

**Česká zemědělská univerzita v Praze**

**Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů**

**Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin**



**Vyluhovatelnost rizikových a nutričních prvků z popelovin**

**Diplomová práce**

**Vedoucí práce:** Ing. Miroslav Punčochář, DSc.

**Konzultant práce:** Ing. Michal Šyc, Ph.D.

**Autor práce:** Bc. Jiří Hrma

2012

### Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma „Vyluhovatelnost rizikových a nutričních prvků z popelovin“ vypracoval samostatně a použil jen pramenů, které cituji a uvádím v přiložené bibliografii.

V Praze dne 12. 4. 2012

---

Bc. Jiří Hrma

#### Poděkování:

Za odborné vedení práce velmi děkuji vedoucímu diplomové práce Ing. Miroslavu Punčochářovi, DSc. a ÚCHP AV ČR za poskytnuté prostory a podmínky pro vypracování experimentální části této diplomové práce.

Zvláště pak děkuji konzultantovi práce Ing. Michalu Šycovi, Ph.D. za odborné a cenné informace při zpracování diplomové práce.

V neposlední řadě bych rád poděkoval Ing. Markétě Tošnarové a Ing. Martinu Krčkovi, DiS. za technickou pomoc a vstřícný přístup během práce v laboratoři.

## Souhrn

Diplomová práce „Vyluhovatelnost rizikových a nutričních prvků z popelovin“ se zabývá stanovením fyzikálně-chemických vlastností popelovin a porovnáním mobility těžkých kovů a nutričních prvků v jednotlivých vzorcích.

Cílem této diplomové práce je určit vyluhovatelnost těžkých kovů a nutričních prvků z popelovin z biomasy a jejich chemickou speciaci pomocí sekvenčního extrakčního postupu dle Tessiera modifikovaného pro danou matici. Výsledky umožňují rozlišit sledované prvky na následující frakce: výměnnou, vázanou na uhličitany, vázanou na oxidy Mn a Fe, vázanou na organické látky a residuální vázanou na alumino-silikátovou matici.

Literární přehled je věnován problematice popelovin z biomasy, faktorům ovlivňujícím jejich fyzikálně-chemické vlastnosti a jednotlivým prvkům, které byly v popelu sledovány. Dále jsou sumarizovány postupy sekvenční extrakční analýzy, význam jejich jednotlivých frakcí a možnosti použití.

Experimentální část udává přehled a charakteristiku jednotlivých vzorků a metody použité při zkoumání jejich fyzikálně-chemických vlastností (distribuce velikosti částic, sytná hmotnost, hrubý rozbor vzorku, pH, rozpustnost apod.) a postup sekvenční extrakční analýzy, což je stěžejní část diplomové práce.

V kapitole shrnující výsledky jsou prezentována naměřená data, jejich vzájemné srovnání a grafické zobrazení. Získané výsledky jsou poté v kapitole diskuze porovnány s literaturou a interpretovány z hlediska distribuce mezi jednotlivé frakce. Jsou zde charakterizovány rozdíly mezi ulétavými, roštovými a směsnými popely a také odlišnosti závislé na druhu paliva a spalovací technologii.

Klíčová slova: popel, biomasa, těžké kovy, nutriční prvky, mobilita, sekvenční extrakční analýza

## **Summary**

The thesis „Extractability of risk elements and nutrition elements from ash“ studies the determination of physicochemical properties of ash and compares the mobility of heavy metals and nutrition elements in various samples.

The aim of the study was to determine the extractability of heavy metals and nutrition elements from biomass ash and their chemical speciation using sequential extraction procedure based upon Tessier which was modified for given matrix. The results permit to classify monitored elements into following fractions: exchangeable fraction bound to carbonate, fraction bound to manganese and iron oxides, fraction bound to organic substances and residual fraction bound to alumina silicon matrix.

The review of literature is dedicated to the biomass ashes, factors which influence their physicochemical properties and to individual elements monitored in the ash. Furthermore, the methods of sequential extraction analysis are summarized together with the importance of its individual fractions and the possibility of use of this ash.

The experimental part describes the characteristics of the samples, methods used in the analysis of their physicochemical properties (particle size distribution, bulk density, rough analysis of the sample, pH, and solubility) and the method of sequential extraction.

The chapter of results presents measured data, their reciprocal comparison and graphic representation. Obtained results are further compared with literature and interpreted in terms of distribution of individual fractions. The differences between fly ash, bottom ash and mixed ash and also the differences which depend on type of fuel and on combustion technology are further discussed here.

Keywords: ash, biomass, heavy metals, nutritional elements, mobility, sequential extraction analysis

## Obsah

|                                                   |          |
|---------------------------------------------------|----------|
| <b>1 Úvod</b> .....                               | <b>1</b> |
| <b>2 Vědecká hypotéza a cíle práce</b> .....      | <b>2</b> |
| <b>3 Literární přehled</b> .....                  | <b>3</b> |
| 3.1 Produkce popelovin z biomasy.....             | 3        |
| 3.2 Faktory ovlivňující vlastnosti popelů .....   | 3        |
| 3.2.1 Vliv spalovacího zařízení .....             | 4        |
| 3.3 Chemické složení popelovin.....               | 4        |
| 3.3.1 Vybrané biogenní prvky v popelovinách ..... | 5        |
| 3.3.2 Těžké kovy.....                             | 6        |
| 3.3.2.1 Zinek .....                               | 7        |
| 3.3.2.2 Olovo .....                               | 8        |
| 3.3.2.3. Měď.....                                 | 8        |
| 3.3.2.4 Nikl .....                                | 9        |
| 3.3.2.5 Kadmium.....                              | 9        |
| 3.3.2.6 Chrom .....                               | 10       |
| 3.3.2.7 Arsen .....                               | 11       |
| 3.3.3 Osud kovů v prostředí.....                  | 11       |
| 3.4 Definice speciace .....                       | 12       |
| 3.5 Definice frakcionace .....                    | 12       |
| 3.6 Speciační analýza .....                       | 13       |
| 3.7 Aplikace loužících metod.....                 | 13       |

|          |                                                   |           |
|----------|---------------------------------------------------|-----------|
| 3.7.1    | Jednoduché extrakce.....                          | 13        |
| 3.7.1.1  | Extrakce vodnými rozpouštědly, výluh .....        | 14        |
| 3.7.1.2  | Extrakce organickými rozpouštědly .....           | 14        |
| 3.7.1.3  | Extrakce na pevnou fázi (SPE) .....               | 14        |
| 3.7.2    | Sekvenční extrakční analýza (SEA).....            | 14        |
| 3.7.3    | Frakce a jejich extrakce .....                    | 17        |
| 3.7.3.1  | Výměnná frakce .....                              | 17        |
| 3.7.3.2  | Uhličitanová frakce .....                         | 17        |
| 3.7.3.3  | Frakce vázaná na oxidy Fe a Mn .....              | 18        |
| 3.7.3.4  | Frakce vázaná na organické látky a sulfidy .....  | 18        |
| 3.7.3.5  | Reziduální frakce.....                            | 19        |
| 3.8      | Sekvenční extrakce pro popeloviny z biomasy ..... | 19        |
| <b>4</b> | <b>Experimentální část .....</b>                  | <b>22</b> |
| 4.1      | Sledované popeloviny a spalovací zařízení.....    | 22        |
| 4.1.1    | Hostouň .....                                     | 22        |
| 4.1.2    | Polička .....                                     | 22        |
| 4.1.3    | Planá u Mariánských Lázní.....                    | 23        |
| 4.1.4    | Jindřichův Hradec .....                           | 23        |
| 4.2      | Fyzikální vlastnosti popelovin .....              | 24        |
| 4.2.1    | Distribuce velikosti částic .....                 | 24        |
| 4.2.2    | Sypná hmotnost.....                               | 25        |
| 4.2.3    | Hrubý rozbor popelovin.....                       | 25        |
| 4.2.3.1  | Stanovení obsahu vody.....                        | 25        |

|                                                                       |           |
|-----------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.2.3.2 Stanovení obsahu popela.....                                  | 25        |
| 4.2.3.3 Stanovení nedopalu .....                                      | 25        |
| 4.2.3.4 Ztráta žiháním .....                                          | 26        |
| 4.3 pH a rozpustnost .....                                            | 26        |
| 4.4 Stanovení mobility prvků pomocí postupu sekvenčního loužení ..... | 26        |
| <b>5 Výsledky .....</b>                                               | <b>28</b> |
| 5.1 Obsah popelotvorných prvků, síry a chloru .....                   | 28        |
| 5.2 Fyzikální vlastnosti .....                                        | 29        |
| 5.2.1 Distribuce velikosti částic .....                               | 29        |
| 5.2.2 Sypná hmotnost.....                                             | 32        |
| 5.2.3 Hrubý rozbor vzorku a ztráta žiháním .....                      | 33        |
| 5.2.3 pH a rozpustnost.....                                           | 34        |
| 5.3 Stanovení mobility prvků pomocí sekvenční extrakční analýzy ..... | 34        |
| 5.3.1 Roštový popel Hostouň.....                                      | 34        |
| 5.3.2 Ulétavý popel Hostouň.....                                      | 35        |
| 5.3.3 Směsný popel ze slámy Planá u Mariánských Lázní .....           | 36        |
| 5.3.4 Roštový popel Jindřichův Hradec .....                           | 36        |
| 5.3.5 Ulétavý popel Jindřichův Hradec .....                           | 37        |
| 5.3.6 Směsný popel Polička.....                                       | 37        |
| <b>6 Diskuze .....</b>                                                | <b>39</b> |
| <b>7 Závěr .....</b>                                                  | <b>43</b> |
| <b>8 Použitá literatura.....</b>                                      | <b>44</b> |
| <b>9 Samostatné přílohy.....</b>                                      | <b>48</b> |



|                      |    |
|----------------------|----|
| 9.1 Fotografie ..... | 48 |
|----------------------|----|

## 1 Úvod

V současné době je ve světě snaha omezovat využívání fosilních paliv a nahrazovat je obnovitelnými zdroji energie. Důležitou součástí této snahy je i energetické využití biomasy zejména spalováním. Při spalování vzniká popel, ať už roštový nebo ulétavý, jehož produkce není zanedbatelná. V rostlinném popelu zůstávají některé nutriční prvky, zejména vápník, draslík a také fosfor a hořčík. Proto se jeví jako logické, využít rostlinné popely nejlépe jako hnojivo.

Z těchto důvodů je třeba chemické složení popelů z biomasy detailněji sledovat. Při spalování biomasy se v popelu zakoncentrovávají nejen nutriční prvky, ale i rizikové prvky, které využití popelovin v mnoha ohledech limitují. V rostlinném popelu jde zejména o arzén, kadmium, chrom a olovo.

Druhou možností jak využít popel z biomasy je jako příměsí do prefabrikovaných stavebních prvků. O vhodnosti pro toto využití rozhodují opět zejména fyzikálně-chemické vlastnosti popelovin, které mohou podstatně omezit kvalitu výrobků a také koncentrace persistentních organických polutantů a těžkých kovů.

Chemické a fyzikální vlastnosti popelů z biomasy se značně odlišují podle typu spalované biomasy, spalovacího zařízení, zda jde o popel roštový (strusku) nebo o ulétavý popel apod.

Popel z jednotlivých zařízení je proto třeba individuálně hodnotit nejen po stránce obsahu toxických a nutričních prvků, ale také s ohledem na intenzitu dostupnosti těchto prvků při simulaci procesů probíhajících v přírodě.

## **2 Vědecká hypotéza a cíle práce**

Těžké kovy a nutriční prvky jsou v popelovinách vázány v různých formách a pravděpodobnost jejich uvolňování a vstupu do životního prostředí je dáno právě silou a stálostí jejich vazeb v těchto sloučeninách.

Cílem práce je určit vyluhovatelnost těžkých kovů a nutričních prvků z popelovin a jejich chemickou speciaci pomocí sekvenčních extrakčních postupů založených na sekvenční extrakci dle Tessiera modifikovaných pro danou matici.

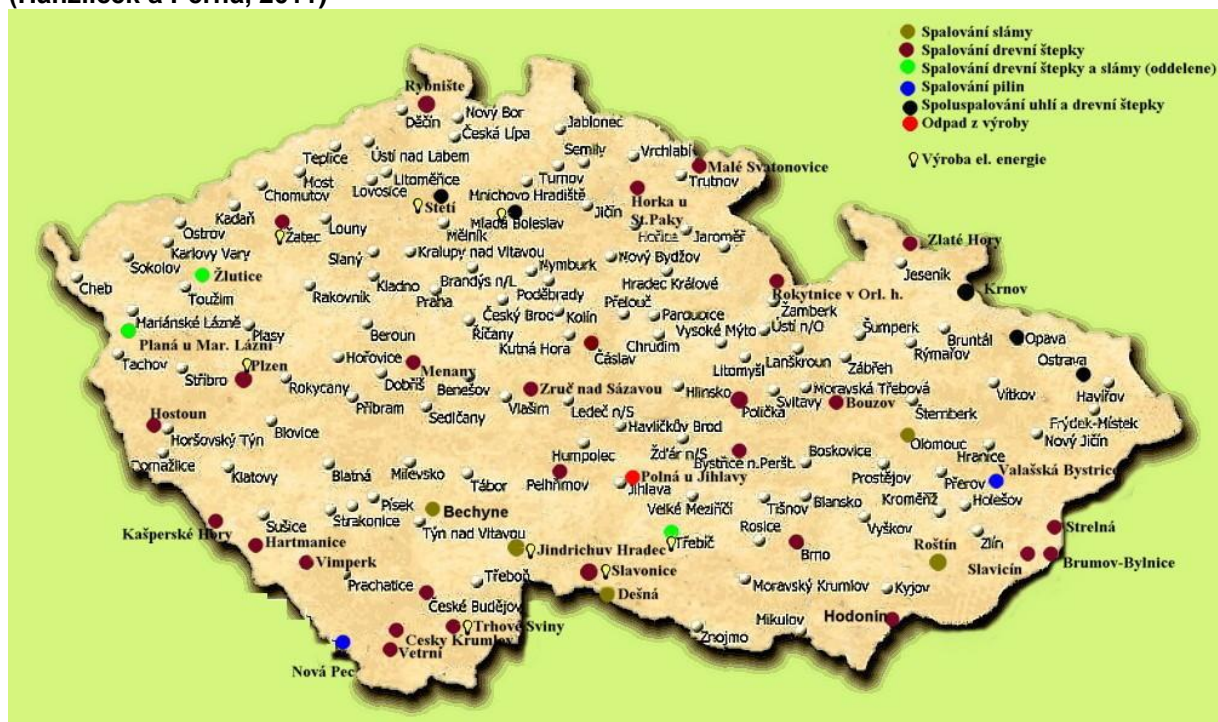
Výsledky umožní rozlišit sledované prvky na následující frakce: iontově vyměnitelné, vázané na uhličitany, vázané na oxidy Mn a Fe, vázané na organické látky a residuální vázanou na alumino-silikátovou matici. Tyto znalosti jsou nezbytné pro zhodnocení popelovin z hlediska jejich nebezpečnosti pro životní prostředí a možností jejich dalšího využití.

