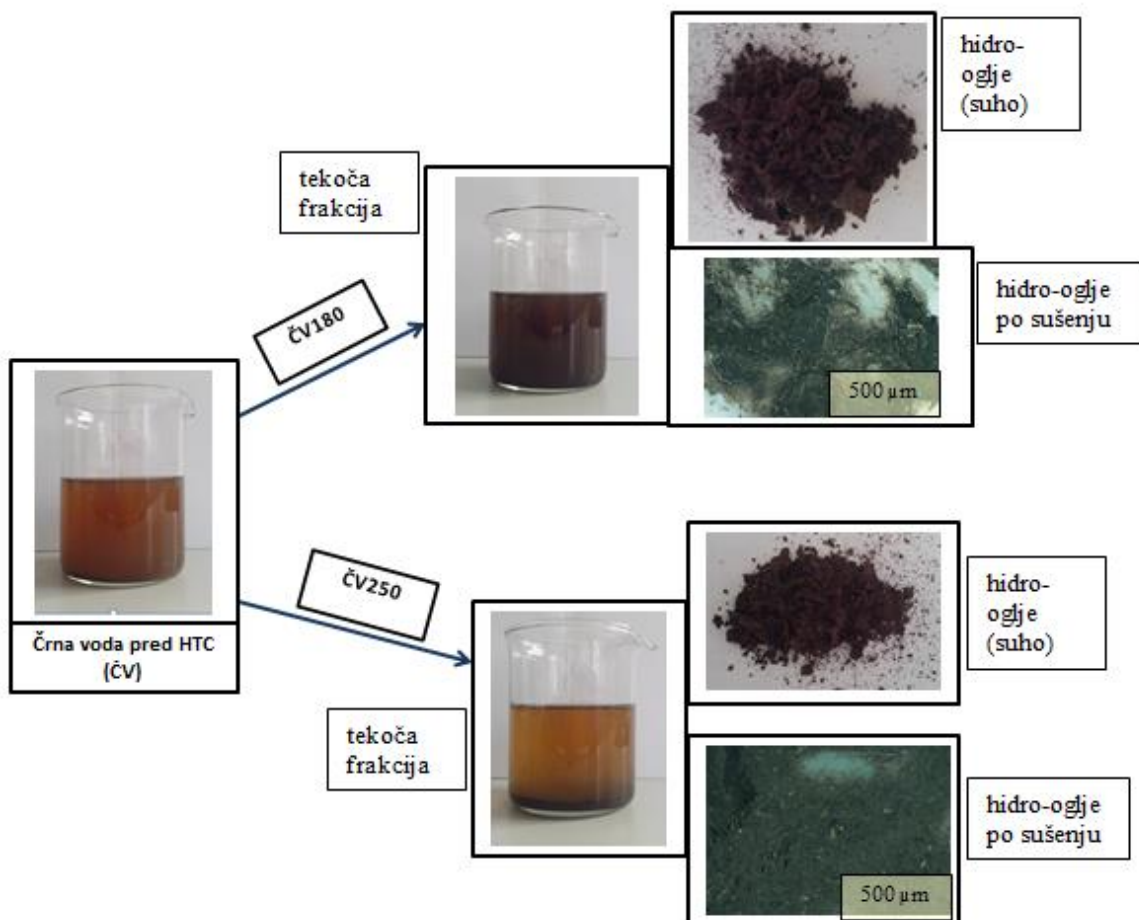
8.2.2 Hidro-ogljje in tekoča frakcija pridobljeni iz slame pomešane s črno vodo po hidrotermalni karbonizaciji



Slika 16: Izgled vhodne surovine (SČV) in produktov HTC (hidro-ogljje in tekoča frakcija) pridobljenih iz mešanice slame in črne vode pri temperaturi HTC 180 °C in 250 °C

Po HTC SČV je bilo pridobljeno hidro-ogljje pri 250 °C temno rjave barve, bilo je drobljivo in se je zlahka strlo v terilnici v prah. Hidro-ogljje pridobljeno iz surovine SČV+ČV pri temperaturi 250 °C je bilo temnejše rjave barve kot hidro-ogljje pridobljeno iz SČV pri temperaturi 250 °C, na otip sipko in se je zdrobilo v prah. Tekoča frakcija pridobljena pri 250 °C je bila bolj gosta, oziroma je imela še veliko koloidnih, dispergiranih delcev, temno do svetlo rjave barve.

8.2.3 Hidro-ogljje in tekoča frakcija iz črne vode po hidrotermalni karbonizaciji



Slika 17: Izgled vhodne surovine črne vode (ČV) in produktov HTC (hidro-ogljje in tekoča frakcija) pridobljenih iz črne vode pri temperaturi HTC 180 °C in 250 °C pred in po sušenju

Pridobljeno hidro-ogljje iz črne vode (ČV) je bilo po HTC pri 180 °C in 250 °C podobno tako po barvi kot strukturi in videzu. Hidro-ogljje je bilo temno rjave barve, z zelo vlaknasto strukturo, tako da se ga ni dalo streti v terilnici. Tekoča frakcija je bila pri 180 °C HTC bolj temne barve v primerjavi s tekočo frakcijo pridobljeno pri 250 °C HTC. Vendar je bilo nastalega hidro-ogljja zanemarljivo malo. Pokončani HTC pri temperaturi 180 °C je nastalo 22,7 g hidro-ogljja, pri temperaturi 250 °C pa 11,4 g hidro-ogljja.

8.3 pH, ELEKTROPREVODNOST IN SUHA SNOV

8.3.1 pH in elektoprevodnost (EC)

Iz preglednice 10 je razvidno, da je bil pH vhodnih surovin bazičen, najbolj bazičen je bil vzorec SČV, saj je vrednost pH znašala 8,52. Prav tako lahko vidimo, da HTC zniža pH vrednost nastalih produktov, tako hidro-oglja kot tekoče frakcije, pri čemer je zakisanje čvrste faze, hidro-oglja, bistveno bolj izrazito, kot zakisanje tekoče faze.

Preglednica 10: pH, elektoprevodnost (EC) in vsebnost suhe snovi v čvrsti in tekoči frakciji

Čvrsta frakcija	EC (mS/cm)	pH	Suha snov (%)
S*	1,1	8,3	25,9
SČV*	1,5	8,5	26,8
S180	1,2	7,1	17,0
S250	4,0	4,8	15,2
SČV250	5,1	5,3	14,4
ČV180	/	/	2,87
ČV250	/	/	5,26
SČV+ČV250	/	/	11,62
Tekoča frakcija			
ČV180	4,5	7,7	0,29
ČV250	4,6	7,6	0,28
SČV+ČV250	4,6	3,9	4,53
ČV*	4,3	8,2	0,35

* vhodne surovine pred HTC; ostali vzorci po HTC

Pri nižji temperaturi (180 °C) se je pH nastalih produktov nekoliko zmanjšal v primerjavi z vhodnimi surovinami, pri višji temperaturi (250 °C) pa je prišlo do znatnega zmanjšanja pH vrednosti nastalih produktov. Slama (S) je imela pred HTC pH 8,3. Po HTC se je pH zmanjšal pri S180 na 7,1 pri S250 pa na 4,8. Do tako izrazitega padca pH vrednosti ni prišlo pri vzorcu ČV250, kjer je pH po HTC znašal 7,6.

Elektoprevodnost se je, v primerjavi z vhodnimi surovinami, z naraščanjem temperature hidrotermalne karbonizacije povečevala. Pri vhodni surovini S je bila izmerjena EC 1,1 mS/cm, po HTC pri 180 °C se je povečala na 1,2 mS/cm, pri temperaturi 250 °C pa je prišlo do drastičnega povečanja na 4,0 mS/cm. Pri SČV pred HTC je EC znašala 1,5 mS/cm, po HTC pa je bila pri SČV250 5,1 mS/cm. Pri črni vodi, ČV, je bila začetna EC pred HTC 4,3 mS/cm, nato pa se je povečevala z naraščanjem temperature HTC. Pri temperaturi 180 °C je bila v nastalem produktu ČV180 4,5 mS/cm, pri temperaturi 250 °C pa je znašala 4,6 mS/cm.

8.3.2 Suha snov

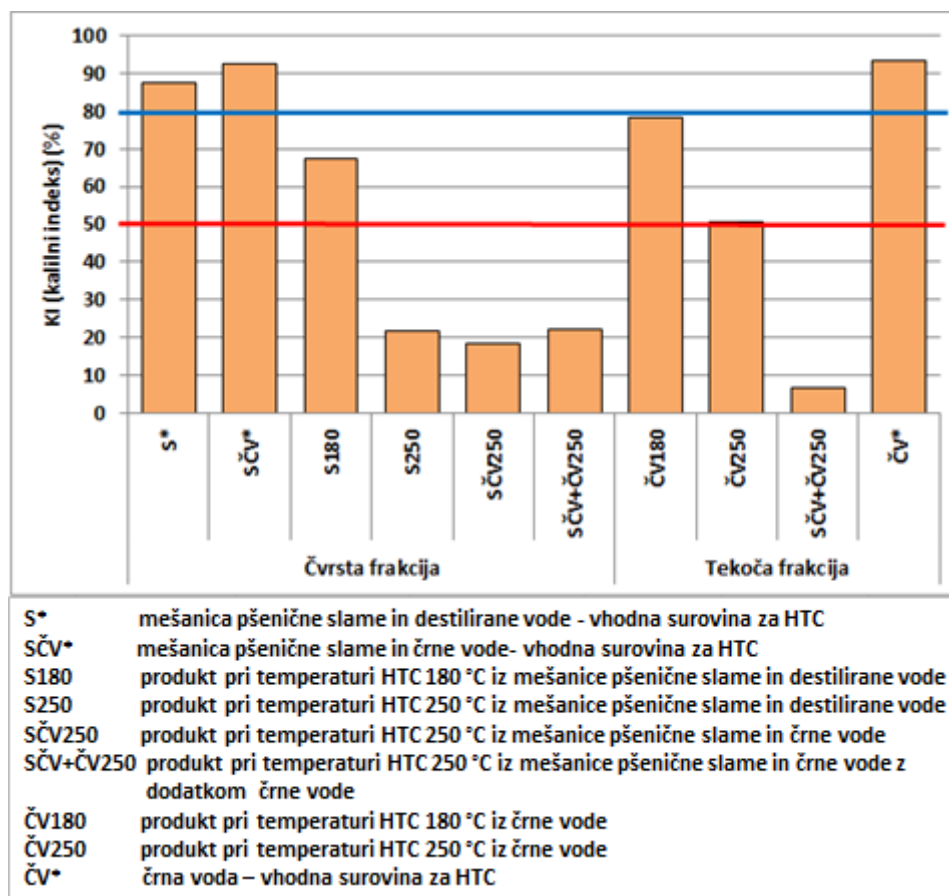
Vsebnost suhe snovi v hidro-oglju se je v primerjavi z vhodnimi surovinami S, SČV ter ČV zmanjšala v nastalih produktih HTC, kot je razvidno iz preglednice 11, kar je posledica razgradnje surovin med procesom HTC.