## 3 Literární přehled

### 3.1 Produkce popelovin z biomasy

Objem biomasy určené ke spalování u nás stále narůstá a s ním i množství popela, který při tomto procesu vzniká. V České Republice vzniklo v roce 2008 20 tis. tun popelů z biomasy, za rok 2010 to již bylo 70 tis. tun, a předpokládá se další nárůst produkce (Hanzlíček a Perná, 2011).

Obr. 1: Zařízení na spalování biomasy s tepelným výkonem větším než 2 MW stav roku 2011 (Hanzlíček a Perná, 2011)



### 3.2 Faktory ovlivňující vlastnosti popelů

Popel z biomasy lze dělit dle místa oddělení z technologického postupu na roštový a ulétavý popel zachycený v systému čištění spalin.

Vlastnosti popelů z biomasy jsou značně variabilní. Proměnlivost vlastností popela je dána vlivem mnoha faktorů, především druhem paliva (dřevo, sláma apod.), dále pak typem spalovacího zařízení (zejména fluidní a roštové), průběhem spalovacího procesu, teplotou spalování, technologií odlučování prachových částic a podobně.

### 3.2.1 Vliv spalovacího zařízení

Tuhá paliva je možné spalovat ve třech typech zařízení:

- Roštové kotle, obvykle užívaná v domácnostech, v malých a středních průmyslových a komerčních zařízeních.
- Fluidní kotle, které se obvykle používají ve středních a velkých zařízeních průmyslových závodů, komerčních a veřejných zařízeních.
- Práškové kotle, využívané hlavně ve velkých průmyslových zařízeních. Tyto typy se jen málo využívají pro samostatné spalování biomasy, spíše zde bývá spalováno smíšené palivo biomasa a uhlí.

Spalovací podmínky v jednotlivých typech zařízení jsou velmi rozdílné, takže i popely z nich pocházející mají různé vlastnosti.

Zdaleka nejrozšířenějším typem spalovacích zařízení malých a středních výkonů (0,1–10 MW) pro spalování biomasy jsou roštové kotle. Jsou vhodné pro palivo s větší vlhkostí, větším obsahem popela a pro paliva s rozdílnou velikostí částic. Nejsou vhodné pro nehomogenní složení paliva z důvodu rozdílných spalovacích vlastností (rozličné vlhkosti, body tavení atd.). Důležitými faktory jsou stejnoměrné dodávání primárního vzduchu přicházející pod rošt a oddělení zplyňovacího prostoru od prostoru spalovacího, kde vstupuje sekundární vzduch a dochází k oxidaci a hoření, z důvodu efektivního spalování. Podle typu pohybu rozdělujeme rošty na pevné rošty, pohyblivé rošty, pásové rošty, vibrující rošty a rotační rošty.

### 3.3 Chemické složení popelovin

Popeloviny z biomasy se skládají zejména z oxidů a dalších sloučenin popelotvorných prvků, což jsou Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si a Ti. Průměrné obsahy prvků dle Vassilieva et al. (2010) jsou uvedeny ve formě oxidů v Tab. 1. Tyto výsledky jsou semikvantitativní, nemusí tedy přesně popisovat skutečnost, ale slouží hlavně pro orientační informaci o složení popelovin.

**Tab. 1 : Rozpětí obsahu popelotvorných prvků (hm. %) v dřevní a nedřevní biomase (Vassilev et al., 2010)**

| Oxid prvku                     | Dřevní biomasa<br>(hm. %) | Nedřevní biomasa<br>(hm. %) |
|--------------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 7–50                      | 8–50                        |
| CaO                            | 15–60                     | 10–30                       |
| K <sub>2</sub> O               | 8–22                      | 14–38                       |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 2–13                      | 2–10                        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1–10                      | 1–5                         |
| MgO                            | 1–9                       | 2–5                         |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1–4                       | 1–3                         |
| SO <sub>3</sub>                | 2–4                       | 2–4                         |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,5–3                     | 0,5–3                       |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,1–0,5                   | 0,05–0,3                    |

Dominantní prvky u dřevní i nedřevní biomasy dle Vassileva et al. (2010) byly Si, Ca a K. Dřevní biomasa obsahovala více Fe a Al, nedřevní pak více K, což poukazuje na větší tendenci ke spékání nedřevních popelů.

### 3.3.1 Vybrané biogenní prvky v popelovinách

Jedná se o makrobiogenní prvky důležité ve výživě rostlin a živočichů, které také ovlivňují půdní vlastnosti. Je velmi důležité sledovat nejen celkovou koncentraci těchto prvků, ale také formu ve které se vyskytují, aby bylo možno určit jejich mobilitu a dopad na prostředí.

V popelech z dřevní biomasy obecně převládá vápník. Jako hlavní krystalické látky z dřeva a je více draslíku, hlavně ve sloučeninách vzniklých tavením popela za nižších teplot. Převládající sloučeniny jsou CaCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, KCl a K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Výskyt Ca, Si, a K dobře koresponduje s výsledky Vassileva et al. (2010) uvedených v Tab. 1. Další látky přítomné v menších či stopových množstvích jsou K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>Ca(CO)<sub>3</sub>, KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. U paliv s vyšším obsahem síry byla zjištěna také přítomnost K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a to jak u slámy, tak u dřeva (Olanders a Steenari, 1995).

### 3.3.2 Těžké kovy

Těžké kovy mají v čistém stavu měrnou hmotnost vyšší jak  $5 \text{ g/cm}^3$ . Požadavek na měrnou hmotnost splňuje celkem 38 kovů (Šimek, 2004). Mezi ně patří i životně důležité prvky pro výživu organismů (Cu, Fe, Mn, Zn, Co aj.), ale také potenciálně toxické – neesenciální prvky (Hg, Pb, Cd aj). Toxicitu těžkých kovů je potřebné hodnotit z hlediska koncentrace, protože všechny kovy i esenciální působí při překročení specifické koncentrace toxicky. Lima et al. (2008) uvádí, že obecně je v popelech z biomasy nižší koncentrace těžkých kovů oproti popelům ze spalování fosilních paliv, ovšem dodává, že jednotlivé popely jsou velice heterogenní a měli být posuzovány nezávisle. Rozpětí těžkých kovů v popelech z biomasy uvádí Tab. 2.

**Tab. 2: Obsahy těžkých kovů v popelech z biomasy (Váňa, 2010)**

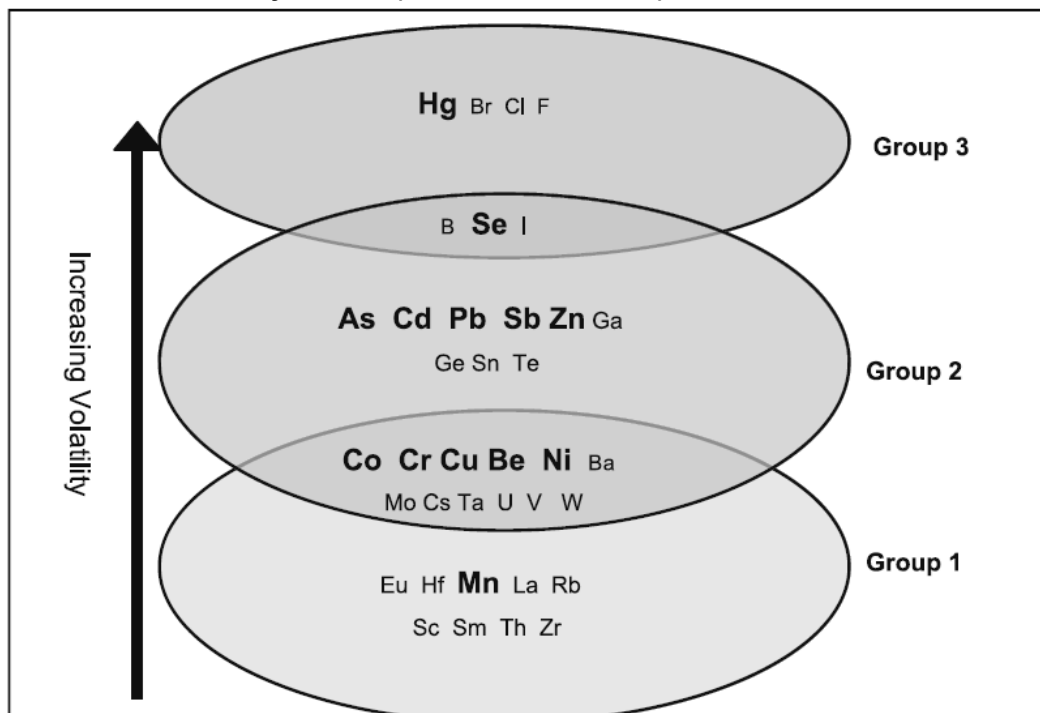
| <b>Těžký kov</b> | <b>Koncentrace v popelech z biomasy (mg/kg)</b> |
|------------------|-------------------------------------------------|
| As               | 0,4–16,5                                        |
| Cd               | 0,5–41,7                                        |
| Cr               | 2,0–274                                         |
| Cu               | 9,5–683                                         |
| Hg               | <0,1                                            |
| Pb               | 2,5–534                                         |
| Zn               | 27,0–557                                        |

Množství těžkých kovů vázaných v jednotlivých produktech spalování (roštový a ulétavý popel) je významně ovlivněno jejich obsahem ve spalované biomase, chováním těžkých kovů během procesu spalování i způsobem odlučování jednotlivých frakcí popela. Koncentrace těžkých kovů je pak zvýšena při spalování biomasy znečištěné různými příměsmi.

Těkavé těžké kovy (Cd, As, Pb, Zn aj.) se koncentrují více v jemných částicích popílku zachycovaného v elektrostatickém filtru, tkaninovém filtru, případně v jiném zařízení na jejich separaci a limitují tak další využití tohoto popela z hlediska obsahu rizikových látek (Šimková a Kadlec, 2007).

Těkavost těžkých kovů ukazuje Tab. 3, kde v první skupině jsou prvky nejstálejší, které se pravděpodobně budou nacházet spíše v roštovém popelu. Ve třetí skupině naopak prvky nejtěkavější, které je obtížné zachytit, a unikají do ovzduší.

Tab. 3: Těkavost těžkých kovů (Erickson et al., 1999)



### 3.3.2.1 Zinek

Zinek je leskle bílý a relativně měkký kov. Patří k esenciálním prvkům jak pro živočichy, tak i pro rostliny. V přírodě se nejčastěji nachází ve formě sfaleritu (ZnS), zřídka ve formě zinkitu (ZnO) nebo smithsonitu (ZnCO<sub>3</sub>).

Průměrný obsah zinku v zemské kůře je 69–76 mg/kg (Styk, 2001). V přírodě se nejčastěji nachází v oxidačním stavu Zn<sup>2+</sup>.

Antropogenní zdroje:

Zdrojem kontaminace prostředí zinkem jsou průmyslové emise (kovozpracující průmysl) a aplikace fosfátových hnojiv s obsahem zinku. Také slouží jako protikorozní ochranný materiál při pokovování a při výrobě galvanických článků a slitin.

Význam a toxicita pro organismy:

Tento prvek patří mezi aktivátory a stabilizátory mnohých enzymů, aktivuje biosyntézu bílkovin, ovlivňuje hromadění a transport sacharidů a je důležitý při syntéze tryptofanu. Toxicita iontů zinku má pravděpodobně příčinu v jeho schopnosti tvořit cheláty s transportéry železa. Do lidského organismu se zinek dostává



převážně přes trávicí trakt. Silná kontaminace se projevuje chudokrevností a celkovým oslabením organismu (Makovníková, 2000; Styk, 2001).

### **3.3.2.2 Olovo**

Olovo je měkký, modrošedý, velmi těžký toxický kov. V přírodě se nachází nejčastěji jako olověná ruda – galenit ( $\text{PbS}$ ), dále v anglesitu  $\text{PbSO}_4$  a cerusitu  $\text{PbCO}_3$ . Elementární olovo se v přírodě vyskytuje vzácně (Stoeppler, 1992).

Antropogenní zdroje:

K antropogenním zdrojům olova patří akumulátory, výroby barev emise z hutnického průmyslu, energetického průmyslu a z dopravy, užívání agrochemikálií aplikací na půdu a kaly z čistíren odpadních vod (Cibulka et al., 1991).

Význam a toxicita pro organismy:

Fytotoxicky působí při extrémně vysokých koncentracích. Do lidského organismu olovo vniká především dýchacími cestami, méně přes kontaminovanou potravu a nepatrně se může vstřebávat pokožkou. Část olova se z organismu vylučuje a část se ukládá v kostech. Pb má negativní vliv na systém krvevotvorby, poškozují centrální nervovou soustavu, trávicí ústrojí a způsobuje poruchy imunitního systému (Makovníková, 2000).

### **3.3.2.3. Měď**

Měď je ušlechtilý kov načervenalé barvy. Vyznačuje se velmi dobrou tepelnou a elektrickou vodivostí. V přírodě se může vyskytovat v čisté formě, ale častěji je vázán v různých sloučeninách. Vysoká afinita mědi k síře způsobuje to, že je jednou z nejtypičtějších složek sulfidických rud (pyrit, chalkopyrit, tetraedrit, chalkosin) a také oxid-uhličitanových a hydroxid-uhličitanových minerálů (kuprit  $\text{Cu}_2\text{O}$ , malachit  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ , azurit  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ).

Plní velmi důležité biologické funkce pro rostliny i pro živočichy, ale pokud se nachází ve zvýšených koncentracích, působí jako značně rizikový stopový prvek (Styk, 2001).

Antropogenní zdroje:

K hlavním antropogenním zdrojům kontaminace patří agrochemikálie obsahující měď, elektrotechnický průmysl a výroba slitin.

Význam a toxicita pro organismy:

Ve vztahu k chlorofylu má specifickou stabilizační funkci, zintenzivňuje oxidační pochody a dýchání rostlin, napomáhá syntéze bílkovin tvořících strukturu chloroplastů. Vyšší obsahy mědi v lidském organismu působí toxicky, což se projevuje negativním vlivem na gastroendokrinnologický systém a respirační trakt, dále inhibuje tvorbu hemu a způsobuje anémii (Makovníková, 2000).

#### **3.3.2.4 Nikl**

Nikl je stříbrně bílý, kujný a tažný kov, který je velmi rozšířený v životním prostředí. Nejčastěji se nachází v oxidačním stavu  $Ni^{2+}$ . Důležitými sloučeninami niklu jsou oxidy, sulfidy, hydroxidy, sírany a chloridy. Nikl často doprovází síra nebo arsen: nikelin NiAs, gersdorfit NiAsS.

Antropogenní zdroje:

Nikl se dostává do prostředí díky hutnictví, expozicím tabákovým kouřem, při výrobě kosmetiky, pokovováním, výrobou slitin a baterií (Makovníková et al., 2006).

Význam a toxicita pro organismy:

Jeho vysoký obsah omezuje růst rostlin a potlačuje fotosyntézu a transpiraci (Richter, 2004). Dvojmocné sloučeniny niklu jsou v běžných koncentracích netoxické pro zvířata, rostliny a člověka. Pro lidské zdraví jsou nebezpečné ve vodě rozpustné anorganické sloučeniny niklu. Při kontaktu s kůží mohou mít za následek tvorbu dermatitid. Inhalace toxických sloučenin niklu může způsobit podráždění respiračního traktu a vyvolat astma. Pokud se tyto sloučeniny obsažené ve výfukových plynech dostanou do dýchacího ústrojí, hrozí riziko rakoviny. Extrémně toxickou sloučeninou je karbonyl niklu (Stoeppler, 1992).

#### **3.3.2.5 Kadmium**

Kadmium je lesklý, kujný a stříbřitě bílý kov. V prostředí se nenachází jako samostatný kov, ale doprovází řadu neželezných rud (Zn, Pb a Cu rudy).

Antropogenní zdroje:

Kadmium se dostává do prostředí spalováním a tavením sulfidů s jeho obsahem, spalováním fosilních paliv, energetickými, metalurgickými a chemickými emisemi, spalováním motorových paliv, používáním fosfátových hnojiv s obsahem kadmia (Cibulka, 1991). V současnosti vzrůstá jeho použití v Ni-Cd článkách. Sloučeniny CdS a CdSe se používají jako barviva plastických hmot a v televizních obrazovkách (Šimek, 2004).

Význam a toxicita pro organismy:

U rostlin se negativní dopad vysoké koncentrace kadmia projevuje sníženou fotosyntetickou aktivitou, poškozením membránových systémů, chlorózou a nekrózou listů a celkovým poklesem biomasy s potenciálním snížením výnosů. Hlavním zdrojem Cd pro lidský organismus je potrava, depozice z okolního prostředí a kouření. Uvádí se, že cca 25 % přijatého Cd se kumuluje v organismu, a to především v ledvinách a játrech. Kadmium má statisticky prokázanou přímou toxicitu pro lidský organismus a ve vyšších koncentracích má karcinogenní, mutagenní a teratogenní účinky (Makovníková, 2000).

### **3.3.2.6 Chrom**

Chrom je stříbrně lesklý kov. V přírodě se nachází nejčastěji jako ruda chromit, která kromě Cr obsahuje také Fe, Al a Mn (Stoeppler, 1992).

Antropogenní zdroje:

Nejvýznamnějšími antropogenními zdroji chromu v životním prostředí jsou metalurgický a kožedělný průmysl, výroba barev a impregnace dřeva.

Význam a toxicita pro organismy:

Chrom stimuluje vývoj rostlin a kladně působí na metabolismus cukrů. Toxické pro člověka jsou šestimocné kationty chromu. Jejich účinek je vysvětlován změnou hemoglobinu na methemoglobin.  $\text{Cr}^{6+}$  jsou karcinogenní a mohou způsobit rakovinu plic (Richter, 2004).

### **3.3.2.7 Arsen** (není těžký kov, řadí se však mezi prvky vyloženě toxické)

Arsen je znám v několika modifikacích, černý, hnědý, šedý a žlutý arsen. Nejrozšířenější je šedý arsen, lesklá, křehká krystalická látka. Nejčastěji se v přírodě vyskytuje jako sulfid, arsenitan a arseničnan. Arsen přímo reaguje s chlorem a řadou dalších prvků. V přírodě se arsen vyskytuje ryzí a v minerálech auripigment  $\text{As}_2\text{S}_3$ , realgar  $\text{As}_4\text{S}_4$  a arsenopyrit  $\text{FeAsS}$ . Obsah arsenu v zemské kůře se pohybuje pod 0,001 % hmotnosti.

Antropogenní zdroje:

Hlavními zdroji jsou spalování uhlí a tavení kovů, produkce mědi, olova a zinku. Využívá se při povrchové úpravě skla a keramiky. Také se využíván v pesticidech (postupný zákaz).

Význam a toxicita pro organismy:

Neexistuje důkaz, že by arsen byl pro rostliny esenciálním prvkem, přestože v nízkých koncentracích stimuluje růst rostliny, při vysokých dochází k snížení růstu kořenů vedoucím až k úhynu (Soudek et al., 2006). Nadměrná expozice se u člověka projevuje dermatologickým poškozením, vznik různých ekzémů, alergické dermatitidy a zvýšený výskyt kardiovaskulárních chorob. Arsen má také karcinogenní, teratogenní a mutagenní účinky.

### **3.3.3 Osud kovů v prostředí**

Cesty těžkých kovů v prostředí jsou rozmanité. Jsou spjaty biogeochemickými cykly, ze kterých mohou vystupovat a hromadit se v organismech nebo v půdách. Kovy mohou být rozptýleny v půdě a sedimentech, rozpuštěné v podzemních a povrchových vodách. Kovy mohou být navázány také na suspendované částice, které se vyskytují v povrchových vodách nebo v pórové vodě sedimentů. Biodostupnost kovů v prostředí je závislá na celkové koncentraci, speciaci kovu (fyzikálně-chemická forma), pH, redoxním potenciálu, teplotě, chemickém a zrnitostním složení půdy a sedimentu, celkovém obsahu organické hmoty a suspendovaných částic, objemu vody a rychlosti toku. Některé z těchto faktorů jsou navzájem závislé a časově proměnné (John a Leventhal, 1995).

O nebezpečí ukládání těžkých kovů v půdě píše Kuba et al. (2002): Každá zemina (horninový materiál) vykazuje určitou sorpční kapacitu, která je v přirozeném,

nekontaminovaném stavu nasycena zejména vápníkem a hořčíkem. Většina důležitých těžkých kovů vykazuje ovšem podstatně vyšší sorpční schopnost a dokáže tyto přirozeně nasorbované prvky vytěsnit. V této fázi tedy zemina kontaminující kovy zadržuje a zásadním způsobem snižuje jejich nebezpečnost vůči okolnímu prostředí. Při pokračující kontaminaci se ovšem v určitém okamžiku sorpční kapacita zeminy těmito kontaminujícími kovy nasytí a jejich další šíření (například do podzemní vody) není již zeminou omezováno. Takto nahromaděné kontaminující kovy potom navíc představují velké nebezpečí, neboť pouhou změnou okolních podmínek (například snížením pH) může docházet k jejich nárazovému vyplavování.

### **3.4 Definice speciace**

Vzhledem k rozdílné toxicitě a vlastnostem jednotlivých sloučenin kovů, vznikl požadavek na stanovení jejich konkrétní chemické formy. Toto stanovení je označováno jako speciální analýza a přítomnost různých forem kovů ve sledovaných systémech je označována jako speciace kovů (Kubová et al., 2008), (Popl a Fährnich, 1999). Přesnou formulaci všech pojmů uvádí Mezinárodní unie pro čistou a aplikovanou chemii (IUPAC) následovně (Templeton et al., 2000):

- Chemické specie. Chemický prvek: specifická forma prvku definovaná jako jeho izotopové složení, elektronový nebo oxidační stav anebo komplexní nebo molekulová struktura.
- Speciální analýza. Analytická chemie: analytické činnosti na identifikaci anebo kvantifikaci jedné nebo více jednotlivých chemických forem ve vzorku.
- Speciace prvku; speciace. Rozdělení prvku na definované chemické formy v systému.

### **3.5 Definice frakcionace**

K frakcionaci bývá přikročeno, nelze-li provést prvkovou speciací (Kubová et al., 2008). Dle IUPACu je frakcionace definována jako proces klasifikace analytu nebo skupiny analytů v určitém vzorku podle fyzikálních (např. velikost, rozpustnost) nebo chemických (např. typ vazby, reaktivita) vlastností (Templeton et al., 2000).

### 3.6 Speciační analýza

Speciační analýza je definována jako analytická činnost vedoucí ke stanovení zastoupení jednotlivých forem prvku ve vzorku. Zahrnuje celý analytický proces od vzorkování, přes kvantifikaci až k zabezpečení jakosti analytických metod. Analytické postupy, které nevedou k úplné identifikaci chemické formy, ale charakterizují pouze jednotlivé frakce prvků, jsou označovány jako frakcionace.

Postup speciační analýzy můžeme obecně rozdělit do jednotlivých fází:

- příprava vzorku,
- separace jednotlivých forem prvků, nebo alespoň frakcí tyto formy obsahujících, pomocí vybrané separační techniky,
- detekce a stanovení hledaného prvku v izolované frakci pomocí vybrané prvkově selektivní detekční techniky,
- identifikace struktury vazebného partnera prvku pomocí vhodné molekulově specifické detekční techniky (hmotnostní spektrometrie, NMR atd.).

### 3.7 Aplikace loužících metod

Tyto metody jsou založené na interakci mezi pevnou látkou a extrakční nebo loužící kapalinou a na následné analýze látek ve výluhu. Mají za cíl ukázat, jakým způsobem a za jakých podmínek se z pevného materiálu látky uvolňují, jak jsou mobilní, v jakých formách se vyskytují a jak tedy mohou být původní pevné materiály nebezpečné pro biotu včetně člověka (Jelínek et al., 2008).

Metody pro zjištění vyluhovatelnosti prvků se dají rozdělit na dvě základní skupiny a to jednoduchou extrakci a sekvenční extrakční analýzu.

#### 3.7.1 Jednoduché extrakce

Jednoduché extrakce patří mezi experimentálně nejjednodušší metody zjištění vyluhovatelnosti prvků z pevné fáze do roztoku. Velmi často se používají při zhodnocení množství snadno uvolnitelných kovů z kontaminovaných půd nebo sedimentů, zejména kovů dostupných pro rostliny, tedy vyloužitelných z půdy nebo sedimentu v kořenové zóně rostlin (Jelínek et al., 2008).

### **3.7.1.1 Extrakce vodnými rozpouštědly, výluh**

Extrakce vodnými rozpouštědly se často používá jako alternativa k stanovení biodostupnosti z pórové vody. Pórová voda byla navržena pro zjišťování aktuální biodostupné frakce, protože se v ní promítají parametry biodostupnosti jako je rozdělování mezi chemickou látkou a pevnou složkou půdy nebo aktuální příjem látky organismy (Belfroid et al., 1996). Protože získávání pórové vody z půdy může být složitý proces, přistoupilo se k používání vodních výluhů, které lze použít pro stanovení koncentrace chemické látky v půdním roztoku.

### **3.7.1.2 Extrakce organickými rozpouštědly**

Extrakce organickými rozpouštědly se používá převážně ke studování nepolárních látek. Používá se silných nebo slabých rozpouštědel a různých reakčních podmínek (délka extrakce, teplota, tlak), a to v závislosti na informaci, kterou chceme zjistit. Může se jednat o celkovou koncentraci chemické látky v půdě nebo jen její "biodostupnou" či jinou část. Výstupy při mírných podmínkách extrakce se pak liší v závislosti na vlastnostech použitého rozpouštědla, především na jeho polaritě, a v závislosti na podmínkách extrakcí.

### **3.7.1.3 Extrakce na pevnou fázi (SPE)**

Základním principem této metody je rozdělení látky exponované v mokřém vzorku nebo v suspenzi na SPE zařízení během stanoveného času. Množství této látky je pak srovnatelné s koncentrací v pórové vodě a představuje tak velký potenciál pro stanovení biodostupnosti (Lanno et al., 2004).

### **3.7.2 Sekvenční extrakční analýza (SEA)**

Druhým typem extrakčních technik jsou složitější „selektivní“ nebo také „sekvenční“ extrakce, které používají více extrakčních činidel. Sekvenční extrakční analýza (SEA) je založena na postupném působení loužících činidel se vzrůstající extrakční silou. Existuje celá řada protokolů SEA, nicméně všechny vycházejí z metodiky poprvé navržené Tessierem et al. (1979) pro půdy a sedimenty. Bacon a Davidson (2008) ve své souhrnné práci ukazují, že počty odborných prací, které používají SEA se za posledních cca 30 let zvýšily zhruba 250krát. SEA dle Tessiera et al. (1979) se dělí do pěti základních kroků, ve kterých je vzorek loužen tak, aby byly získány tyto frakce:

- I. Výměnná frakce
- II. Frakce vázaná na uhličitany
- III. Frakce vázaná na oxidy Fe a Mn
- IV. Frakce vázaná na organickou hmotu a sulfidy
- V. Reziduální frakce

Výsledky SEA byly často v odborných pracích nekriticky přijímány a špatně interpretovány. Nejvýznamnějším problémem SEA je nedostatečná selektivnost jednotlivých činidel, které jsou pouze „operativně definovány“ jako frakce prvků, představující vazbu na definované „pevné fáze“.

Důvody, proč pomocí SEA nelze zcela kvantitativně zhodnotit vazbu kovu na specifické minerální fáze (Jelínek et al., 2008):

- v průběhu SEA často dochází k redistribuci kovů mezi různé fáze,
- činidla nejsou selektivní pro vybrané fáze,
- dochází k neúplné extrakci v jednotlivých krocích,
- dochází ke srážení nové pevné fáze v průběhu extrakce.

Stručný přehled některých autorů a činidel, použitých na uvolnění jednotlivých frakcí uvádí Tab. 4.