Preglednica 11: Suha snov vhodnih surovin in nastalih produktov hidrotermalne karbonizacije

Vzorec	m (suha snov) vhodnih surovin	Suha snov produktov	Delež preostale suhe snovi glede na izvorno suho snov
	[g]	(g)	%
ČV180	3,5	3,4	98,1
ČV250	3,5	3,3	94,7
S180	32,5	29,8	91,9
S250	36,1	23,3	64,6
SČV250	35,0	25,3	72,2
SČV+ČV250	36,6	31,1	84,9

8.4 KALILNI TEST Z VRTNO KREŠO

Po opravljenem kalilnem testu nastalega hidro-ogljja po HTC z vrtno krešo (*Lepidium sativum* L.) je bilo opazno zmanjšanje kaljivosti semen vrtno kreše v primerjavi z vhodnimi surovinami (Slika 18).



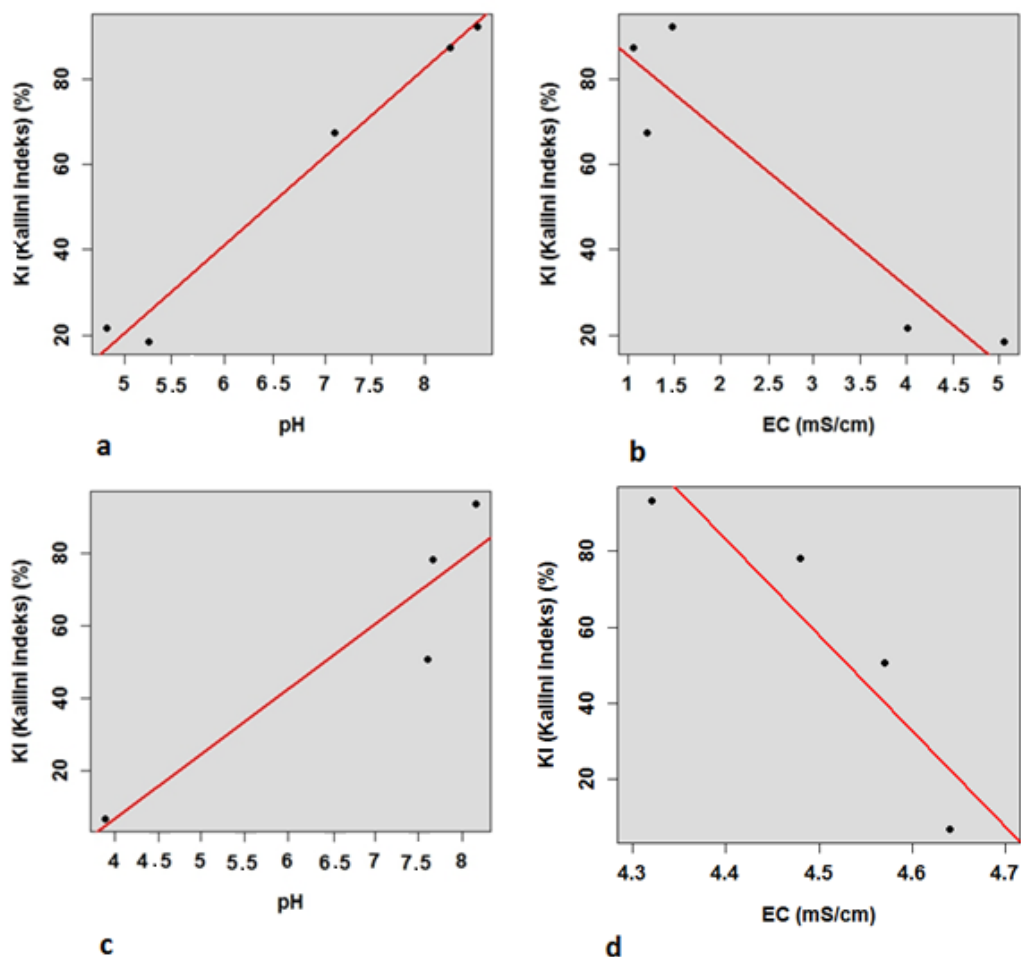
Slika 18: Kalilni indeks za čvrsto frakcijo in tekočo frakcijo (5-krat razredčeni vzorci)

* vhodne surovine pred HTC; ostali vzorci po HTC

Pri vhodnim surovinah ni bilo opaziti znakov fitotoksičnosti, katera bi zavirala kaljivost semen vrtno kreše, saj je kalilni indeks za vodne ekstrakte slame S, znašal 87,6 %, medtem ko je bil pri ekstraktih SČV 92,4 % ter ČV pred HTC 93,4 %.

Pri nastalem hidro-ogljju pridobljenem pri temperaturi 180 °C, S180, se je kalilni indeks zmanjšal za 20,4 % v primerjavi z vhodno surovino S in je znašal 67,5 %. Še bolj izrazito zmanjšanje je bilo opazno pri hidro-ogljju pridobljenem pri temperaturi 250 °C, saj se je kalilni indeks znašal le 21 %. Pri hidro-ogljju, kjer smo kot surovino uporabili SČV in SČV+ČV je bilo pri temperaturi HTC 250 °C opaziti izrazito fitotoksičnost in zaviranje kalitve semen in kasneje rasti korenčic rastlin, saj je kalilni indeks znašal pri hidro-ogljju SČV250 zgolj 18,5 %.

Kalili test z vrtno krešo nastalih tekočih frakcij dobljenih po HTC je pokazal izrazito razliko pri nerazredčeni tekoči frakciji in pri 5-kratni redčitvi dobljene tekoče frakcije z destilirano vodo, enako pa je bilo tudi pri vhodni surovini (neobdelani črni vodi), saj smo pri nerazredčenih tekočih frakcijah, kakor tudi pri neobdelani črni vodi opazili veliko fitotoksičnost oziroma 100 % zaviranje kalitve semen vrtno kreše. Največji kalilni indeks je bil po 5-kratni redčitvi opazen pri neobdelani črni vodi, saj je znašal 93,4 % in ni bilo vidnih znakov fitotoksičnosti oz. zaviranja kalitve semen vrtno kreše (Priloga C) (Slika 18).



Slika 19: Linearna regresija odvisnosti kalilnega indeksa od pH in elektroprevodnosti (EC) za pridobljeno hidro-ogljje (a,b) in tekočo frakcijo (c,d)

pH pridobljenega hidro-ogljja ima statistično značilni vpliv ($p=0,00097$) na kalilni indeks. S povečevanjem pH vrednosti se povečuje vrednost kalilnega indeksa. Odvisnost kalilnega indeksa hidro-ogljja od elektroprevodnosti (EC) je statistično značilna ($p=0,017$) pri stopnji

značilnosti ($\alpha=0,05$). S povečanjem elektroprevodnosti se vrednost kalilnega indeksa hidro-ogljja zmanjšuje. Pri pridobljeni tekoči frakciji pH nima statistično značilnega vpliva ($p = 0.0727$) na kalilni indeks, čeprav je tudi v tem primeru trend jasno viden. Enako je z odvisnostjo kalilnega indeksa tekoče frakcije od elektroprevodnosti (EC) ($p = 0.0828$) pri stopnji značilnosti ($\alpha=0,05$) (Slika 19).

Opazno je bilo tudi, da temperatura HTC vpliva na kalilni indeks dobljene tekoče frakcije. Pri tekoči frakciji, dobljeni pri temperaturi 180 °C, ČV180, je kalilni indeks znašal 78,2 %, kar pomeni, da se že kažejo znaki inhibicije kalitve semen in s tem fitotoksičnosti, kalilni indeks pa se je s temperaturo HTC dodatno zmanjšal, saj je pri tekoči frakciji, dobljeni pri temperaturi 250 °C, znašal pri ČV250 zgolj 50,7 %, z opaznimi izrazitimi znaki zaviranja kalitve semen vrtno kreše. Pri tekoči frakciji, kjer smo dodali slami in črni vodi še dodatno količino črne vode in HTC opravili pri temperaturi 250 °C, se je pokazala zelo velika fitotoksičnost in s tem zaviranje kalitve semen vrtno kreše, saj je kalilni indeks dobljene tekoče frakcije SČV+ČV250 znašal le 6,85 %.

8.5 SKUPNI OGLJIK IN DUŠIK TER C/N RAZMERJE

Pridobljeno hidro-ogljje je po HTC vsebovalo več skupnega C in skupnega N v primerjavi z vhodnimi surovinami. Vsebnost skupnega C je bila večja pri višji temperaturi HTC. Pri hidro-ogljju pridobljenem iz slame in deionizirane vode je bila vsebnost skupnega C pri temperaturi 180 °C (43,63 %) in pri 250 °C (46,76 %) (Preglednica 12).

Preglednica 12: Skupni ogljik in dušik ter C/N razmerje v čvrsti in tekoči frakciji

Čvrsta frakcija	C (%)	N (%)	C/N
S*	42,90	0,340	126,2
SČV*	42,69	0,500	85,2
S180	43,63	0,317	137,6
S250	46,76	0,412	113,5
SČV250	50,93	0,657	77,5
SČV+ČV250	61,88	1,671	37,0
Tekoča frakcija	C (%)	N (%)	C/N
ČV180	0,083	0,032	2,6
ČV250	0,088	0,030	2,9
SČV+ČV250	0,842	0,027	31,2
ČV*	0,068	0,028	2,4

*vhodne surovine pred HTC; ostali vzorci po HTC

Tudi vsebnost skupnega N je bila večja v dobljenem hidro-ogljju kot v vhodnih surovinah in je se je s temperaturo procesa povečevala. Pri hidro-ogljju pridobljenem iz slame in deionizirane vode je bila vsebnost skupnega N pri temperaturi 180 °C (0,317 %) in pri 250 °C (0,412 %). Hidro-ogljje, ki je kot surovino vsebovalo tudi črno vodo (SČV250), je vsebovalo 0,657 % N, medtem ko je bila od dodatku črne vode SČV+ČV250 vsebnost še večja in je znašala 1,671 % N. Razmerje C/N je bilo pri vhodnih surovinah S in SČV nekoliko večje v primerjavi z nastalim hidro-ogljjem, kar pomeni, da se dušik delno veže v hidro-ogljje oz. se med procesom HTC ne pretvori v plinasto fazo. Najnižje C/N razmerje, 37, je imelo hidro-ogljje, katero je bilo proizvedeno iz mešanice slame in črne vode SČV+ČV250.

Po HTC nastala tekoča frakcija je vsebovala več skupnega ogljika in skupnega dušika v primerjavi z vhodnimi surovinami. Črna voda je imela manjšo vsebnost skupnega ogljika, kot dobljene tekoče frakcije pri temperaturi 180 °C in 250 °C (Preglednica 12). Pri

neobdelani črni vodi je bilo C/N razmerje v primerjavi s pridobljenimi tekočimi frakcijami najnižje: 2,4. Največje C/N razmerje, 31,2, je imela tekoča frakcija, katera je bila proizvedena iz mešanice slame in črne vode, SČV+ČV250. To razmerje je skoraj identično frakciji hidro-ogljja iz enake mešanice.

8.6 VSEBNOST TOPNEGA ORGANSKEGA OGLJIKA IN TOPNEGA ORGANSKEGA DUŠIKA

Vsebnost topnega organskega ogljika je bila večja pri nastalem hidro-ogljju kot pred hidrotermalno karbonizacijo torej pri surovinah in je s temperaturo hidrotermalne karbonizacije naraščala., Vsebnost DOC po HTC je npr. pri S250 štirikrat večja kot v izvorni slami (Preglednica 13).

Preglednica 13: Vsebnost topnega organskega ogljika (DOC) in topnega dušika (TNb)

Vzorec	DOC mg/kg**	TNb mg/kg***	DOC/TNb	DOC/Ctot (%)	TNb/Ntot (%)
Čvrsta frakcija					
S*	5372	765,3	7,0	1,25	22,51
SČV*	5919	1013,3	5,8	1,39	20,27
S180	7149	705,3	10,1	1,64	22,25
S250	21568	892,0	24,2	4,61	21,65
SČV250	25811	1604,0	16,1	5,07	24,41
SČV+ČV250	10983	853,3	12,9	1,77	5,11
Tekoči vzorci (tekoča frakcija)	DOC mg/L**	TNb mg/L***	DOC/TNb	DOC/Ctot (%)	TNb/Ntot (%)
ČV180	260,8	399,1	0,7	31,42	124,72
ČV250	153,8	413,1	0,4	17,48	137,70
SČV+ČV250	4276,6	308,3	13,9	50,79	114,19
ČV*	235,6	359,0	0,7	34,65	128,21

*vhodne surovine pred HTC; ostali vzorci po HTC

**DOC = skupni topni organski ogljik v ekstraktu

***TNb=skupni topni dušik

Ctot= skupni ogljik

Ntot=skupni dušik

Vpliv HTC na povečanje topnosti N je manj izrazit kot pri DOC. Vsebnost topnega dušika je s temperaturo hidrotermalne karbonizacije nekoliko naraščala. HTC je v čvrsti frakciji (hidro ogljju) povečala razmerje med topnim organskim ogljikom in skupnim topnim dušikom (DOC/TNb pri S = 7, pri S180 = 10, pri S250 = 24; pri SČV pred HTC = 6 in po HTC pri SČV250 = 16).

Dodatno lahko to potrdimo z razmerjem med topnim organskim ogljikom in skupnim ogljikom: HTC poveča relativni delež DOC glede na skupni ogljik. Topnost dušika se med HTC ne poveča (razmerje med TNb/Ttot ostaja pred in po HTC enako) (Preglednica 13).

8.7 VSEBNOST AMONIJA IN NITRATA

Iz preglednice 14 je razvidno, da je bilo mineralnega dušika, tako amonijskega kot nitrata, v vseh obravnavanih zelo malo, na nivoju do 7 mg/L.

Preglednica 14: Vsebnost amonija in nitrata v čvrsti in tekoči frakciji

Čvrsta frakcija	Amonijski dušik (mg/L)	Nitratni dušik (mg/L)	Nmin (mg/L)	Nmin/TNb
S*	4,01	0,16	4,17	0,005
SČV*	6,76	0,09	6,85	0,007
S180	3,50	0,28	3,78	0,005
S250	0,19	0,31	0,51	0,001
SČV250	0,27	0,32	0,59	0,000
SČV+ČV250	0,14	0,54	0,68	0,001
Tekoča frakcija				
ČV180	1,04	0,31	1,36	0,003
ČV250	1,46	0,25	1,71	0,004
SČV+ČV250	0,62	0,76	1,38	0,004
ČV*	1,88	0,25	2,14	0,006

*vhodne surovine pred HTC; ostali vzorci po HTC

V vhodnih surovinah je bil večji delež amonijskega-N, pri HTC pa se je delež amonijskega-N zmanjšal, malenkost pa se je zvečala vsebnost nitratnega-N. Mineralnega dušika je glede na skupni topni dušik (TNb) v vseh obravnavanjih izjemno malo, le do 0,7 %. HTC ni povzročila pomembne mineralizacije dušikovih spojin in tvorbe mineralnega dušika (Preglednica 14).

8.8 VSEBNOST KARBONATOV IN 'ORGANSKEGA' OGLJIKA

Slama in slama s črno vodo sta vsebovali 5 do 6 % karbonatov oz. do 0,8 % karbonatnega ogljika. Pridobljeno hidro-ogljje je vsebovalo manj karbonatnega ogljika kot začetne vhodne surovine (Preglednica 15).

Preglednica 15: Vsebnost karbonatnega ogljika (C_{karb}) in 'organskega' ogljika (C_{org}) v čvrsti in tekoči frakciji

Čvrsta frakcija	CaCO_3 (%)	C_{karb} (%)	C_{org} (%)
S*	4,9	0,59	42,3
SČV*	6,3	0,76	41,9
S180	4,22	0,51	43,1
S250	3,59	0,43	46,3
SČV250	3,38	0,41	50,5
SČV+ČV250	4,64	0,56	61,3
Tekoča frakcija			
ČV180	0,51	0,06	0,02
ČV250	0,49	0,06	0,03
SČV+ČV250	0,27	0,03	0,81
ČV*	0,57	0,07	< 0,01

*vhodne surovine pred HTC; ostali vzorci po HTC

Obratno je bila vsebnost organskega ogljika večja v dobljenem hidro-ogljju kot v vhodnih surovinah in je se s temperaturo procesa povečevala. Največji delež organskega ogljika

je vsebovalo hidro-ogljje pridobljeno iz mešanice slame, črne vode in z dodatkom črne vode pri temperaturi 250 °C (61,3 %).

Tudi nastala tekoča frakcija je vsebovala manj karbonatov in s tem karbonatnega ogljika v primerjavi z vhodnimi surovinami. V primerjavi z vhodnimi surovinami je nastala tekoča frakcija vsebovala več organskega ogljika; njegov delež se je s temperaturo povečeval. Črna voda je imela zelo majhno vsebnost skupnega C (Preglednica 12), na meji detekcije inštrumenta, zato izračun, ki kaže, da je praktično ves C v ČV v karbonatni obliki, ni zanesljiv.

8.9 KEMIJSKA POTREBA PO KISIKU

KPK je bila izrazito največja, 16600 mg/L, pri tekoči frakciji SČV+ČV250. Pri neobdelani črni vodi je kemijska potreba po kisiku znašala 137 mg/L, medtem ko se je po HTC kemijska potreba po kisiku v ČV zmanjšala na 84 mg/L pri ČV180 in 99 mg/L pri ČV250. Nižja vsebnost KPK pri tekoči frakciji v primerjavi z vhodno surovino (ČV) je verjetno posledica razgradnje organske snovi med procesom HTC (Preglednica 16).

Preglednica 16: Vsebnost KPK (kemijske potrebe po kisiku) v tekoči frakciji

Tekoča frakcija	KPK (kemijska potreba po kisiku) (mg/L)
¹ ČV180	84
² ČV250	99
³ SČV+ČV250	16600
⁴ ČV*	137

*vhodna surovina

8.10 MAKROELEMENTI IN MIKROELEMENTI

Vhodne surovine, katere smo uporabili za hidrotermalno karbonizacijo, so v večini vsebovale manj rastlinskih hranil kot nastali produkti po HTC. Slama je vsebovala najmanj aluminija (Al), manj kot 0,01%, sledi selen (Se), železo (Fe), natrij (Na), nekoliko večje pa so bile vsebnosti P, žvepla (S), magnezija (Mg), bor (B) ter več kot 1 % K. Za hidro-ogljje pridobljeno iz črne vode nismo imeli dovolj vzorca za analizo elementarne sestave. Črna voda je vsebovala največ K 275 mg/kg, sledil je Na, Mg, Ca, P, S, v manjših količinah pa Se, B, Fe in Al. Črna voda in pridobljena tekoča frakcija bi bili pri nas z vidika mejnih vrednosti parametrov, ki veljajo za vode za namakanje rastlin (Priloga E) glede vsebnosti Na (mejna vrednost 70 mg/L) neprimerni kot voda za namakanje rastlin (Preglednica 17), glede vsebnosti nitrata (mejna vrednost 10 mg/L) pa bi bili primerni za namakanje rastlin. Če je mejna vrednost za nitrat večja od 10 mg/L, je potrebno nitrat upoštevati v gnojilni bilanci (lahko namakamo, vendar ne več, kot je dovoljen odmerek N za gnojenje) (Preglednica 14) (2005). Tudi skupnega mineralnega dušika (Nmin) je v ČV le 2,14 mg/L.

Preglednica 17: Vsebnosti elementov v čvrsti in tekoči frakciji

	P	K	S	Ca	Na	Mg	Se	B	Fe	Al
Čvrsta frakcija	%	%	%	%	%	%	mg/kg	mg/kg	%	%
S*	0,04	1,11	0,09	0,18	0,002	0,084	0,1	<1	0,013	<0,01
S180	0,04	0,78	0,07	0,19	0,002	0,080	<0,1	<1	0,015	<0,01
S250	0,06	1,33	0,10	0,25	0,004	0,112	<0,1	1	0,032	0,02
SČV*	0,06	1,24	0,08	0,22	0,070	0,107	0,1	1	0,009	<0,01
SČV250	0,07	1,63	0,09	0,36	0,089	0,138	0,2	2	0,02	<0,01
SČV+ČV250	0,26	0,27	0,11	0,52	0,049	0,104	0,3	3	0,033	0,02
Tekoča frakcija	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
ČV180	19,4	275	18	16	204	27	2,7	180	268	137
ČV250	2,6	271	12	19	204	42	1,3	173	36	79
SČV+ČV250	6,8	1149	31	148	216	108	*	<400	<10000	<600
ČV*	11,7	275	10	12	205	31	2,4	141	185	67

*vhodne surovine pred HTC; ostali vzorci po HTC

** meritve niso podane zaradi visoke interferenice drugih elementov

Vsebnosti P, K, S, Ca, Na, Mg, Se, B, Fe in Al v nastalem hidro-ogljju so se pri S180 zmanjšale v primerjavi z vhodno surovino (S). Pri višji temperaturi (250 °C) HTC pa je bila vsebnost P, K, Ca, Mg, S, B in Al v hidro-ogljju večja v primerjavi z vhodno surovino (S). Enako je bilo pri hidro-ogljju, kjer smo za vhodno surovino uporabili slamo in črno vodo (SČV). Pri nastali tekoči frakciji se je vsebnost S, Ca, B in Al povečala v primerjavi z vhodno surovino (ČV).