Tab. 4: Vybraná reprezentativní schémata sekvenčních extrakcí (Filgueiras et al., 2002)

| Rok  | Autor                 | A - výměnná                                                              | B - rozpustná v kyselinách                                 | C- lehce redukovatelná (Mn oxidy)               | D - lehce oxidovatelná                                     | E - středně redukovatelná (amorfní Fe oxidy)                                                                          | F - oxidovatelné oxidy a sulfidy                                                   | G - slabě redukovatelná (krystalické oxidy Fe)                                                          |
|------|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1973 | Maclaren a Crawford   | CaCl <sub>2</sub>                                                        | CH <sub>3</sub> COOH                                       | –                                               | K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>               | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O/<br>(COOH) <sub>2</sub>               | –                                                                                  | DCB                                                                                                     |
| 1977 | Gibbs                 | MgCl <sub>2</sub>                                                        | –                                                          | –                                               | NaOCl/<br>DCB <sup>C</sup>                                 | –                                                                                                                     | –                                                                                  | DCB <sup>B</sup>                                                                                        |
| 1977 | Engler et al.         | CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>                                       | –                                                          | NH <sub>2</sub> OH·HCl                          | –                                                          | –                                                                                                                     | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /<br>CH <sub>3</sub> COOH                            | –                                                                                                       |
| 1979 | Tessier et al.        | MgCl <sub>2</sub>                                                        | CH <sub>3</sub> COONa                                      | –                                               | –                                                          | NH <sub>2</sub> OH·HCl/<br>CH <sub>3</sub> COOH                                                                       | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /<br>CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>              | –                                                                                                       |
| 1983 | Meguelli et al.       | BaCl <sub>2</sub>                                                        | CH <sub>3</sub> COONa <sup>C</sup>                         | –                                               | –                                                          | NH <sub>2</sub> OH·HCl/<br>CH <sub>3</sub> COONa                                                                      | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /<br>CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> <sup>B</sup> | –                                                                                                       |
| 1983 | Shuman                | Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                        | –                                                          | NH <sub>2</sub> OH·HCl <sup>C</sup>             | NaOCl <sup>B</sup>                                         | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O/<br>(COOH) <sub>2</sub>               | –                                                                                  | –                                                                                                       |
| 1984 | Salomons and Förstner | CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>                                       | CH <sub>3</sub> COONa                                      | NH <sub>2</sub> OH·HCl                          | –                                                          | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O/<br>(COOH) <sub>2</sub>               | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /<br>CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>              | –                                                                                                       |
| 1986 | Miller et al.         | Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /<br>Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> COOH/<br>Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | NH <sub>2</sub> OH·HCl                          | K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>               | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O/<br>(COOH) <sub>2</sub>               | –                                                                                  | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O/<br>(COOH) <sub>2</sub> |
| 1990 | Elliot et al.         | MgCl <sub>2</sub>                                                        | CH <sub>3</sub> COONa                                      | –                                               | Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>D</sup> | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O /<br>(COOH) <sub>2</sub> <sup>C</sup> | –                                                                                  | –                                                                                                       |
| 1993 | Ure et al. (BCR)      | –                                                                        | CH <sub>3</sub> COOH                                       | NH <sub>2</sub> OH·HCl                          | –                                                          | –                                                                                                                     | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /<br>CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>              | –                                                                                                       |
| 1995 | Krishnamurti et al.   | Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                        | CH <sub>3</sub> COONa                                      | NH <sub>2</sub> OH·HCl <sup>D</sup>             | Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>C</sup> | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O <sup>F</sup>                          | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /<br>Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>E</sup>  | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O                         |
| 1995 | Campanella et al.     | –                                                                        | CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>                         | NH <sub>2</sub> OH·HCl/<br>CH <sub>3</sub> COOH | –                                                          | –                                                                                                                     | HCl <sup>C</sup> /NaOH <sup>D</sup> /<br>HNO <sub>3</sub> <sup>E</sup>             | –                                                                                                       |
| 1999 | Sahuquillo et al.     | –                                                                        | CH <sub>3</sub> COOH                                       | NH <sub>2</sub> OH·HCl <sup>B</sup>             | –                                                          | –                                                                                                                     | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /<br>CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>              | –                                                                                                       |
| 2006 | Sočo et al.           | MgCl <sub>2</sub>                                                        | CH <sub>3</sub> COOH/<br>CH <sub>3</sub> COONa             | –                                               | –                                                          | NH <sub>2</sub> OH·HCl/<br>CH <sub>3</sub> COOH                                                                       | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /<br>CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>              | HNO <sub>3</sub> / HClO <sub>4</sub>                                                                    |

Pozn.: DCB - Směs dithioničitanu, citranu a hydrogenuhličitanu.

V případě jiného pořadí (než je uvedeno v tabulce) je pořadí upraveno písmenem v horním indexu.

### 3.7.3 Frakce a jejich extrakce

#### 3.7.3.1 Výměnná frakce

Ve výměnné frakci jsou extrahovány kovy nejnáze uvolnitelné v přírodních podmínkách, zejména ty, které mohou být uvolněny iontově výměnnými procesy. Činidla používaná pro tento účel jsou elektrolyty ve vodném roztoku, jako soli silné kyseliny a zásady nebo soli slabých kyselin a zásady s pH okolo 7 (Gleyzes et al., 2002), (Ure, 1999). Použití samotné vody je nevhodné vzhledem k její malé pufrční schopnosti.

Nejčastěji používané činidlo je  $MgCl_2$  1 mol/l. Toto činidlo neatakuje organickou hmotu, křemičitany nebo sulfidy kovů. Při extrakci této frakce dochází v roztoku ke snížení pH, což vede k částečnému rozpouštění frakce uhličitanů a oxidů manganu. Další používanou extrakcí pro stanovení iontově výměnného podílu kovů je extrakce s octany (zejména octanem amonným) (Gleyzes et al., 2002), (Ure, 1999). K rozpouštění uhličitanové frakce může být také použit nepufrovaný roztok kyseliny octové, ten však může atakovat i křemičitany (Gleyzes et al., 2002).

#### 3.7.3.2 Uhličitanová frakce

Tato frakce je citlivá na změny pH. Kovy z této frakce jsou uvolněny rozpouštěním vzorku v mírně kyselém prostředí při pH 5 (Gleyzes et al., 2002). Tento krok může simulovat interakci s dešťovou vodou, která má pH přibližně 5,6 (Jelínek et al., 2008).

Je třeba poznamenat, že některé uhličitanu rozpustné ve vodě jako například uhličitan sodný či draselný již byli rozpuštěny v předchozí frakci.

Jako extrakční činidlo se většinou používá pufrovaná kyselina octová nebo roztok octanu sodného. Snížení pH ze 7 (pH na extrakci roztoku použité v prvním kroku) na 5 uvolní zbývající specificky adsorbované stopové ionty kovů, které unikly při extrakci v předchozím kroku.

Při vysokém obsahu uhličitanů ve zkoumaném vzorku bylo pozorováno neúplné rozpouštění karbonátové frakce. Rozpouštění uhličitanů poté pokračuje v průběhu následujícího kroku, což může vést k nadhodnocení třetí frakce. (Gleyzes et al., 2002).

### 3.7.3.3 Frakce vázaná na oxidy Fe a Mn

Tato frakce je první, která je pevněji vázaná (první dvě frakce jsou považovány za velmi dostupné pro živé organismy). Tato frakce představuje kovy, které se uvolní v kyselých redukčních podmínkách, tedy poté co dojde k rozpuštění oxidů a hydroxidů Fe a Mn (Jelínek et al., 2008).

Chemikálie používané pro hodnocení této frakce obsahují redukční činidlo a ligand schopný udržet uvolněné ionty v rozpuštěné formě. Účinnost činidla je určena jeho redukčním potenciálem a jeho schopností atakovat různé krystalické formy oxidů a hydroxidů Fe a Mn. Toto rozpouštění může být v jednom, dvou nebo třech krocích, oddělující amorfni nebo krystalické oxidy Mn a Fe. Nejčastěji používaná činidla jsou hydroxylamin, kyselina šťavelová a dithioničitan (Gleyzes et al., 2002), (Ure, 1999).

**Hydroxylamin** ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) je redukční činidlo, jehož schopnost rozpouštění různých oxidů kovů závisí na pH, koncentraci, délce extrakce a teplotě. (Chao, 1972).

Chao a Zhou (1983) píší, že dojde k rozpuštění všech amorfni oxidů železa a zároveň k minimálnímu ataku na krystalickou fázi s použitím 0,25 mol/l roztoku hydroxylaminu v 0,25 mol/l HCl.

Gleyzes et al. (2002) preferuje použití hydroxylaminu v roztoku kyseliny octové (25 % v/v). Bylo tak dosaženo vyššího extrakčního výnosu, než v případě použití  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  v kyselině dusičné.

### 3.7.3.4 Frakce vázaná na organické látky a sulfidy

Představuje frakci kovů, která se uvolní při totálním rozkladu organické hmoty. Organický materiál je degradován vlivem silných oxidačních podmínek, což vede k uvolňování sorbovaných kovů. V těchto podmínkách také dochází k rozpouštění sulfidické frakce (Jelínek et al., 2008).

Pro tento krok se převážně používá peroxid vodíku ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) v roztoku zředěné kyseliny dusičné. Oxidační proces je podporován několika hodinovým zahříváním. Během extrakce dochází k readsorpci uvolněných kovů a proto je tento krok následován opětovnou extrakcí s vybraným komplexotvornými činidly, jako  $\text{NH}_4\text{OAc}$  v  $\text{HNO}_3$  (Gleyzes et al., 2002).

### 3.7.3.5 Reziduální frakce

Představuje zbytkové množství kovů vázaných na alumino-silikátovou matici. Jejeho rozrušení je dosaženo rozkladem silnými kyselinami, např. HF, HClO<sub>4</sub>, HCl a HNO<sub>3</sub>. Množství kovů v této frakci je některými autory stanoveno dopočtem mezi celkovou koncentrací a koncentracemi v předchozích frakcích (Gleyzes et al., 2002).

## 3.8 Sekvenční extrakce pro popeloviny z biomasy

Sekvenční extrakční analýza se v současné době používá pro širokou škálu matic, jako jsou půdy, sedimenty, kaly, popely ze spalování uhlí, odpadů apod. Proto jsou metodiky pro tyto matrice již dobře zmapovány a ověřeny. Pro popeloviny z biomasy byla tato metoda zatím použita pouze několikrát, a proto je informací o nevhodnější metodice a její spolehlivosti jen velmi málo, stejně tak je dostupné jen omezené množství ekvivalentních výsledků.

Problematikou mobility vybraných kovů v popelovinách se zabýval Pöykiö et al. (2007). V cyklonovém popelu ze zařízení (o tepelném výkonu 6 MW) spalující dřevo a rašelinu studoval frakcionaci 12 kovů (Cd, Cu, Pb, Cr, Zn, As, Co, V, Ni, Ba, Fe, Mn) a uvádí následující výsledky. Výměnná frakce obsahovala pouze As - 5% a v menší míře ještě Co a V - 1% z celkového obsahu. Ve frakci vázané na uhličitany bylo zjištěno 5 % Cr, 10 % As, 6 % Co a 9 % Ni. V redukovatelné frakci (oxidy Fe a Mn) jsou kovy zastoupeny takto: 39 % Mn, 33 % As, 41 % Cd a 30 % Co. Čtvrtá frakce vázaná na organickou hmotu a sulfidy, která je již řazena do skupiny stabilních s obtížnější biodostupností obsahovala: 47 % Cd, 52 % Cu, 81 % Zn a 52 % Ba. V poslední reziduální frakci vázané na alumino-silikátovou matici se nacházela většina olova Pb (89 %) dále Cr (74 %), Co (37 %), V (85 %), Ni (53 %) a veškerý obsah železa Fe (100 %).

Nurmesniemi a Pöykiö (2006) v popelovinách z kotle o tepelném výkonu 6 MW, při pětistupňové postupné extrakci směsi roštového a ulétavého popela z biomasy složené převážně z březového, vrbového a borovicového dřeva zjistili, že většina sledovaných kovů se nachází ve stabilní formě, to je ve čtvrté a páté frakci. Ve frakci vázané na organickou hmotu a sulfidy to byl zejména Zn, Cu, As a Cd. Reziduální frakce pak obsahovala Pb, Cr, Mn, Ni, V a Ba. Z méně stabilních frakcí stojí za zmínku významnější koncentrace Mn, Cu, Cd a V ve třetí frakci (vázané na oxidy Fe

a Mn). Ve výměnné a uhličitanové frakci se pak ještě nacházel v menší míře Cr (7 %).

Camerani et al. (2002) se zabývala chemickou stabilitou Cd v ulétavém popelu z několika zařízení s fluidním ložem. V popelu pocházejícím z dřevní biomasy zaznamenala převahu Cd ve stabilní formě, stejně tomu bylo i u sledovaných vzorků popela ze spalování odpadů. Zhruba 60 % Cd se v dřevním popelu nacházelo v redukovatelné frakci ve formě oxidů a 30 % ve frakci vázané na org. hmotu a sulfidy.

Pro srovnání s popelem ze spalování uhlí, Dahl et al. (2008) zjistili, že Cd je velmi mobilní a biodostupné v popelovinách z velkého hořákového zařízení o tepelném výkonu 660 MW. V reziduální frakci bylo zjištěno jen cca 15 % Cd. Největší podíl Cd byl zjištěn v oxidovatelné frakci (cca 28 %), ve zbylých třech frakcích byl podíl přibližně stejný, a to okolo 20 %. Pro většinu ostatních prvků jako Cr, Cu, Pb, Co, Ni, V a Ba, byl nejvyšší podíl nalezen ve stabilní reziduální frakci. Jako částečně mobilní byl zjištěn ještě As se zhruba 50 % v prvních třech frakcích.

Rozdíly mezi ulétavými popely podle druhu paliva (dřevní pelety a pelety ze slámy) z hlediska vyluhovatelnosti uvádí Pettersson et al. (2008) na prvcích Ca, Si, Al, K, S, Mg, Na a Cl. U dřevního popela převládá Ca a Mg ve vyluhovatelné formě, Si a Al naopak ve formě stabilní. V popelu ze slámy jsou K, Mg a Cl téměř kompletně obsaženy ve snadno vyluhovatelné formě, u Ca zhruba ze 70 % u Na z 50 %.

Kuokkanen et al. (2006), zkoumal chemickou speciaci těžkých kovů v roštovém a ulétavém popelu z dřevní biomasy a zjistil, že velká část kovů se nachází v poslední reziduální frakci. Mezi výjimky patří Cd, které bylo v roštovém popelu z 33 % obsaženo v reziduální frakci a 15 % bylo ve frakci výměnné. U ulétavého popela byl tento poměr 53 % v reziduální a pouze 3 % ve výměnné. Vyšší procento ve výměnné frakci se vyskytlo u molybdenu a to hlavně v ulétavém popelu (50 %). Jako nejobtížněji vyloužitelné kovy se v obou popelech ukázaly Cr, Ni, Cu, Co a Zn, které byly z více než 90 % obsaženy v reziduální frakci.

Watkins et al. (2011) ve svém výzkumu popela odebraného z fluidního kotle (tepelný výkon 32 MW) spalujícího rašelinu a dřevní zbytky, rozdělil sledované prvky do tří skupin. Výměnnou, lehce redukovatelnou a oxidovatelnou. Obsah prvků v jednotlivých frakcích ukazuje Tab. 5. Tato procenta uvádí rozdělení prvků v rámci

tří sledovaných frakcí. Neudávají však jejich celkový podíl v popelu, neboť nejsou vztaheny na celkový obsah.