8.11 TEŽKE KOVINE

Slama kot vhodna surovina hidrotermalne karbonizacije je vsebovala največ mangana (Mn), 11 mg/kg, nato Zn 4,3 mg/kg, Cu 2,46 mg/kg, kroma (Cr) 1,9 mg/kg, molibdena (Mo) 1,61 mg/kg, manj kot 1 mg/kg pa Cd, svinca (Pb), živega srebra (Hg), najmanj pa niklja (Ni) 0,3 mg/kg. Nastali produkti S in SČV po HTC so vsebovali več težkih kovin kot vhodni surovini. Črna voda je vsebovala največ Cu 331,1 µg/L, sledi Zn 202,4 µg/L in Ni 184 µg/L, v manjših količinah pa Cr, Mn, Pb, Mo, Hg in Cd (Preglednica 18).

Preglednica 18: Vsebnosti težkih kovin v čvrsti in tekoči frakciji

	Cu	Ni	Cd	Zn	Pb	Cr	Mn	Hg	Mo
Čvrsta frakcija	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	μg/kg	mg/kg
S*	2,46	0,3	0,06	4,3	0,92	1,9	11	9	1,61
S180	2,92	0,7	0,06	6,8	1,36	2	12	5	1,58
S250	4,24	10,4	0,17	11,6	2,91	4,3	17	5	4,1
SČV*	20,84	1,6	0,05	15,6	4,27	1,8	12	13	1,78
SČV250	37,10	11,7	0,11	25,6	7,12	4,5	18	7	3,87
SČV+ČV250	264,22	22,1	0,14	120,2	44,6	6,5	19	4	5,52
Tekoča frakcija	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L
ČV180	412,4	198,5	0,1	271,7	22,4	39,2	3,48	<0.1	20,3
ČV250	50	100,3	0,07	60,6	2,1	55,5	6,51	<0.1	64,5
SČV+ČV250	<80	<300	<700	1857	<4000	<300	583	*	<300
ČV*	331,1	184,6	0,15	202,4	22,9	41,8	2,89	<0.1	3,9

*vhodne surovine pred HTC; ostali vzorci po HTC

** meritve niso podane zaradi visoke interferenze drugih elementov

Pri nastalem hidro-ogljju so se vsebnosti težkih kovin (Cu, Ni, Cd, Zn, Pb, Cr, Mn, Mo) po HTC povečale v primerjavi z vhodnimi surovinami. Vsebnost Hg pa se je v nastalem hidro-ogljju po procesu HTC zmanjšala v primerjavi z vhodno surovino. Pri visoki T (in verjetno še bolj ob sočasnem velikem pritisku) postane Hg hlapen. Pri normalnih pogojih vre pri 357 °C, pri 40 barih pa pri 40-krat nižji T = pri 9 °C, če uporabimo splošno plinsko enačbo (Mercury ..., 2016).

Pri nastali tekoči frakciji so se vsebnost Ni, Cd, Zn in Cu v hidro-ogljju ČV180 povečale v primerjavi z vhodno surovino (ČV). Ob dodatku slame SČV+ČV250 se je vsebnost v nastali tekoči frakciji Ni, Cd, Zn in Cu povečala. Vsebnost Mn in Mo se je v nastali frakciji povečala v primerjavi z vhodnimi surovinami. Pri Hg so bile vsebnosti tako v tekoči frakciji kot pri surovini pod 0,1 mg/kg. Vsebnost svinca je bila v tekoči frakciji manjša kot v surovini, razen pri tekoči frakciji z dodatkom slame in črne vode. Za krom je bila vsebnost večja od surovine pri ČV250 in SČV+ČV250 ter manjša pri ČV250.

9 RAZPRAVA IN SKLEPI

9.1 RAZPRAVA

9.1.1 pH, elektoprevodnost in suha snov

Nastalo hidro-ogljje je imelo pH v območju kislega, medtem ko so imele vhodne surovine nevtrarno pH vrednost, kar nakazuje na to, da se je pH po procesu hidrotermalne karbonizacije močno zmanjšal, kar je verjetno posledica tvorbe in ostanka topnih organskih spojin v nastalem hidro-ogljju (Cazorla-Amoros in sod., 2013). Povečanje skupnega ogljika in zmanjšanje hlapnih organskih snovi pri hidro-ogljju ter ravno obratno pri surovinah nakazuje na to, da je potekel proces hidrotermalne karbonizacije. V prvih šestdesetih minutah procesa naj bi se odstranilo le hlapne organske spojine na površini, s povečanjem reakcijskega časa pa naj bi se postopno količina hlapnih organskih spojin še zmanjšala (Cazorla-Amoros in sod., 2013). Temperatura, pri kateri je potekal proces hidrotermalne karbonizacije, ima velik vpliv na pH vrednost nastalih produktov, saj je bil pH pri nižji temperaturi večji kot pri višji temperaturi HTC. Eden od vzrokov za znižanje pH vrednosti nastalih produktov po HTC je slama, saj smo v produktih, kjer ni bila prisotna slama, izmerili višji pH. Pri tekoči frakciji smo ugotovili, da je kislota, zaradi nastanka organskih kislin, ki nastanejo med postopkom hidrotermalne karbonizacije zaradi razgradnje organskih snovi, kot so ugotovili tudi Cazorla-Amoros in sod., 2013. Iz karbonatov, prisotnih v surovinah, se je med HTC verjetno tvoril CO_2 , ki je lahko disociiran oz. tvori ogljikovo kislino (H_2CO_3) ali pa se veže z organskimi spojinami in tvori organske kisline; prav sproščeni CO_2 je lahko pomemben vir kislosti.

Elektroprevodnost (EC), ki je pokazatelj skupne vsebnosti topnih soli oz. kationov in anionov v vodni raztopini hidro-ogljja in tekoče frakcije, se je po procesu hidrotermalne karbonizacije povečala, kar je znak mineralizacije organskih spojin. Ker je bila skupna vsebnost soli v ekstraktu tako pri nastalem hidro-ogljju in tekoči frakciji velika, EC je presegla 3,0 mS/cm, bi lahko koncentracija soli negativno vplivala na kalitev rastlin (Manios in sod., 1989). Med solmi najbolj izstopata kalij in natrij (oba v tekočih frakcijah nad 200 mg/L), vsebnost ostalih ionov pa je sorazmerno majhna. Na povečanje EC bi lahko bistveno vplivala vsebnost hidrogen-karbonata ali prostega karbonata, kar sklepamo na podlagi meritve karbonata, ki ga je bilo v tekočih produktih HTC med 2700 – 5100 mg/L (Preglednica 15).

Zmanjšanje suhe snovi v nastalem hidro-ogljju je lahko posledica tega, da se je del H in O pretvoril v plinasto fazo iz vhodnih surovin med procesom hidrotermalne karbonizacije. Vsebnost ogljika se poveča, medtem ko so razmerja H/C in O/C razmerja v hidro-ogljju manjša v primerjavi z izhodnimi surovinami (Mohammed Salem Ali Salem, 2013). Največ suhe snovi se pretvori v plin pri S250 in sicer 35 % najmanj pa pri ČV180 1,9 %.

9.1.2 Kalilni indeks

Če kalilni indeks po opravljenem kalilnem testu znašal več kot 50 % ($\text{KI} > 50 \%$) pomeni, da sta nastalo hidro-ogljje in tekoča frakcija uporabna kot organsko gnojilo v kmetijstvu. Pri $\text{KI} > 50 \%$ do 80 % so produkti uporabni za gnojenje pred setvijo ali saditvijo; taka snov ob gnojenju ne sme priti v neposreden stik s koreninami ali kalečimi semeni, temveč se mora v tleh nekaj časa (nekaj dni) dodatno stabilizirati. Kalilni indeks nad 80 % ($\text{KI} > 80 \%$) pomeni, da sta nastalo hidro-ogljje in tekoča frakcija nefitotoksična, tudi če prideta v

neposreden stik z rastočimi rastlinami in ne zavirata kalivosti semen (Baca et al, 1990; Zucconi et al, 1981). V naši raziskavi bi bilo za uporabo v kmetijstvu primerno samo hidro-ogljje, ki je bilo proizvedeno iz slame pri temperaturi hidrotermalne karbonizacije 180 °C, saj je tu kalilni indeks znašal 67,5 %. Ostala hidro-ogljja so imela kalilni indeks okrog 20 %, kar pomeni, da niso primerna za neposredno uporabo za gnojenje. Takšna hidro-ogljja bi bilo potrebno dodatno obdelati pred aplikacijo v tla. Ena izmed fizičnih metod je sušenje ali segrevanje, ki lahko zmanjša oz. odstrani toksične in hlapne snovi (Toufiq Reza in sod., 2014). Druga fizična metode je pranje svežega hidro-ogljja s toplo ali hladno vodo (Toufiq Reza in sod., 2014). Kemična metoda detoksifikacije je tretiranje hidro-ogljja s vodikovim peroksidom (H_2O_2), ki oksidira aromatski ogljik in hlapne toksične komponente oksidativno razcepi v manjše nenevarne molekule (Toufiq Reza in sod., 2014). Biološka metoda je kompostiranje hidro-ogljja (njegovo dodajanje v kompostni proces), kjer se toksične spojine v hidro-ogljju razgradijo preko mikrobnih združb v kompostnih kupih (Toufiq Reza in sod., 2014).