**Tab. 5: Obsah prvků v jednotlivých frakcích**

| <b>Frakce</b>       |                                                                          |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Výměnná             | 60 % Zn, 75 % As, 83 % Co, 85 % Ni a<br>85 % S, 31 % Cd, 48% Cu, 33 % Ba |
| Lehce redukovatelná | 50 % Pb, 82% V, 57 % Ba.                                                 |
| Oxidovatelná        | 33 % Pb, 53 % Mn, 54 % Fe, 45 % Cr,<br>38 % Mo, 57 % Al                  |

Z nalezených výsledků vyplývá výrazně rozdílná frakcionace iontů v popelovinách, v závislosti na typu zařízení, druhu paliva, místa odběru vzorků apod. Další příčinou zjištěné heterogenity jsou i nejednotné postupy a rozdílné experimentální podmínky sekvenčních extrakcí, které snižují komparativní ekvivalent výsledků (Gleyzes et al. 2002).

## **4 Experimentální část**

### **4.1 Sledované popeloviny a spalovací zařízení**

Pro potřeby diplomové práce bylo získáno 6 různých popelovin ze 4 různých spalovacích zařízení na biomasu sloužících jako lokální teplárny, a to:

1. roštový popel - Hostouň,
2. ulétavý popel - Hostouň,
3. směsný popel ze slámy - Planá u Mariánských Lázní,
4. roštový popel - Jindřichův Hradec,
5. ulétavý popel - Jindřichův Hradec,
6. směsný popel - Polička.

Studované popeloviny reprezentují všechny hlavní možné typy popelovin dle charakteru původu ve spalovacím zařízení (roštový, ulétavý, směsný) a dle typu spalovaného paliva (sláma, dřevní biomasa). Vybrané informace o spalovacích zařízeních, z kterých studované popeloviny pocházejí, jsou uvedeny dále.

#### **4.1.1 Hostouň**

Kotel na spalování biomasy je umístěn v areálu pily Hostouň. Produkované teplo slouží k vytápění výrobních a administrativních prostor a sušení dřeva. Jedná se o roštový spalovací kotel od společnosti GILLES typ HPK 2400 ([www.gilles.at](http://www.gilles.at)) o instalovaném tepelném výkonu 2,5 MW. Jako palivo je používán dřevní odpad z pily. Schéma zařízení je uvedeno na obr. 2. Popel je ze zařízení odlučován ve formě roštového popelu (7) a ulétavého popílku separovaného ze spalin v multicyklonu (2) (Šyc et al., 2011).

#### **4.1.2 Polička**

Kotel Kohlbach K8-2000 instalovaný v Dřevozávodu Pražan Polička je určený pro spalování dřevního odpadu s obsahem vody až 40 % a výhřevností 10,1 MJ/kg. Jmenovitý tepelný výkon kotle je 2 MW. Jedná se o teplovodní kotel s max. provozní teplotou vody 120 °C. Schéma kotle je uvedeno na obr. 3. Získaný směsný popel je

tvoreň podrořtovým popelem a ulétavým popílřkem zachyceným v multicyklonu instalovaným za spalinovým ventilátorem (řyc et al., 2011).

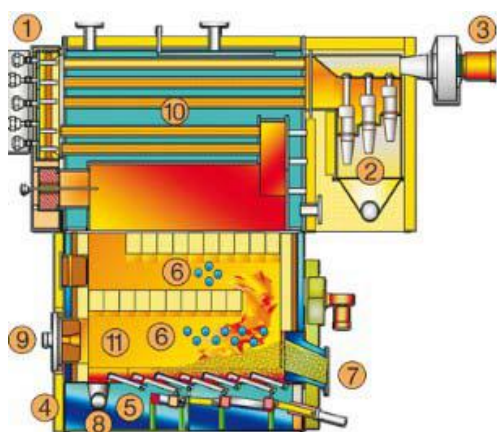
#### 4.1.3 Planá u Mariánských Lázní

Kotel o maximálním tepelném výkonu 1,7 MW (max. dávkování paliva 480 kg/h) instalovaný v městské výtopně (provozovatel a konstruktér zařízení je společnost Tenza Brno, s.r.o.). Kotel je určen na spalování obilné a řepkové balířované slámy (vlhkost paliva do 18 %, obsah popela 5–8 %). Směsný popel je tvořen rořtovým popelem (vyhořelý popel z dohořívací komory je vyhrnován do řnekových dopravníků) a ulétavým popelem (zachyceným v multicyklonu). Celková produkce popela je udávána 38,5 kg/h. Schéma celého zařízení je uvedeno na obr. 4 (řyc et al., 2011).

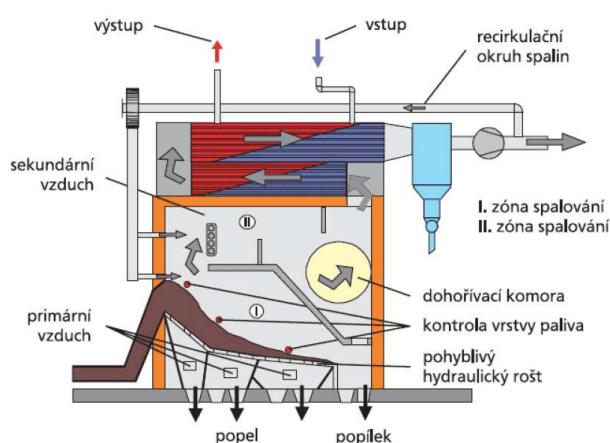
#### 4.1.4 Jindřichův Hradec

Dva kotle Vesko-B o jmenovitém tepelném výkonu 3,0 MW od společnosti TTS energo s.r.o. Palivo je směs pilin a řtěpy (ročně v poměru 1:4). Schéma kotlů je uvedeno na obr. 5. Separace ulétavého popela ze spalin probíhá gravitačně ve vířové komoře a dohořívací zóně (řyc et al., 2011).

Obr. 2: Schéma kotle Gilles HPK

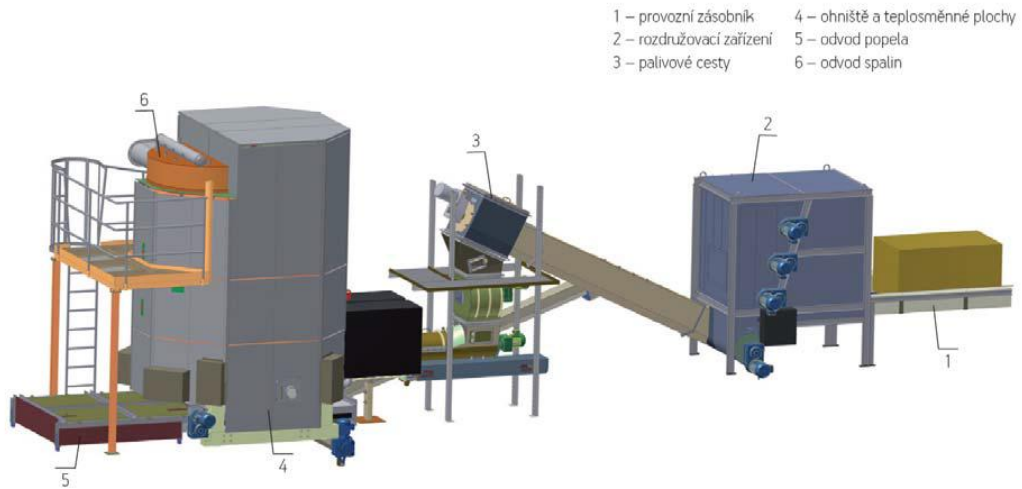


Obr. 3: Schéma kotle Kohlbach K8



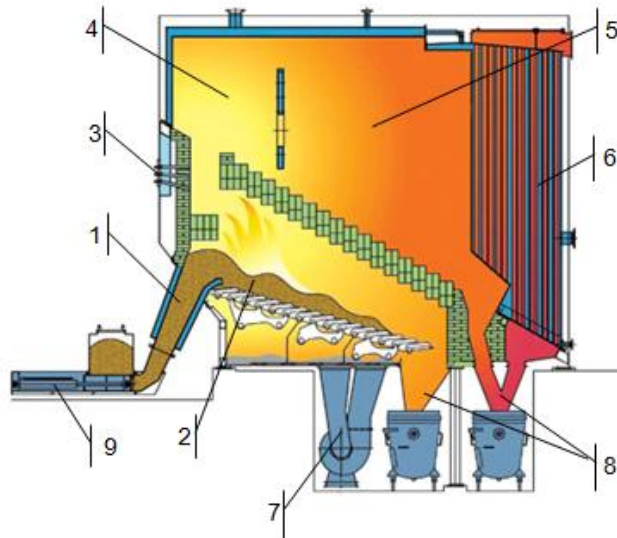


**Obr. 4: Schéma spalovacího zařízení na balíkovou slámu**



**Obr. 5: Schéma kotle Vesko**

- 1 - vstup paliva
- 2 - roštová komora
- 3 - trysky sek. vzduchu
- 4 - vírová komora
- 5 - dohořivací komora
- 6 - trubkový výměník
- 7 - ventilátory
- 8 - odvod popela
- 9 - lis paliva



## 4.2 Fyzikální vlastnosti popelovin

### 4.2.1 Distribuce velikosti částic

Distribuce velikosti částic většiny popelovin byla stanovena síťovací zkouškou na třepačce (šest sít s velikostí ok od 2,0 mm po 0,5 mm). Pro vzorky roštového popela z Jindřichova Hradce a směsného popela z Poličky bylo vzhledem k velkému obsahu spečených kusů o větším průměru provedeno ještě předběžná distribuce na pěti sítích (oka od 11,2 mm do 2 mm), podsítná frakce z tohoto síťování byla poté použita k analýze částic se síty 2,0–0,5 mm.

Hmotnost vzorku pro zkoušku byla vždy 100g a doba třepání 10 minut s amplitudou 1 mm. Distribuce velikosti částic byla pro každý vzorek prováděna ve dvou opakováních.

#### **4.2.2 Sypná hmotnost**

Pro stanovení sypné hmotnosti byl použit odměrný válec o objemu 500 ml. Prázdný válec byl zvážen a poté naplněn volně sypaným popelem po risku a znovu zvážen. Z výsledných hodnot byla poté vypočítána sypná hmotnost v g/l.

#### **4.2.3 Hrubý rozbor popelovin**

Hrubý rozbor popelovin byl proveden u všech vzorků 4x.

Hrubým rozbořem tuhých paliv se rozumí obsahu vody (W), popela (A) a nedopal (h). Součet těchto tří hodnot dává 100 %, Jak uvádí vzorec níže.

$$W + A + h = 100$$

##### **4.2.3.1 Stanovení obsahu vody**

Obsah vody (W) ve vzorcích popelů byl stanoven následujícím způsobem: do předem zváženého porcelánového kelímku byl navážen 1 g vzorku s přesností na čtyři desetinná místa. Takto připravené vzorky byly vloženy do sušárny vyhřáté na  $105 \pm 5$  °C na 24 hodin. Po uplynutí 24 hodin byly vzorky přesunuty do exsikátoru ke zchlazení na laboratorní teplotu a znovu zváženy.

Po odečtení hmotnosti kelímku byl obsah vody stanoven jako rozdíl hmotností vzorku před a po sušení.

##### **4.2.3.2 Stanovení obsahu popela**

Obsah popela (A) byl stanoven v předem vysušených vzorcích. Ty byly vloženy do muflové pece na 2 hodiny při teplotě 850 °C. Po uplynutí stanovené doby byly vzorky ponechány v exsikátoru do vychlazení a zváženy. Z naměřených hodnot byl vypočítán obsah popela obdobně jako u obsahu vody.

##### **4.2.3.3 Stanovení nedopalu**

Stanovení nedopalu v popelu (h) se dopočítá jako zbytek do 100 % z obsahu vody (W) a popela (A).

#### **4.2.3.4 Ztráta žiháním**

Ztráta žiháním (ZŽ) byla stanovena v předem vysušených vzorcích. Ty byly vloženy do muflové pece na 2 hodiny při teplotě 550 °C. Po uplynutí stanovené doby byly vzorky ponechány v exsikátoru do vychladnutí a zváženy. Z naměřených hodnot byla vypočítána ztráta žiháním obdobně jako u obsahu vody.

#### **4.3 pH a rozpustnost**

Zvážený vzorek byl smíchán s destilovanou vodou v poměru pevná-kapalná fáze (L/S) 10:1 a následně třepán na třepačce hlava-pata po dobu 2 hodin. pH vzorku bylo změřeno pomocí pH metru pH/Cond 340i. Rozpustnost popelovin byla stanovena filtrací vzorku přes zvážený filtrační papír a jeho následné vysušení a zvážení. Jde tedy o hmotnostní úbytek vysušeného filtračního koláče oproti původnímu vzorku.

#### **4.4 Stanovení mobility prvků pomocí postupu sekvenčního loužení**

Pro stanovení mobility a formy vybraných prvků v popelovinách byla použita pětistupňová sekvenční extrakce zvolená na základě Tessier et al. (1979) postupu upraveného pro danou matici.

##### **1. Krok - Frakce rozpustná ve vodě**

Vysušený analyticky vzorek popelovin (navážka 5 g) byl kvantitativně převeden do Erlenmeyerovy baňky a za přídavku 50 ml 1M roztoku octanu sodného byl po dobu 30 minut třepán na horizontální třepačce při pokojové teplotě. Nerozpuštěná pevná a kapalná fáze byly odděleny filtrací přes filtrační papír. Kapalná fáze byla připravena pro analýzu sledovaných prvků. Filtrační koláč byl po vysušení použit v druhém kroku.

##### **2. Krok - Vyměnitelná frakce**

Vysušený pevný zbytek z prvního kroku byl v Erlenmeyerově baňce smíchán s 50 ml octanového pufru o pH 5 (směs kyseliny octové a octanu sodného). Vzorek byl třepán po dobu 60 minut na horizontální třepačce při pokojové teplotě. Směs byla zfiltrována, kapalná fáze byla připravena pro analýzu, pevná fáze byla po vysušení připravena pro třetí krok extrakce.

### 3. Krok - Redukovatelná frakce

Vysušený zbytek z druhého kroku byl v Erlenmeyerově baňce smíchán s 20 ml 0,04M  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  (hydroxilaminhydrochlorid) v 25% roztoku kyseliny octové a zahříván na topné desce na teplotu 96 °C po dobu 1 hodiny za občasného promíchání. Poté bylo přidáno dalších 30 ml 0,04M  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  v 25% roztoku kyseliny octové a směs byla opět zahřívána na teplotu 96 °C po dobu 1 hodiny. Teplotní stálost roztoku byla zajištěna zpětnou regulací výkonu topné desky pomocí teplotního čidla v roztoku. Po zchlazení byla směs filtrována stejně jako v předchozích krocích.

### 4. Krok - Oxidovatelná frakce

Vysušený vzorek ze třetího kroku byl v Erlenmeyerově baňce smíchán s 20 ml 30% roztoku  $\text{H}_2\text{O}_2$  s upraveným pH pomocí  $\text{HNO}_3$  na hodnotu 2 a po dobu 1 hodiny zahříván na teplotu 85 °C. Po zchlazení směsi bylo přidáno dalších 20 ml 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  a ohřev byl opakován. Po opětovném zchlazení bylo přidáno 20 ml 3,2M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  v 20%  $\text{HNO}_3$  a směs byla třepána při pokojové teplotě po dobu 30 minut. Pevná a kapalná fáze byly odseparovány filtrací. Pevná fáze byla použita v pátém kroku, kapalná fáze byla použita pro analýzu sledovaných prvků.

### 5. Krok - Residuální frakce

Pevný vzorek ze čtvrtého kroku byl rozložen dvoustupňovou mikrovlnou digescí dle normy ČSN EN 13656 v mikrovlnné peci Multiwave 3000 (Anton Paar) s osmimístným rotorem a nádobami XF100. Navážka vzorku pro digesci činila cca 0,5 g. V prvním kroku byla pro digesci použita směs koncentrovaných kyselin: 6 ml  $\text{HCl}$ , 2 ml  $\text{HNO}_3$  a 2 ml  $\text{HF}$ . Ve druhém kroku byla provedena komplexace  $\text{HF}$  pomocí kyseliny borité (22 ml 4%  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ).

Obsah sledovaných prvků byl stanoven v kapalně fázi z jednotlivých kroků pomocí emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES). U každého kroku byl souběžně prováděn i slepý pokus. Uvedený postup byl s každým vzorkem popelovin prováděn třikrát pro získání statisticky významného počtu výsledků.

## 5 Výsledky

### 5.1 Obsah popelotvorných prvků, síry a chloru

Orientační obsahy některých prvků ve zkoumaných vzorcích byli zjištěny pomocí Rentgenfluorescenční (XRF) spektrometrie (Tab. 6 a 7). Ty mohou sloužit k pozdějšímu vysvětlení příčin rozdělení frakcí kovů při sekvenční extrakční analýze.

Tab. 6: Orientační obsah popelotvorných prvků vyjádřených ve formě oxidů z XRF (hm. %)

| Oxid prvku                     | Roštový popel - Hostouň | Ulétavý popel - Hostouň | Směsný popel - Planá | Roštový popel - Hradec | Ulétavý popel - Hradec | Směsný popel - Polička |
|--------------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Na <sub>2</sub> O              | 1,33                    | 0,356                   | 0,958                | 0,329                  | 0,313                  | 1,91                   |
| MgO                            | 3,72                    | 4,62                    | 2,35                 | 3,15                   | 1,22                   | 2,08                   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 11,1                    | 4,57                    | 3,88                 | 2,57                   | 0,592                  | 12,0                   |
| SiO <sub>2</sub>               | 36,5                    | 12,7                    | 45,7                 | 41,4                   | 27,0                   | 54,8                   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 1,82                    | 2,67                    | 4,93                 | 7,95                   | 4,86                   | 1,15                   |
| K <sub>2</sub> O               | 5,95                    | 6,60                    | 19,6                 | 25,7                   | 35,9                   | 4,98                   |
| CaO                            | 30,1                    | 56,9                    | 17,5                 | 13,5                   | 8,71                   | 16,1                   |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,795                   | 0,400                   | 0,27                 | 0,217                  | 0,068                  | 0,610                  |
| MnO                            | 2,55                    | 5,95                    | 0,133                | 0,316                  | 0,111                  | 1,12                   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5,10                    | 2,78                    | 1,77                 | 1,37                   | 0,639                  | 4,29                   |
| SO <sub>3</sub>                | 0,263                   | 1,19                    | 2,23                 | 1,50                   | 10,1                   | 0,512                  |
| Suma                           | 99,2                    | 98,8                    | 99,4                 | 98,0                   | 89,5                   | 99,5                   |

Tab. 7: Orientační obsah S a Cl z XRF analýzy (hm. %)

| Oxid prvku | Roštový popel - Hostouň | Ulétavý popel - Hostouň | Směsný popel - Planá | Roštový popel - Hradec | Ulétavý popel - Hradec | Směsný popel - Polička |
|------------|-------------------------|-------------------------|----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| S          | 0,169                   | 0,643                   | 1,47                 | 0,959                  | 2,85                   | 0,390                  |
| Cl         | 0,0460                  | 0,154                   | 0,568                | 2,70                   | 14,7                   | 0,124                  |

Je zde patrný zejména vysoký obsah chloru ve vzorcích popela z Jindřichova Hradce a vyšší obsah Fe a Mn v popelech z Hostouňe a Poličky.

## 5.2 Fyzikální vlastnosti

### 5.2.1 Distribuce velikosti částic

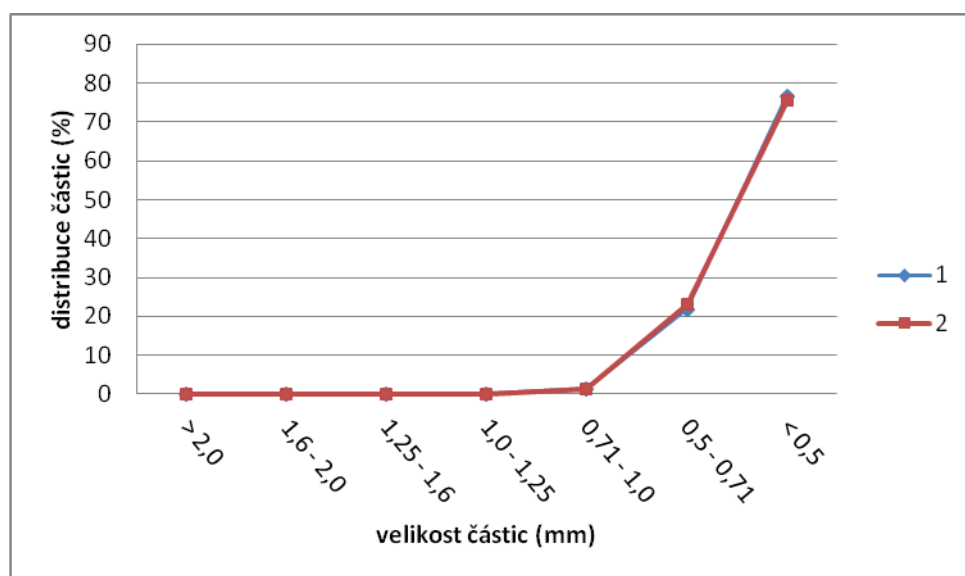
Distribuce velikosti částic roštového popela z Hostouně narůstá od frakce částic menší než 0,71 mm a dosahuje 76 % u částic menších než 0,5 mm. Ve vzorku ulétavého popela z Hostouně byl podíl částic menších než 0,5 mm téměř 100 %.

V roštovém popelu z Jindřichova Hradce jsou zastoupeny všechny frakce od největších (>11,2 mm) až po nejjemnější částice (<0,5 mm) poměrně vyrovnaně. U ulétavého popela z Jindřichova Hradce převažuje frakce 0,71–1 mm. To je pravděpodobně způsobeno velkým obsahem lehkých částic, které ulétly ze spalovací komory dříve, než došlo k jejich úplnému spálení, jak dokládá i výsledek z hrubého rozboru vzorku, který ukázal přes 33 % nedopalu ve vzorku.

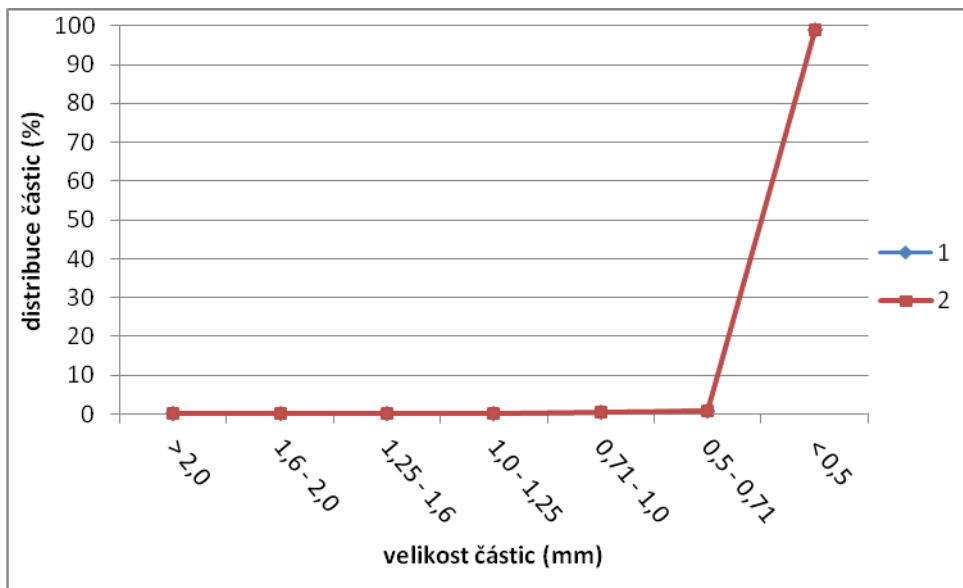
Ve směsném popelu z Poličky se nachází buď částice větší než 11,2 mm nebo menší než 0,5 mm. Frakce mezi 1–2 mm je zastoupena výrazně méně.

Ve směsném popelu ze slámy (Planá) převažuje jemnější frakce menší než 0,5 mm. To je dáno větším obsahem popela ve slaměných palivech a tím i vyšším procentem ulétavého popela, který tvoří nejjemnější frakci.

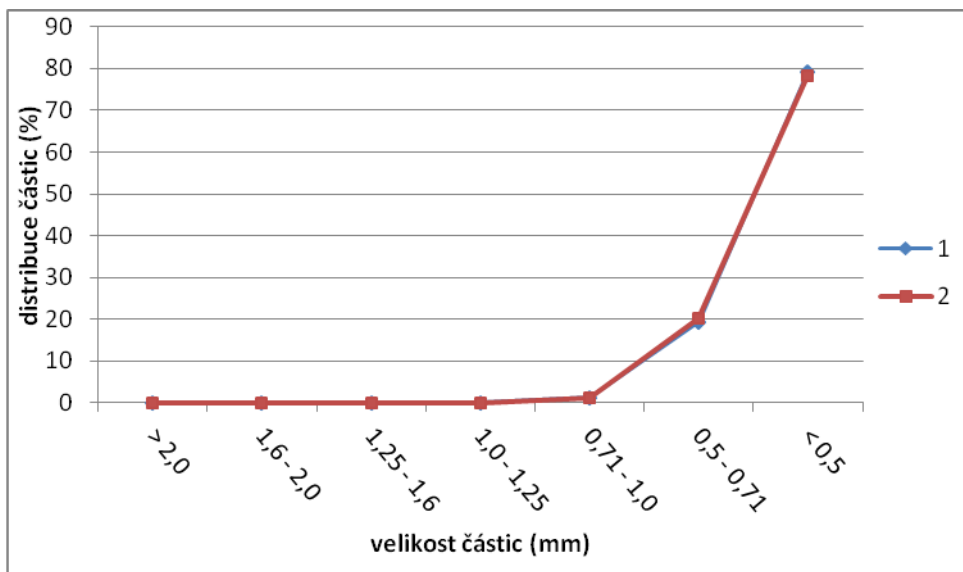
Distribuce velikosti částic u jednotlivých vzorků popela je znázorněna v grafech 1 až 6.



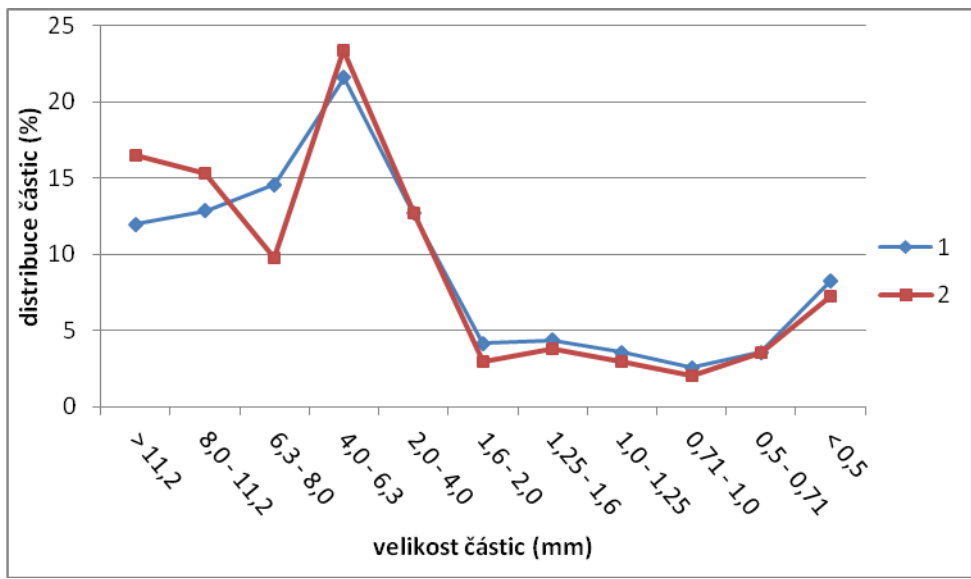
Graf 1: Distribuce částic - Roštový popel Hostouň