Po opravljenem kalilnem testu z vrtno krešo (*Lepidium sativum* L.) nastalih tekočih frakcij smo pri nerazredčenih, kakor tudi pri neobdelani črni vodi, opazili zelo veliko fitotoksičnost oziroma 100 % zaviranje kalitve semen vrtno kreše. Največji kalilni indeks je bil po 5-kratni redčitvi opazen pri neobdelani črni vodi, 93,4 % in ni bilo vidnih znakov fitotoksičnosti oz. zaviranja kalitve semen vrtno kreše. Za uporabo v kmetijstvu bi bila primerna 5-krat razredčena tekoča frakcija proizvedena iz črne vode pri temperaturi 180 °C, saj je tu kalilni indeks znašal 78,2 %, temperatura pa je bila dovolj velika (180 °C), da bi uničila morebiti prisotne patogene organizme v ČV. Pri ČV, obdelani pri temperaturi 250 °C in 5-kratni redčitvi, je bil KI 50,7 %, še na meji uporabnosti za gnojenje rastlin. Neprimerna pa bi bila tekoča frakcija pridobljena iz slame in črne vode (SCV+ČV), kjer je kalilni indeks kljub redčitvi znašal komaj 6,85 %. Z redčenjem človeškega urina so preprečili njegovo fitotoksičnost in dosegli velike pridelke pri gnojenju z njim (Richert in sod., 2010). Fitotoksičnost in s tem zaviranje rasti rastlin pri dobljenih produktih gre delno pripisati procesu hidrotermalne karbonizacije, kjer se verjetno pod vplivom procesnih pogojev začnejo iz surovin med razgradnjo sproščati fitotoksične substance, ki so nato prisotne v nastalih produktih, delno pa vhodnim surovinam (Toufiq Reza in sod., 2014). Povečana temperatura HTC zveča fitotoksičnost.

Prav tako lahko na kalilni test pri nastalem hidro-ogljju ter tekoči frakciji vpliva nizek pH oz prisotnost hlapnih organskih kislin. Na kalitev rastlin oziroma sam kalilni indeks bi lahko vplivala tudi koncentracija soli, saj je EC tako v hidro-ogljju kot tekoči frakciji presegla 2,45 mS/cm, to je mejna vrednost, pri kateri lahko koncentracija soli negativno vpliva na kalitev vrtno kreše (Barral in Paradelo, 2011). Iz dobljenih rezultatov lahko sklenemo, da se z naraščajočo temperaturo hidrotermalne karbonizacije povečuje fitotoksičnost nastalih produktov, tako hidro ogljja kot tekoče frakcije. V veliki meri na kalilni indeks vpliva tudi vrsta vhodne surovine; slama, sama ali pomešana s črno vodo tvori po HTC fitotoksične produkte.

9.1.3 C/N razmerje, skupni dušik in ogljik

Pri razgradnji organske snovi v tleh ima pomembno vlogo C/N razmerje. Če je razmerje surovin, ki jih uporabimo za gnojenje širše od 25, potem je na voljo dovolj C vendar premalo N, zato se ves dušik, ki je na razpolago v tleh, vgradi v biomaso, torej govorimo o neto imobilizaciji N. V našem primeru je bilo razmerje C/N hidro-ogljja in surovin, iz katerega je nastal, zelo široko, saj je bilo največje C/N razmerje kar 126,2, najnižje pa 37,0 kar pomeni, da bi pri uporabi hidro-ogljja za gnojenje v tleh verjetno prišlo do neto

imobilizacije dušika, odvisno od dostopnosti ogljika in dušika za mikrobe v tleh. Nastalo hidro-ogljje je imelo nižje oziroma ožje razmerje C/N v primerjavi z vhodnimi surovinami, kar pomeni, da se dušik delno veže v hidro-ogljje oz. se med procesom HTC ne pretvori v plinasto fazo. Manjšanje C/N razmerja med razgradnjo organskega materiala pri HTC je posledica nastajanja ogljikovih spojin (CO_2 , hlapne maščobne kisline), ki zapiščajo sistem s plinsko fazo.

Nastala tekoča frakcija po HTC, kot tudi surovina (črna voda), je imela C/N razmerje pod 3, razen, kjer je bila dodana slama je bilo C/N razmerje širše - 31,2. Če bi aplicirali v tla tako dobljeno tekočo frakcijo z ozkim razmerjem C/N, lahko pričakujemo, da bo v tleh po aplikaciji oziroma gnojenju prišlo do hitre dostopnosti dušika, ki bi bil na voljo rastlinam. Razmerje C/N v tekoči frakciji je primerljivo s tekočimi organskimi gnojili (npr. prašičjo ali perutninsko gnojevko (Mihelič in sod., 2010).

Posledica procesa hidrotermalne karbonizacije je povečanje vsebnosti ogljika v hidro-ogljju. Visok delež ogljika se med hidrotermalno karbonizacijo ohrani v hidro-ogljju, preostanek pa v glavnem ostane v obliki raztopljenih organskih spojin, kar ugotavljajo tudi drugi raziskovalci (Cazorla-Amoros in sod., 2013). Od skupne vsebnosti ogljika je največji delež ogljika v nastalem hidro-ogljju, tekoči frakciji in tudi v surovinah predstavljal organski ogljik, v manjši meri pa je bil prisoten tudi karbonatni ogljik. Vsebnost karbonatnega ogljika se je v nastalih produktih po hidrotermalni karbonizaciji zmanjšala v primerjavi s surovinami, zaradi poteka procesa razgradnje karbonatov (sproščanja CO_2) (Preglednica 15). Očitno pride do delnega 'razklopa' karbonatov, še posebej pri 250°C . Znižanje pH vrednosti med procesom HTC je posledica preoblikovanja različnih organskih kislin v ocetno, mravljinčno, mlečno kislino in aminokisline.

9.1.4 Amonij in nitrat

Zmanjšanje amonija v tekoči frakciji je posledica tega, da nastalo hidro-ogljje lahko absorbira amonij (Danso-Boateng in sod., 2014), vendar pa se lahko absorbirani amonij spere med nadaljnjo obdelavo hidro-ogljja, kot je na primer pranje hidro-ogljja s toplo ali hladno vodo ali izhlapi med sušenjem pri 105°C (Danso-Boateng in sod., 2014). Razlog za zmanjšanje amonija in povečanje nitrata v nastalem hidro-ogljju in tekoči frakciji je iskati v tem, da je prišlo med procesom hidrotermalne karbonizacije do oksidacije amonija v nitrat in dušikovo kislino. Poudariti pa je potrebno, da je bilo tako v surovinah kot v produktih mineralnih oblik dušika zelo malo (2 mg/L v ČV oz. le $0,6\%$ od skupnega N).

Glavnina N je tudi v produktih HTC v organskih spojinah. HTC sicer spodbudi oksidacijo N-spojin, pri višji temperaturi bolj izrazito, vendar HTC nima pomembnega vpliva na povečanje topnosti dušika, zato se tudi količina nitratnega-N ni pomembno povečala.

9.1.5 Topni organski ogljik in topni organski dušik

Vsebnost topnega organskega ogljika v hidro-ogljju je po hidrotermalni karbonizaciji narastla v primerjavi s surovinami. Ker se med HTC sprošča del ogljika v obliki plinov, bi sklepali, da bo v hidro-ogljju vsebnost DOC manjša. Naš rezultat je bil obraten, v hidro-ogljju povečana vsebnost DOC nakazuje, da se velik del sproščenega ogljika zadrži v porah hidro-ogljja oziroma se absorbira v nastalem hidro-ogljju. HTC povzroči izrazito sprostitev ogljika iz slame, vsebnost DOC po HTC je npr. pri S250 štirikrat večja kot v izvorni slami. Pri tekoči frakciji ni bilo opaziti tako izrazitih razlik glede vsebnost topnega organskega ogljika v primerjavi s surovino, razen pri tekoči frakciji (SČV+ČV250), kjer je bila dodana

črna voda, in je bila vsebnost topnega organskega ogljika 4276,6 mg/L, kar je približno 18-krat več v primerjavi s surovino. Pri vsebnosti skupnega topnega dušika pa prav tako ni bilo zaznati bistvenih razlik med nastalimi produkti (tekoča frakcija) in surovinami. Vendar je pri topnih oblikah dušika potrebno biti pazljiv, saj pri prevelikih odmerkih gnojenja ali danih v nepravem času lahko pride do izgub dušika: izpiranja v podtalnico ali površinske vode, denitrifikacije, ali celo do poškodb rastlin zaradi toksičnega delovanja. HTC je v čvrsti frakciji (hidro oglju) povečala razmerje med topnim organskim ogljikom in skupnim topnim dušikom, kar kaže, da se pri hidrotermalni karbonizaciji predvsem v hidro-oglju poveča topnost organskih spojin, predvsem brez-dušičnih (Preglednica 13).

9.1.6 Kemijska potreba po kisiku

Pri tekoči frakciji smo izmerili tudi KPK. Po opravljeni hidrotermalni karbonizaciji smo pričakovali nižje vrednosti KPK, ker naj bi se v tem postopku organska snov (ogljik) pretvorila v hidro-oglje. Izmerjena vrednost za KPK je bila, v primeru, ko je bila črni vodi dodana slama, zelo visoka in je znašala 16600 mg O₂/L, kar pomeni, da se ogljik ni pretvoril v elementarno obliko (oglje), ampak je ostal v oksidabilni obliki (podvrženost oksidaciji s K₂Cr₂O₇). Na izrazito povečano vsebnost KPK je tako vplivala slama in velik delež C_{org}, od katerega je sorazmerno velik delež topnega ogljika (v tekoči frakciji je delež DOC 17 % do 50 % od C_{org}; Preglednica 13).

9.1.7 Težke kovine

Hidro-oglje dobljeno po HTC bi se glede na mejne vrednosti težkih kovin, ki veljajo za uvrstitev komposta v kakovostni razred, uvrstilo v 1. kakovostni razred po uredbi Ur. l. RS, št. 56/15 (Priloga D), kar pomeni, da so vsebnosti kovin v produktih HTC iz črne vode in pšenične slame, majhne in njihov vnos v tla ne bi predstavljal pretirane obremenitve. Višje temperature HTC vodijo sicer v povečanje vsebnosti težkih kovin (npr. Pb, Cr, Cu, Zn in Mn) v nastalem hidro-oglju. Zang in sodelavci (2014) so ugotovili, da med procesom HTC pride do raztapljanja težkih kovin, ki se adsorbirajo v hidro-oglju in tako se zmanjša biorazpoložljivost oz. biodostopnost težkih kovin.