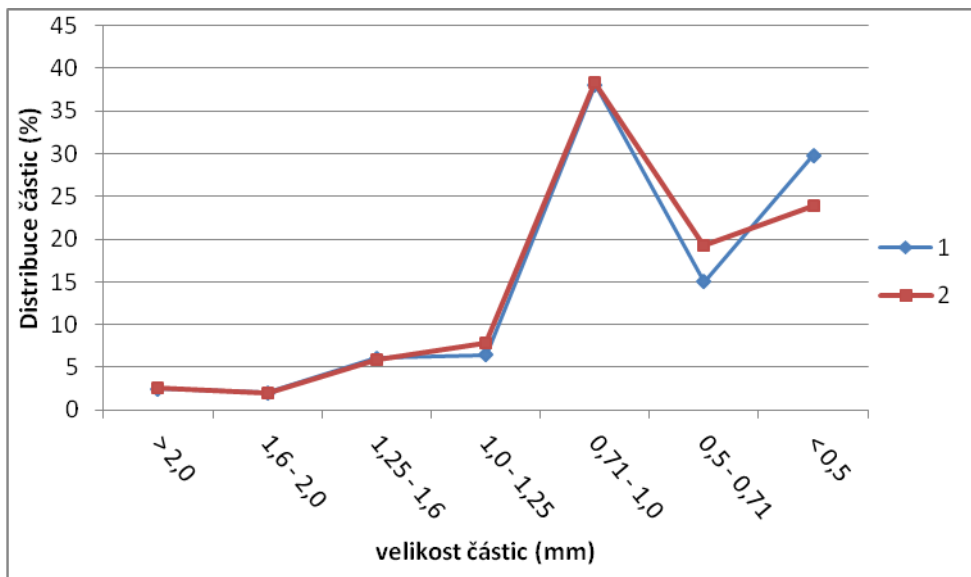
Graf 2: Distribuce částic - Ulétavý popel Hostouň



Graf 3: Distribuce částic - Směsný popel ze slámy Planá u Mariánských Lázní

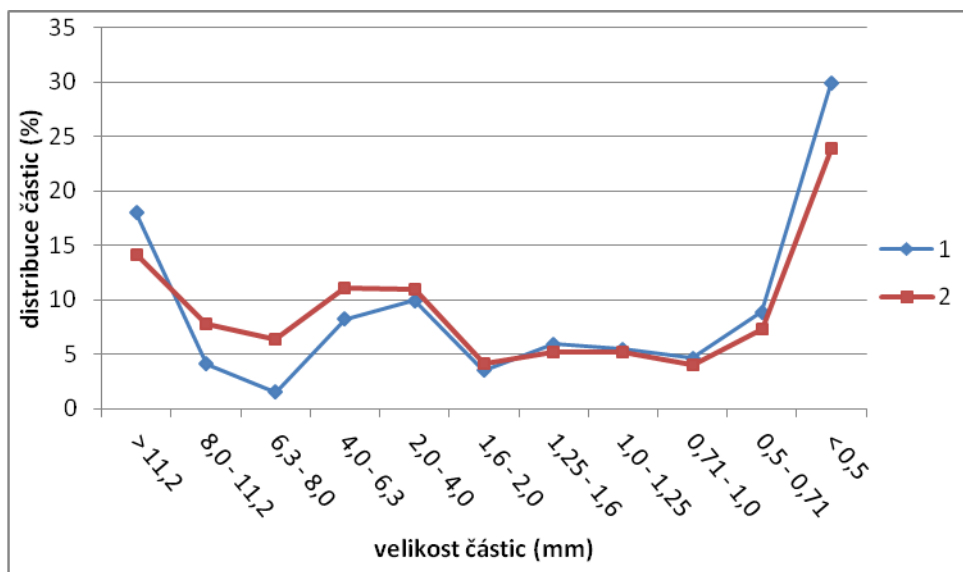


Graf 4: Distribuce částic - Roštový popel Jindřichův Hradec



Graf 5: Distribuce částic - Ulétavý popel - Jindřichův Hradec





Graf 6: Distribuce částic - Směsný popel - Polička

### 5.2.2 Sypná hmotnost

Dle změřených hodnot bylo zjištěno, že nejnižší sypnou hmotnost má ulétavý popel z Jindřichova Hradce, vzniklý spalováním štěpky s pilinami. Ulétavý popel z Hostouně má srovnatelnou sypnou hmotnost s roštovým popelem z Jindřichova Hradce. Roštový popel z Jindřichova Hradce však obsahoval množství větších nepravidelných spečenin, díky kterým nedošlo k dobrému sesednutí vzorku. Po rozbití těchto částic v kulovém mlýnu jeho sypná hmotnost vzrostla na 900 g/l. Podobný nárůst sypné hmotnosti proběhl při mletí směsného popela z Poličky, který také obsahoval velké agregáty, jak ukazuje Tab. 8.

Dle očekávání se ukázalo, že vyšší sypnou hmotnost mají roštové popely, které obsahují těžší částice a částice, u kterých došlo k vytvoření agregátů o vyšší hustotě spekáním, nižší sypnou hmotnost pak obecně mají popely ulétavé, tvořené jemnějšími frakcemi.

Tab. 8: Sypná hmotnost

| Vzorek                                | psy (g/l)  |
|---------------------------------------|------------|
| Roštový popel - Hostouň               | 910        |
| Ulétavý popel - Hostouň               | 650        |
| Směsný popel ze slámy - Planá u M. L. | 790        |
| Roštový popel - Jindřichův Hradec     | 600 (900)  |
| Ulétavý popel - Jindřichův Hradec     | 180        |
| Směsný popel - Polička                | 850 (1190) |

Pozn.: Čísla v závorkách uvádí hodnoty vzorků po mletí.

### 5.2.3 Hrubý rozbor vzorku a ztráta žiháním

V ulétavém popelu z Jindřichova Hradce a Hostouně byl výrazně vyšší nedopal 33 % a 15 %. Ulétavý popel z Jindřichova Hradce se navíc vyznačoval vyšší vlhkostí (13 %) a vyšší ztrátou žiháním (27 %). Viz Tab 9.

Hodnota nedopalu a ztráty žiháním je dána vázanou vodou a sloučeninami, které se rozkládají či odtékávají při zvýšené teplotě. Ztráta žiháním probíhá při teplotě 550 °C, obsah nedopalu se zjišťuje po zahřátí na 850 °C. Vysoká ztráta žiháním může upozorňovat na větší množství nespálené organické hmoty ve vzorku. Pokud je nedopal výrazně vyšší než ztráta žiháním, obsahuje vzorek větší množství sloučenin rozkládajících se či odtékávajících při teplotě nad 550 °C.

Tab. 9: Hrubý rozbor vzorku a ZŽ

| Vzorek                                | W<br>(hm.%) | A <sup>d</sup><br>(hm.%) | h <sup>d</sup><br>(hm.%) | ZŽ <sup>d</sup><br>(hm.%) |
|---------------------------------------|-------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|
| Roštový popel - Hostouň               | 0,10        | 96                       | 3,8                      | 0,75                      |
| Ulétavý popel - Hostouň               | 0,11        | 85                       | 15                       | 1,9                       |
| Směsný popel ze slámy - Planá u M. L. | 0,50        | 95                       | 4,6                      | 2,3                       |
| Roštový popel - Jindřichův Hradec     | 9,1         | 92                       | 8,3                      | 6,9                       |
| Ulétavý popel - Jindřichův Hradec     | 13          | 67                       | 33                       | 27                        |
| Směsný popel - Polička                | 0,18        | 99                       | 1,30                     | 0,56                      |

**W** = obsah vody ve vzorku

**A** = obsah popele v suchém vzorku

**h** = nedopal v suchém vzorku

**ZŽ** = ztráta žiháním

<sup>d</sup> = vztaženo na suchý vzorek

### 5.2.3 pH a rozpustnost

U výluhů popelovin z biomasy bylo zjištěno pH kolem 12,5. Toto pH je dáno vysokým obsahem zásaditých sloučenin alkalických kovů a kovů alkalických zemin, zejména Ca, K a Mg jak je vidět i z Tab. 1. U popelovin z Jindřichova Hradce bylo zjištěno pH mírně kyselejší než u ostatních, což je dáno hlavně vysokým obsahem chloridů v obou popelovinách. U těchto popelovin bylo také zjištěno vyšší procento rozpustnosti v destilované vodě, což dává tušit výraznější rozdíl v chemickém složení oproti ostatním vzorkům (viz Tab. 10).

Tab. 10: pH a rozpustnost

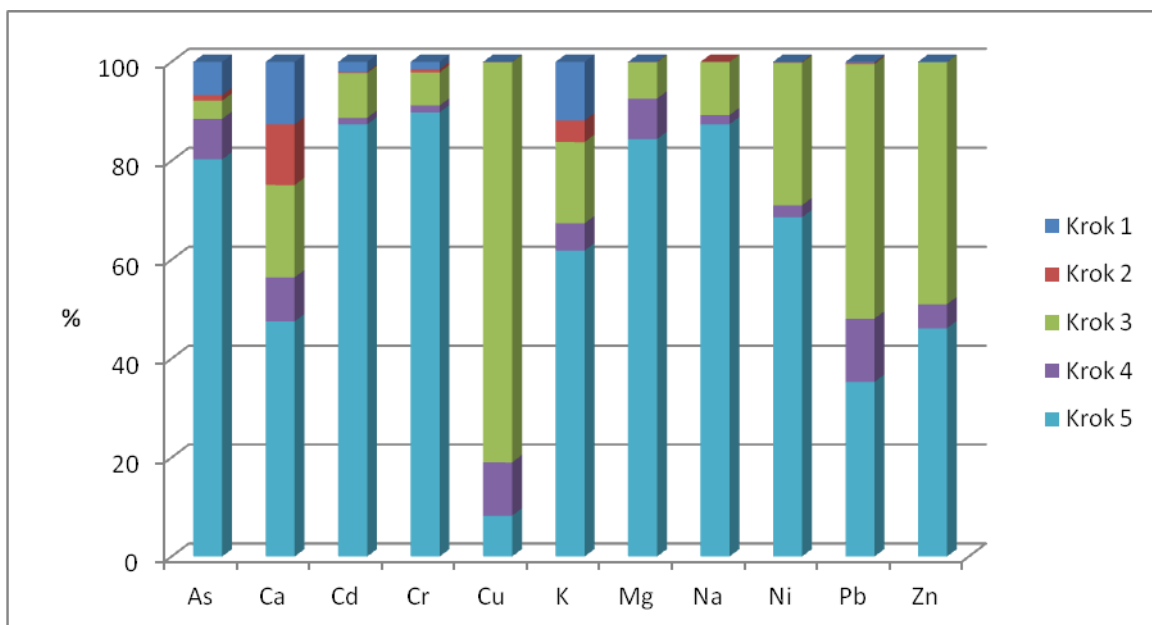
| Vzorek                                | pH výluhu | Rozpustnost v dest. vodě (%) |
|---------------------------------------|-----------|------------------------------|
| Roštový popel - Hostouň               | 12,5      | 1,9                          |
| Ulétavý popel - Hostouň               | 12,6      | 3,8                          |
| Směsný popel ze slámy - Planá u M. L. | 12,4      | 6,3                          |
| Roštový popel - Jindřichův Hradec     | 11,6      | 10,1                         |
| Ulétavý popel - Jindřichův Hradec     | 10,8      | 35,7                         |
| Směsný popel - Polička                | 12,4      | 2,7                          |

### 5.3 Stanovení mobility prvků pomocí sekvenční extrakční analýzy

Výsledky provedené sekvenční extrakce sledovaných popelovin jsou prezentovány v grafech 7 až 12. V grafech jsou uvedeny průměrné hodnoty ze třech analýz každého vzorku. Z výsledku vyplynula dobrá shoda hodnot pro stejné vzorky, což ukazuje na dobrou opakovatelnost metody a reprezentativnost získaných výsledků. Jako 100 % je v grafech uvedena suma ze všech pěti kroků.

#### 5.3.1 Roštový popel Hostouň

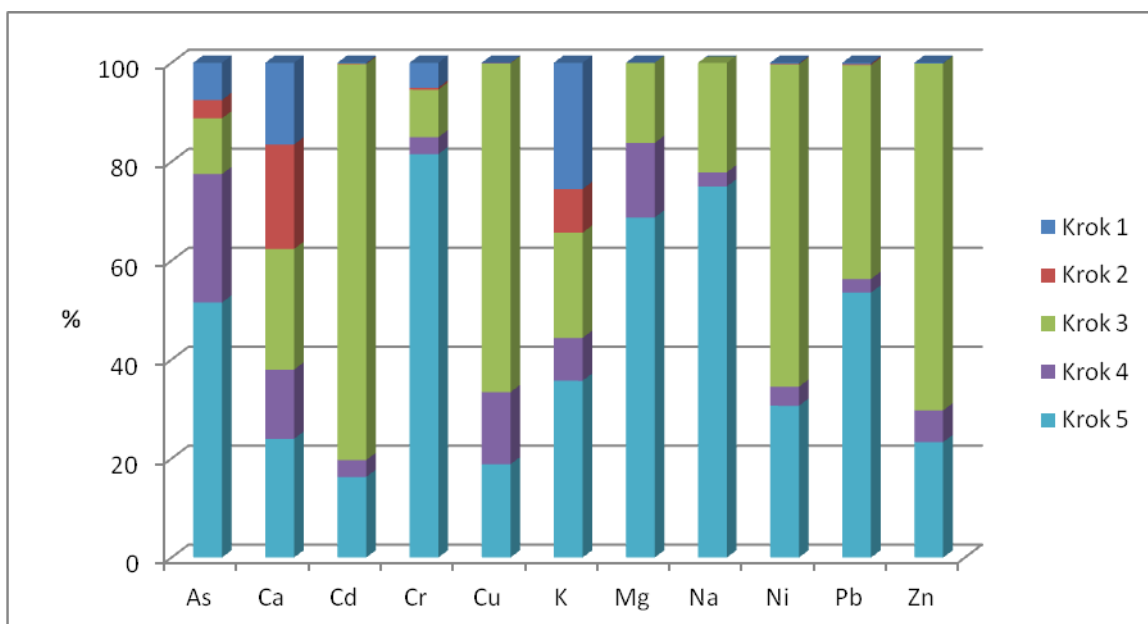
V tomto vzorku se v reziduální frakci nacházelo převážné množství Mg, Cr, As a Na. Navázané na oxidy Fe a Mn (tj. v redukovatelné frakci) bylo nalezeno výrazné procento Cu (81 %), Zn (49 %), Pb (52 %) a Ni (29 %) jak ukazuje Graf 7.