9.1.8 Makro in mikroelementi

Črna voda bi bila kot tekoče gnojilo premalo hranilna. Za uspešno rast rastlin v hidroponski raztopini potrebujemo na primer skupnega mineralnega dušika (N_{min}) od 150-200 mg/L (Formulating ..., 2013), črna voda pa ga vsebuje zelo malo le 2,14 mg/L. Fosforja potrebujemo 60 mg/L, v črni vodi ga je le 11,7 mg/L. Vsebnost kalija v črni vodi bi zadostila potrebam rastlin po kaliju, saj ga potrebujejo 300 mg/L (Formulating ..., 2013) v črni vodi pa ga imamo 275 mg/L. Potrebam rastlin v hidroponski raztopini po Ca, Mg, S, Fe, B, Mn, Zn, Cu in Mo, ki jih rastline potrebujejo za rast, črna voda ne bi zadostila. Potrebe rastlin za rast v hidroponski raztopini po Ca so 100 mg/L, Mg 50 mg/L, S 60 mg/L, Fe 3 mg/L, B 0,5 mg/L, Mn 0,2 mg/L, Zn 0,05 mg/L, Cu 0,05 mg/L, Mo 0,5 mg/L (Formulating ..., 2013). Pridobljena tekoča frakcija kot tekoče organsko gnojilo prav tako ne bi zadostila potrebam rastlin v hidroponski raztopini po makroelementih in mikroelementih. Zahtevam, ki jih mora izpolnjevati gnojilo pri hidroponski pridelavi rastlin, se najbolje približa tekoča frakcija SČV+ČV, vseeno primanjkuje N, P, S, B in Mn. Slednjo bi lahko uporabili kot gnojilo ob dodatku ustreznih mineralnih gnojil. Pri ostalih tekočih frakcijah in črni vodi bi bilo potrebno dodati makro in mikroelemente, enako je pri pridobljenem hidro-oglju, kjer je hranil prav tako premalo, da bi ga lahko uporabili kot

samostojno organsko gnojilo, ki bi vsebovalo zadostno količino makro in mikroelementov za rast rastlin.

Črna voda in pridobljena tekoča frakcija po HTC bi bili pri nas z vidika mejnih vrednosti parametrov, ki veljajo za vode za namakanje rastlin, zaradi velike vsebnosti natrija neprimerni kot voda za namakanje rastlin oz. bi jo morali redčiti v razmerju 1 del ČV proti 3 delom čiste vode. Vsebnost Na je okrog 200 mg/L in presega dovoljenih 70 mg/L (2005). V nekaterih državah EU za ponovno uporabo vode za namakanje v kmetijstvu z vidika KPK in skupnega dušika veljajo različne mejne vrednosti. Tako na primer v Cipru znaša mejna vrednost za KPK 70 mg/L, v Franciji 60 mg/L in v Italiji 100 mg/L. Dobljeni tekoči frakciji ČV180 (84 mg/L) in ČV 250 (99 mg/L) bi bili glede mejnih vrednosti KPK, ki veljajo v nekaterih državah EU primerni za namakanje v kmetijstvu v Italiji, medtem ko imata črna voda (137 mg/L) in SČV+ČV250 (16600 mg/L) previsoki vrednosti KPK.

Mejne vrednosti za skupni dušik (če je meja prekoračena, je potrebno dušik v vodi za namakanje upoštevati v gnojilnem načrtu) so v Cipru 15 mg/L, v Grčiji 30 mg/L, v Italiji 15 mg/L in v Španiji 10 mg/L (Kirhensteine in sod., 2016). Ker je bilo v topnih frakcijah po HTC vsebnost topnega dušika (TNb) med 300 in 400 mg/L (Preglednica 13), bi morali pri namakanju upoštevati dušik v bilanci hranil.

9.2 SKLEPI

Prvo delovno hipotezo, da se pri hidrotermalni karbonizaciji v pridobljenem hidro-ogljju ohrani večina ogljika iz črne vode, lahko potrdimo, saj sta se deleža skupnega organskega ogljika, kakor tudi vsebnost topnega organskega ogljika še povečala v nastalem hidro-ogljju po končani hidrotermalni karbonizaciji v primerjavi s vhodnimi surovinami. Nekaj C se med HTC izgubi v obliki izhajajočih plinov (njihove vsebnosti nismo merili).

Naslednjo delovno hipotezo, da so produkti HTC fitotoksični (ovirajo kalitev rastlin), in da v primerni razredčitvi fitotoksičnost izzveni, lahko prav tako potrdimo. Nastalo hidro-ogljje in tekoča frakcija sta bila fitotoksična in sta ovirala kalitev rastlin po opravljenem kalilnem testu z vrtno krešo (*Lepidium sativum* L.). Po 5-kratni redčitvi z vodo hidro-ogljje pridobljeno iz slame pri 180 °C in tekoča frakcija proizvedena iz črne vode pri 180 °C in 250 °C nista bila več fitotoksična (KI > 50%).

Tretjo hipotezo, da se vsebnost dušika kot pomembnega hranila za rastline v pridobljenem hidro-ogljju še poveča v primerjavi z izvirno črno vodo lahko potrdimo. V nastalem hidro-ogljju se je delež skupnega dušika v povprečju povečal za 81 %, delež skupnega topnega dušika pa za 14 %.

Hipotezo, da višje temperature HTC povečajo vsebnosti težkih kovin Pb, Cr, Cu, Zn in Mn v hidro-ogljju, prav tako lahko potrdimo (Preglednica 18).

10 POVZETEK

V revnejših državah oziroma v državah v razvoju so slabe sanitarne razmere postale zelo velik problem, saj na leto v svetovnem merilu zaradi fekalnih kontaminacij umre veliko število ljudi, med njimi tudi veliko otrok. Za blažitev slabih sanitarnih problemov je eden ključnih pristopov raziskovanje novih, trajnostnih in cenovno dostopnih tehnologij. Te tehnologije morajo biti sposobne dobro obdelati fekalne in druge komunalne odpadke brez kakršnih koli zdravstvene in okoljske škode in morajo biti konkurenčne obstoječim postopkom. Ena takšnih je HTC, ki je termokemični proces pretvorbe biomase z višjo vsebnostjo vlage v trdno ogljično snov (hidro-ogljje), tekoče (vodne) in plinaste produkte. Postopek poteka pod pritiskom in brez kisika v neprodušno zaprtem reaktorju pri zmerni temperaturi (do 300 °C). HTC ne zahteva sušenja in temperatura tega procesa omogoča uničenje patogenov, in ustvarja zanemarljivo malo ali nič emisij toplogrednih plinov.

Uporaba hidro-ogljja in tekoče frakcije pridobljene iz črne vode (blato, urin, toaletni papir) s hidrotermalno karbonizacijo kot alternativni vir gnojila v kmetijstvu, lahko zmanjša stroške nakupa gnojil in učinke onesnaževanja okolja zaradi prekomerne uporabe mineralnih gnojil. V manj razvitih državah bi z uporabo HTC lahko preprečili fekalne kontaminacije, zmanjšali umrljivost in povečali pridelke kmetijskih kultur.

Ugotovili smo, da se med hidrotermalno karbonizacijo ohrani visok delež ogljika v hidro-ogljju, preostanek pa v glavnem ostane v obliki raztopljenih organskih spojin, kar kažejo meritve KPK. pH vrednost nastalega hidro-ogljja je kislja, prav tako tudi tekoča frakcija zaradi nastanka organskih kislin (Danso-Boateng in sod., 2014). Zaradi velike skupne vsebnosti soli v ekstraktu (tako pri nastalem hidro-ogljju in tekoči frakciji je EC močno preseгла 3,0 mS/cm, bi lahko koncentracija soli vplivala zaviralno na kalitev rastlin (Manios in sod., 1989). Višje temperature HTC vodijo v povečanje vsebnosti težkih kovin (npr. Pb, Cr, Cu, Zn in Mn) v hidro-ogljju. Med procesom HTC pride do raztapljanja težkih kovin, ki so nato razpoložljive za kopičenje v hidro-ogljju po končanem procesu HTC. Vseeno so produkti po HTC vsebovali majhne koncentracije kovin; kovine ne predstavljajo ovire za uporabo produktov HTC za namene gnojenja ali izboljšave tal. V našem primeru je bilo C/N razmerje surovin širše od 25 kar pomeni, da bi pri gnojenju s z njimi v tleh prišlo do neto imobilizacije N. Nastalo hidro-ogljje je imelo ožje razmerje C/N v primerjavi z vhodnimi surovinami, saj se je del ogljika med procesom HTC pretvoril v plinsko obliko in zapustil sistem, ko smo posodo po končanem procesu odprli. Vseeno je bilo C/N razmerje hidro ogljja iz slame in črne vode še vedno veliko, od 37 do 140 (odvisno od količine dodane črne vode, ki v mešanico vnaša več dušika in znižuje C/N razmerje). Če bi v tla dali nastalo hidro-ogljje s tako širokim C/N razmerjem, bi potem rastlinam primanjkovalo dušika. Dobljena tekoča frakcija imela C/N razmerje pod 3, če bi jo aplicirali v tla lahko pričakujemo, da bo v tleh prišlo do hitre dostopnosti dušika. Tako se bo iz tekoče frakcije predvidevamo sproščal dušik, ki bo na voljo rastlinam. Povečanje vsebnosti topnega organskega ogljika nakazuje na to, da se velik del ogljika zadrži v porah hidro-ogljja oziroma se absorbira v nastalem hidro-ogljju, kar je z okoljskega vidika pozitivna lastnost.

V kmetijstvu sta dobljeno hidro-ogljje in tekoča frakcija s hidrotermalno karbonizacijo primerna kot organsko gnojilo šele ob izdatnem redčenju z vodo (ali v praski lahko tudi z zemljo), saj sta v nerazredčeni obliki fitotoksična. Če bi ju redčili, bi bila njuna vsebnost rastlinskih hranil premajhna za pomemben gnojilni učinek. Za odpravo fitotoksičnosti bi ju lahko naknadno aerobno biološko obdelali (npr. kompostirali).

11 VIRI

- Afolabi O. O. D., Sohail M., Wheatley A. D. 2014. Hydrothermal treatment of human biowastes as an alternative sanitation strategy. Sustainable water and sanitation services for all in a fast changing world. 37th WEDC International Conference, Hanoi, Vietnam: 6 str.
<https://dspace.lboro.ac.uk/dspace-jspui/bitstream/2134/16468/1/Afolabi-1946.pdf>
(februar, 2017)
- Bargmann I., Rainer Martens R., Rillig M.C., Andrea Kruse A., Kücke M. 2014. Hydrochar amendment promotes microbial immobilization of mineral nitrogen. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 177: 59-67
- Barral M.T., Paradelo R. 2011. A review on the use of phytotoxicity as a compost quality indicator. *Dynamic Soil Dynamic Plant*, 5: 36-44
- Becker R., Dorgerloh U., Helmis M., Mumme J., Diakité M., Nehls I. 2013. Hydrothermally carbonized plant materials: Patterns of volatile organic compounds detected by gas chromatography. *Bioresource Technology*, 130: 621-628
- Busch D., Stark A., Kammann C.I. c, Glaser B. 2013. Genotoxic and phytotoxic risk assessment of fresh and treated hydrochar from hydrothermal carbonization compared to biochar from pyrolysis. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 97: 59-66
- Cazorla-Amoros D., Chiang A.S., Ragauskas A. 2013. Recovery of value-added products from hydrothermal carbonization of sewage sludge. Chiang Mai University, Faculty of Engineering Department of Mechanical Engineering, 6 str.
<https://www.google.si/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&ved=0ahUKEwiIhYzwoIrSAhXMyRoKHSsPDEEQFgggMAE&url=http%3A%2F%2Fdownloads.hindawi.com%2Fjournals%2Fisrn.chemical.engineering%2F2013%2F268947.pdf&usq=AFQjCNGEsvAQiPuy5rdqBDJNB4zwoleLnw&sig2=PV8G7Pc4-MduPs3NJdLHAw&bvm=bv.146786187,d.d2s>
(november, 2016)
- Child M. 2014. Industrial-scale hydrothermal carbonization of waste sludge materials for fuel production. Master of Science Thesis, Finland, Lappeenranta University of Technology, Faculty of Technology: 113 str.
- Danso-Boateng E., Holdich R.G., Shama G. , Wheatley A. D., Sohail M., Martin S.J. 2013. Kinetics of faecal biomass hydrothermal carbonisation for hydrochar production. *Applied Energy*, 111: 351-357
- Danso-Boateng E., Holdich R., Wheatley A., Martin S. , Sohail M., Gyi D. 2012. A toilet system based on hydrothermal carbonization. V: Proceedings of the Second International Faecal Sludge Management conference (FSM2), Durban, South Africa, October 29-31: 8 str.
<https://dspace.lboro.ac.uk/dspace-jspui/bitstream/2134/11289/6/HTC%20TOILET%20.pdf>
(avgust, 2016)
- Danso-Boateng E., Shama G. a, Wheatley A.D., Martin S.J., Holdich R.G. 2014. Hydrothermal carbonisation of sewage sludge: Effect of process conditions on product characteristics and methane production. *Bioresource Technology*, 177: 318-327
- Fang J., Gao B., Chen J., Zimmerman A.R. 2015. Hydrochars derived from plant biomass under various conditions: Characterization and potential applications and impacts. *Chemical Engineering Journal*, 267: 253-259

- Formulating a hydroponic nutrient solution – Part I: Macro Nutrients. 2013
<http://www.commercial-hydroponic-farming.com/macro-hydroponic-nutrient-solution-formulation/> (november, 2016)
- Fröhlichc A. P., Bonhomme A., Oldenburg M. 2005. Sanitation concepts for separate treatment of urine, faeces and grey water (SCST). Germany: 66 str.
http://www.kompetenz-wasser.de/fileadmin/user_upload/pdf/forschung/scst/EU-LIFE_InterimReport_Project_results.pdf (oktober, 2016)
- Funke A., Ziegler F. 2010. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, 4:160–177
- Funke A. 2015. Fate of plant available nutrients duringhydrothermal carbonization of digestate. *Chemie Ingenieur Technik*, 87: 1713-1719
- George C., Wagner M., Kücke M., Rillig M.C. 2012. Divergent consequences of hydrochar in the plant–soil system: Arbuscular mycorrhiza, nodulation, plant growth and soil aggregation effects. *Applied Soil Ecology*, 59: 68-72
- Griessler Bulc T., Uršič M., Kompare B., Oarga-Mulec A., Krivograd-Klemenčič A. 2011. Novel surce separating sanitation approach for remote tourist facilities at sensitive coastal areas. V: *Tagungsband*, 3. Internationales Symposium Re-Water Braunschweig, 21. und 22. November 2011, Braunschweig: Technische Universität: 161-180
- Heinonen-Tanski H., Wijk-Sijbesma C. 2005. Human excreta for plant production. *Bioresource Technology*, 96: 403-411
- Jenssen P. D., Vråle L., Oddvar Lindholm O. 2007. Sustainable wastewater treatment. V: *Proceedings of International conference on natural resources and environmental management and environmetal safety and health*. Kuching, Malaysia. November 27-29, Seng L (ed.): 17 str.
http://www.sswm.info/sites/default/files/reference_attachments/JENSSSEN%202007%20Sustainable%20Wastewater%20Treatment.pdf (oktober, 2016)
- Jermakka J., Grönberg V., Wikberg H., Arnold M. 2013. Wastewater sludge as a resource for energy and material using hydrothermal carbonization. V: *Water and Industry. Water week Latino America*. 17 to 22 of March, Viña del Mar, Chile: 1-7
- Kambo H.S., Dutta A. 2015. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45: 359-378
- Karak T., Bhattacharyya P. 2011. Human urine as a source of alternative natural fertilizer in agriculture: A flight of fancy or an achievable reality. *Resources, Conservation and Recycling*, 55: 400-408
- Kengne, I., Diaz-Aquado, B.M. and Strande, L. 2014. 'End use of Treatment Products', in Strande, L., Ronteltap, M. and Brdjanovic, D. (eds.) *Faecal sludge management: systems approach for implementation and operation*. London, UK: IWA publishing: 403 str.

- Kirhensteine I., Cherrier V., Jarritt N., Farmer A., de Paoli G., Delacamara G., Psomas A. 2016. EU-level instruments on water reuse Final report to support the Commission's Impact Assessment. Luxembourg, Publications Office of the European Union: 292 str.
- Manios V.I., Tsikalas P.E., Siminis H.I., Verdonk O. 1989. Phytotoxicity of olive tree leaf compost in relation to the organic acid concentration. *Biological Wastes*, 27: 307-318
- Marchetti P. D., Collivignarelli C., Vaccari M., Collivignarelli M. C. 2012. Hydrothermal carbonization (htc) of food waste testing of a htc prototype research unit for developing countries. *Universita' degli studi di pavia facolta' di ingegneria dipartimento di ingegneria civile ed architettura corso di laurea magistrale in ingegneria per l'ambiente ed il territorio*, Italija: 211 str.
- Mercury (element) Wikipedia
[https://en.wikipedia.org/wiki/Mercury_\(element\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Mercury_(element)) (november, 2016)
- Mohammed Salem Ali Salem. 2013. Soil biota interactions with hydrochar. Department of Biology, Chemistry and Pharmacy of Freie Universität Berlin, Germany: 105 str.
- Niwagaba C. B. 2009. Treatment technologies for human faeces and urine. Doctoral Thesis, Uppsala, Swedish University of Agricultural Sciences, Department of Energy and Technology: 91 str.
- Oarga-Mulec A., Mihelič R., Walochnik J., Griessler Bulc, T. 2016 Composting of the solid fraction of blackwater from a separation system with vacuum toilets - Effects on the process and quality. *Journal of Cleaner Production*, 112: 4683-4690
- Pidou M., Avery L., Stephenson T., Jeffrey P., Parsons S.A., Liu S., Memon F. A., Jefferson B. 2008. Chemical solutions for greywater recycling. *Chemosphere*, 71: 147-155
- Poljšak D. 2010. Spremljanje onesnaženosti vod z uporabo on-line merilnikov: diplomsko delo. Nova Gorica, Univerza v Novi Gorici, Fakulteta za znanosti o okolju: 76 str.
- Ramke H. G., Blöhse D., Lehmann H.J., Fettig J. 2009. Hydrothermal carbonization of organic waste. V: Twelfth international management and landfill symposium, Sardinia, Italy, 05-09 October 2009, Proceedings, CISA Publisher Waste. Cossu, R.; Diaz, L. F.; Stegmann, R.: 16 str.
http://www.hs-owl.de/fb8/fachgebiete/abfallwirtschaft/pdf/Sardinia_2009_HTC_Internet.pdf (avgust, 2016)
- Razvoj novih tehnologij za ločevanje in čiščenje črne ter sive vode. 2015.
http://www.sicris.si/public/jqm/prj.aspx?lang=slv&opdescr=search&opt=2&subopt=400&code1=cmn&code2=auto&psize=1&hits=1&page=1&count=&search_term=o%C5%A1tir&id=8636&slng=&order_by= (januar, 2017)
- Recycling human waste for food security
http://www.rural21.com/fileadmin/_migrated/content_uploads/ELR_Recycling_human_waste_for_food_security_0207.pdf (julij, 2016)
- Reed, B., and R. Shaw. 2003. Using human waste. In: *Waterlines*, Technical brief no. 63. Vol. 22: 4 str.
- Richert A., Robert Gensch R., Håkan Jönsson H., Thor-Axel Stenström T. A., Dagerskog L. 2010. practical guidance on the use of urine in crop production. Stockholm, Environment Institute: 69 str.

- Robbiani Z. 2013. Hydrothermal carbonization of biowaste/fecal sludge. Conception and construction of a HTC prototype research unit for developing countries. Master Thesis. Zürich, Eidgenössische Technische Hochschule: 88 str.
- Röhrdanz M., Rebling T., Ohlert J., Jasper J., Greve T., Buchwald R. a, Frieling P., Wark M. 2016. Hydrothermal carbonization of biomass from landscape management- Influence of process parameters on soil properties of hydrochars. *Journal of Environmental Management*, 173:72-78
- Segovia Bifarini M.A. 2015. Evaluation of the performance of a blackwater source separation system and blackwater treatment with algae. Italija: 282 str.
- Sohi S., Lopez-Capel E., Krull E., Bol R. 2009. Biochar, climate change and soil. CSIRO Land and Water Science: 64 str.
- Spångberg J., Tidåker P., Jönsson H. 2014. Environmental impact of recycling nutrients in human excreta to agriculture compared with enhanced wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, 493: 209-219
- SURS-Statistični urad Republike Slovenije
<http://www.stat.si/statweb> (november, 2016)
- Takaya C.A., Fletcher L.A., Singh S., Anyikude K.U., Ross A.B. 2016. Phosphate and ammonium sorption capacity of biochar and hydrochar from different wastes. *Chemosphere*, 145: 518-527
- Tervahauta, T., Rani, S., Hernández Leal, L., Buisman, C. J. N., Zeeman, G. 2014. Black water sludge reuse in agriculture: Are heavy metals a problem? *Journal of Hazardous Materials*, 274: 229–236
- Timmer L., Visker C. 1998. Possibilities and impossibilities of the use of human excreta as fertilizer in agriculture in sub-Saharan Africa. Royal Tropical Institute and the University of Amsterdam: 60 str.
<http://www.ircwash.org/sites/default/files/352.2-98PO-16640.pdf> (avgust, 2016)
- Titirici M.M. 2013. Sustainable carbon materials from hydrothermal processes. UK, University of London School of Engineering and Materials Science, Queen Mary: 372 str.
- Toufiq Reza M., Andert J., Wirth B., Busch D., Pielert J., Lynam J.G., Mumme J. 2014. Hydrothermal carbonization of biomass for energy and crop production. *Application of Bioenergy*, 1: 11–29
- Turk D. 2008. Delovanje komunalne čistilne naprave in možnost uporabe produktov čiščenja: diplomsko delo. Nova Gorica, Univerza v Novi Gorici, Fakulteta za znanosti o okolju: 108 str.
- Uredba o mejnih vrednostih vnosa nevarnih snovi in gnojil v tla. 2005. Ur. l. RS št. 84/05
- Uredba o predelavi biološko razgradljivih odpadkov in uporabi komposta ali digestata. 2015. Ur. l. RS, št. 56/15
- Vozhdayev G. V. 2014. Utilization of aqueous product generated by hydrothermal carbonization of waste biomass. Master thesis. Faculty of University of Minnesota: 138 str.
- Warnock D. D., Lehmann J., Kuyper T. W., Rilling M. C. 2007. Mycorrhizal responses to biochar in soil-conceptsts and mechanisms. *Plant Soil*, 300: 9-20

- Winker M., Vinnerås B., Muskolus A., Arnold U., Clemens J. 2009. Fertiliser products from new sanitation systems: Their potential values and risks, *Bioresource Technology*, 100: 4090-4096
- Zhang, J. H., Lin, Q. M., Zhao, X. R. J. 2014. The hydrochar characters of municipal sewage sludge under different hydrothermal temperatures and durations. *Journal of Integrative Agriculture*, 13: 471-482

ZAHVALA

Za vodenje in strokovno pomoč pri pripravi magistrskega dela se iskreno
zahvaljujem mentorju doc. dr. Roku Miheliču.

Za pomoč in koristne nasvete pri vrednotenju rezultatov ter za pregled dela se zahvaljujem
somentorici izr. prof. dr. Tjaši Griessler Bulc.

Iskrena hvala tudi recenzentu prof. dr. Domnu Leštanu za natančen pregled magistrskega
dela.

Zahvaljujem se tudi Centru za pedologijo in varstvu okolja na Biotehniški Fakulteti,
Oddelka za agronomijo za tehnično pomoč in opravljene analize.

Zahvaljujem se tudi Mihi Žitniku za opravljene analize in vse koristne nasvete.

Zahvaljujem se tudi Kemijskemu inštitutu Slovenije, ki so nam omogočili izvedbo
hidrotermalne karbonizacije in tudi za vse strokovne nasvete.

Posebna zahvala gre moji družini, ki mi je stala ob strani in me podpirala v celotnem času
študija.

Hvala mojemu fantu Mateju za vso potrpežljivost in moralno podporo v času študija.

Hvala vsem, ki ste me spremljali v času študija in ga obogatili s številnimi nepozabnimi
izkušnjami.

PRILOGA A

Kalilni indeks smo izračunali po formuli:

$$KI (\%) = \frac{(\text{povp. dolžin vzklih semen vzorca} \times \text{število vzklih semen vzorca})}{(\text{povp. dolžin vzklih semen kontrola} \times \text{število vzklih semen kontrola})}$$

Izračuni čvrsta frakcija:

Vzorec	Izračun
S*	$KI(\%) = \frac{19,93 \times 9,75}{22,18 \times 10} = 0,876 \times 100 = 87,6 \%$
SČV*	$KI(\%) = \frac{20,50 \times 10}{22,18 \times 10} = 0,924 \times 100 = 92,4 \%$
S180	$KI(\%) = \frac{14,98 \times 10}{22,18 \times 10} = 0,675 \times 100 = 67,5 \%$
S250	$KI(\%) = \frac{4,93 \times 9,75}{22,18 \times 10} = 0,217 \times 100 = 21,7 \%$
SČV250	$KI(\%) = \frac{4,83 \times 8,5}{22,18 \times 10} = 0,185 \times 100 = 18,5 \%$
SČV+ČV250	$KI(\%) = \frac{5,32 \times 9,25}{22,18 \times 10} = 0,222 \times 100 = 22,2 \%$

*vhodne surovine pred HTC; ostali vzorci po HTC

PRILOGA B

Kalilni indeks smo izračunali po formuli:

$KI (\%) = (\text{povp. dolžin vzklih semen vzorca} \times \text{število vzklih semen vzorca}) / (\text{povp. dolžin vzklih semen kontrola} \times \text{število vzklih semen kontrola})$

Izračuni tekoča frakcija (5x redčitev)

Vzorec	Izračun
ČV180	$KI(\%) = \frac{14,73 \times 10}{18,83 \times 10} = 0,782 \times 100 = 78,2 \%$
ČV250	$KI(\%) = \frac{9,78 \times 9,75}{18,83 \times 10} = 0,507 \times 100 = 50,7 \%$
SČČV+ČV250	$KI(\%) = \frac{1,78 \times 7,25}{18,83 \times 10} = 0,0685 \times 100 = 6,85 \%$
ČV*	$KI(\%) = \frac{17,58 \times 10}{18,83 \times 10} = 0,934 \times 100 = 93,4 \%$

*vhodne surovine pred HTC; ostali vzorci po HTC

PRILOGA C

Kalilni indeks (%) za čvrsto in tekočo frakcijo.

Čvrsta frakcija	Meritve	KI (kalilni indeks) (%)
S*	1g/40 ml d.H ₂ O	87,6
SČV*	1g/40 ml d.H ₂ O	92,4
S180	1g/40 ml d.H ₂ O	67,5
S250	1g/40 ml d.H ₂ O	21,7
SČV250	1g/40 ml d.H ₂ O	18,5
SČV+ČV250	1g/40 ml d.H ₂ O	22,2
Tekoča frakcija	Meritve	KI(kalilni indeks) (%)
ČV180	5ml vzorca	0
ČV250	5ml vzorca	0
SČV+ČV250	5ml vzorca	0
ČV*	5ml vzorca	0
ČV180	5x razredčen vzorec	78,2
ČV250	5x razredčen vzorec	50,7
SČV+ČV250	5x razredčen vzorec	6,85
ČV*	5x razredčen vzorec	93,4

*vhodne surovine pred HTC; ostali vzorci po HTC

PRILOGA D

Kakovostni razredi komposta ali digestata po Uredbi o predelavi biološko razgradljivih odpadkov in uporabi komposta ali digestata (2015)

Kakovostni razredi komposta ali digestata

Tabela 1: Mejne vrednosti parametrov za uvrstitev komposta v kakovostni razred

Parameter	Enota	mejne vrednosti za kompost	
		1. kakovostni razred	2. kakovostni razred
kadmij (Cd)	[mg/kg] s.s.	1,5	3
celotni krom (Cr)	[mg/kg] s.s.	100	250
baker (Cu)	[mg/kg] s.s.	100	500
živo srebro (Hg)	[mg/kg] s.s.	1	3
nikelj (Ni)	[mg/kg] s.s.	50	100
svinec (Pb)	[mg/kg] s.s.	120	200
cink (Zn)	[mg/kg] s.s.	400	1800
policiklični aromatski ogljikovodiki (PAH ₁₆)*	[mg/kg] s.s.	6	6
poliklorirani bifenili (PCB ₇)**	[mg/kg] s.s.	0,2	1
organska snov	% mase s.s.	> 15	> 15
biološka stabilnost (AT ₄)	[mg O ₂ /g] s.s.	< 15	< 15
semena in vegetativni reproduktivni deli plevela	[št./l]	≤ 2	≤ 2
določevanje učinka izboljševalcev tal in rastnih substratov na kalitev in rast rastlin	[%]	15 % m/m ali 25 % (v/v) komposta: sveže rastlinske mase (SRM): ≥ 100% od kontrolnega substrata, Kaljivost: ≥ 95%, Zamik kaljivosti: 0 dni 30 % m/m ali 50 % v/v komposta: SRM: ≥ 90% od kontrolnega substrata, Kaljivost: ≥ 90%, Zamik kaljivosti: 0 dni	/
trdni delci iz stekla, plastike ali kovine, večji od 2 mm	[%] mase s.s.	< 0,5	< 2
mineralni trdni delci, večji od 5 mm	[%] mase s.s.	< 5	< 5
Salmonella	[odsotnost v 25 g] sveže snovi	ni najdeno:0	ni najdeno:0
Escherichia coli	[CFU ali MNP/1 g] sveže snovi	1000	1000

* (PAH₁₆) je vsota parametrov: naftalen, acenafilen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren, benzo[a]antracen, krizen, benzo[b]fluoranten, benzo[k]fluoranten, benzo[a]piren, indeno[1,2,3-cd]piren, dibenzo[a,h]antracen in benzo[g,h,i]perilen

** (PCB₇) je vsota parametrov: 2,4,4'-triklorobifenil (PCB-28), 2,2',5,5'-tetraklorobifenil (PCB-52), 2,2',4,5,5'-pentaklorobifenil (PCB-101), 2,3',4,4',5-pentaklorobifenil (PCB-118), 2,2',3,4,4',5'-heksaklorobifenil (PCB-138), 2,2',4,4',5,5'-heksaklorobifenil (PCB-153) in 2,2',3,4,4',5,5'-heptaklorobifenil (PCB-180)

PRILOGA E

Mejne vrednosti parametrov vode za namakanje rastlin (2005)

Parameter vode za namakanje rastlin	Mejna vrednost
temperatura	35 °C
vsebnost suspendiranih snovi	100 mg/l
vsebnost raztopljenih snovi	2000 mg/l
elektroprevodnost	2000 µS/cm
nitriti - pri večjih vrednostih od mejne je njihovo vsebnost treba upoštevati v gnojilni bilanci	10 mg/l
natrij (Na)	70 mg/l
kloridi (Cl ⁻)	100 mg/l
mikrobiološka lastnost vode za namakanje:	
a) namakanje rastlin, katerih deli se uživajo surovi ali prekuhani (razen pri namakanju s kapljači)	1000 skupnih koliformnih bakterij MPN/l
b) namakanje rastlin za predelavo	200.000 skupnih koliformnih bakterij MPN/l

PRILOGA F

Shema sistema za ločevanje odpadne vode pri podjetju KOTO d.o.o. Kontainer 1 in kontainer 2 pilotnega sistema za ločevanje črne vode. Kontainer 2 zbiralnik odpadnih voda (Razvoj..., 2015)