Graf 7: SEA - Roštový popel Hostouň

### 5.3.2 Ulétavý popel Hostouň

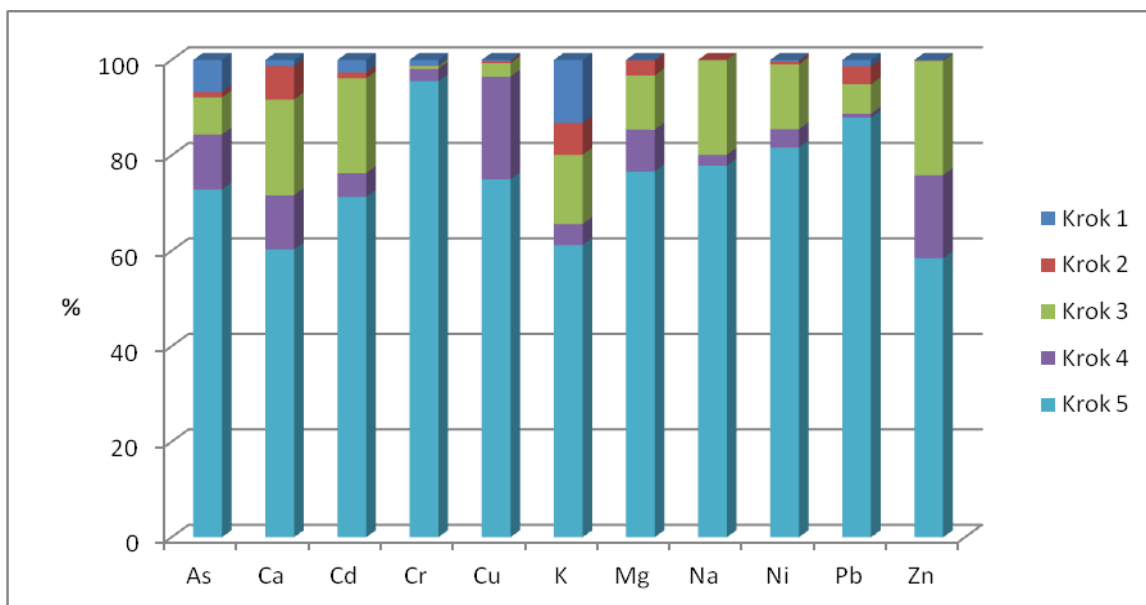
Ve vzorku ulétavého popelu bylo velké množství prvků výrazněji zastoupeno ve třetí frakci, vázané na oxidy Fe a Mn a to Cd (80 %), Zn (70 %), Ni (65 %), Cu (67 %) a Pb (43 %). V reziduální frakci se pak ve většině nacházel Cr, K, Na, Pb a As. Za zmínku stojí ještě vyšší obsah K v první výměnné frakci (26 %) a As ve frakci vázané na organické látky a sulfidy (26 %). Výsledky jsou znázorněny v grafu 8.



Graf 8: SEA - Ulétavý popel Hostouň

### 5.3.3 Směsný popel ze slámy Planá u Mariánských Lázní

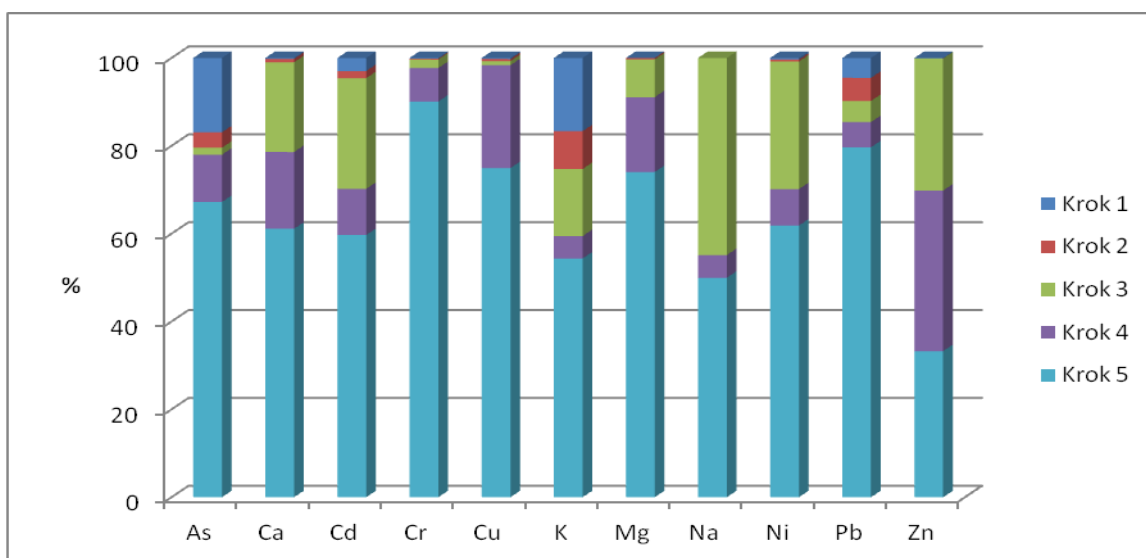
V popelu ze slámy byly všechny prvky bez výjimky nejvýrazněji přítomné v nejstabilnější residuální frakci. Za zmínku stojí ještě obsah Ca, Cd, K, Na a Zn ve frakci oxidů Fe a Mn, pohybující se mezi 15-25 %. Výsledky jsou uvedeny v grafu 9.



Graf 9: SEA - Směsný popel ze slámy Planá u Mariánských Lázní

### 5.3.4 Roštový popel Jindřichův Hradec

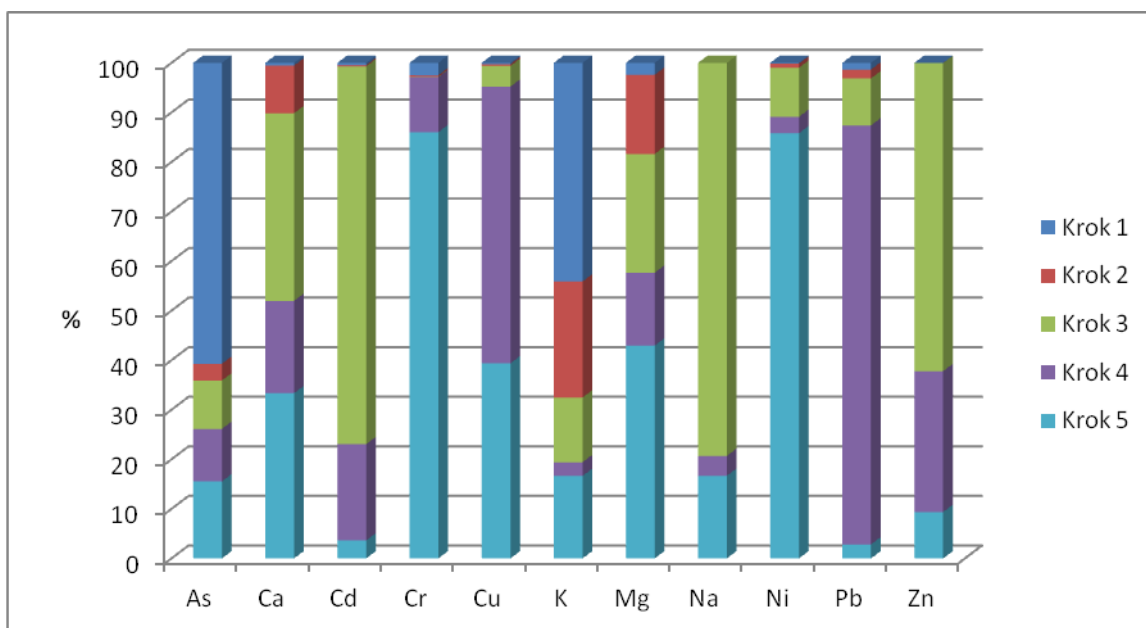
V roštovém popelu z Jindřichova Hradce se v residuální frakci nacházelo převážné množství As, Cr, Pb, Cu a Mg, což ukazuje na značnou stabilitu těchto prvků ve vzorku. Na byl nalezen ze 45 % ve frakci oxidů Fe a Mn. V případě Zn bylo 31 % obsahu nalezeno ve frakci vázané na organické látky a sulfidy (viz graf 10).



Graf 10: SEA - Roštový popel Jindřichův Hradec

### 5.3.5 Ulétavý popel Jindřichův Hradec

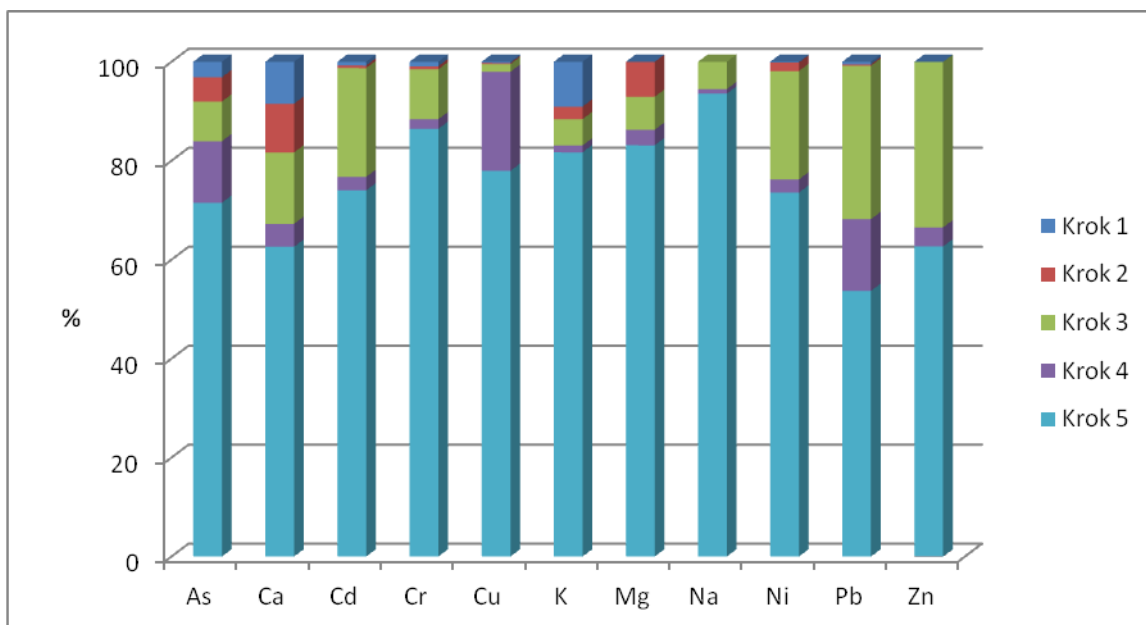
Ve vzorku ulétavého popela z Jindřichova hradce byly některé sledované prvky významněji zastoupeny ve 4. frakci vázané na organické látky a sulfidy, jde zejména o Pb (85 %) a Cu (56 %). K a hlavně As byly výrazněji nalezeny ve výměnné frakci. Frakce vázaná na oxidy Fe a Mn převládala u Cd, Na a částečně Ca. Reziduální frakce v tomto vzorku byla většinová pouze pro Cr a Ni. Jak ukazuje graf 11, je v tomto vzorku v porovnání s ostatními sledovanými popely většina prvků značně mobilnější.



Graf 11: SEA - Ulétavý popel Jindřichův Hradec

### 5.3.6 Směsný popel Polička

Ve vzorku byla, až na výjimky nalezena většina prvků v reziduální frakci. Za zmínku stojí ještě frakce vázaná na oxidy Fe a Mn, kde byly v menší míře obsaženy Pb, Zn, Ni a Cd a ve frakci vázané na organické látky a sulfidy bylo nalezeno 20 % celkového obsahu Cu. (viz tab. 12).



**Graf 12: SEA - Směsný popel Polička**

## 6 Diskuze

Pro detailní charakteristiku popelovin z biomasy a nalezení příčiny mobility sledovaných prvků je potřeba získat komplexní znalosti o jejich fyzikálně-chemických vlastnostech, složení, pH apod. Tyto znalosti je poté třeba souhrnně sledovat tak, aby bylo možné určit jednotlivé vazby mezi mobilitou prvku, složením a vlastnostmi popelovin.

Z fyzikálních vlastností popelovin lze konstatovat zejména značnou heterogenitu velikosti částic dle jednotlivých spalovacích zařízení a v závislosti na místě odloučení popelovin z technologického procesu (směsné, roštové, ulétavé). Jemné částice se koncentrují zejména v popelu ulétavém, větší agregáty a hrubá frakce pak zůstávají v roštových popelech. S tím souvisí i sypná hmotnost popelovin. Bylo zjištěno že vyšší sypnou hmotnost mají roštové popele, které obsahují těžší částice a spečené agregáty o vyšší hustotě. Nižší sypnou hmotnost pak obecně mají popele ulétavé, tvořené jemnější frakcí. Hrubý rozbor popelovin odhalil vysoký podíl ztráty žiháním a nedopalu ve vzorcích ulétavého popelu z Jindřichova Hradce, který je dán nízkou kvalitou spalování, vysokým podílem uhlíkatého nedopalu, popřípadě i větším množstvím nespálené organické hmoty. Výrazně rozdílné hodnoty u ztráty žiháním a nedopalu byly zjištěny v ulétavém popelu z Hostouňe, to je dáno vyšším podílem těkavých anorganických látek. U ostatních popelů byl nedopal výrazně nižší, což ukazuje na dobrou kvalitu spalování v daných zařízeních.

Měření pH potvrdilo předpoklad, že popeloviny z biomasy mají zásadité pH (průměrně okolo 12,5), s čímž souhlasí například Váňa (2010). Toto pH je dáno vyšším obsahem sloučenin alkalických kovů a kovů alkalických zemin.

Výsledky XRF analýzy ukázaly vyšší obsah oxidů Fe a Mn v ulétavých popelech. Dále byl zjištěn vysoký obsah chloru draslíku a síry ve vzorcích popelů z Jindřichova Hradce. Tyto hodnoty ukazují na atypičnost popelů z tohoto zařízení, která se projevila na většině fyzikálně-chemických vlastností. Ta je pravděpodobně způsobena atypickým složením paliva a neustáleným průběhem spalovacího procesu, což dokládá i vysoký podíl uhlíkatého nedopalu ve vzorku.

Z výsledků sekvenční extrakční analýzy popelů ze spalování biomasy, vyplývá při konfrontaci s dalšími autory následující:



Jako mobilnější těžké kovy lze označit Cd a Pb. Cd bylo zjištěno v mobilní formě hlavně v ulétavém popelu, a to v redukovatelné podobě (až 80 % z celkového obsahu). S tím se shoduje i Camerani et al. (2002), která uvádí v redukovatelné frakci pro ulétavý popel cca 60 % z celkového obsahu Cd. Podobné výsledky zjistil i Pöykiö et al. (2007) a Nurmesniemi a Pöykiö (2006) ve směsných popelech ze spalování biomasy a rašeliny. Pb bylo těmito autory nalezeno převážně v reziduální frakci, což je v rozporu s našimi výsledky, neboť ze získaných výsledků vyplývá významný podíl Pb také ve frakci vázané na oxidy Fe a Mn. Tato skutečnost je zřejmá zejména v ulétavých popelech.

Jako kovy vyloženě stabilní, jejichž většina se v popelovinách nacházela až v páté, reziduální frakci, byly zjištěny Cr a Ni, což se dobře shoduje s výsledky ostatních autorů (Pöykiö et al., 2007; Nurmesniemi a Pöykiö, 2006; Kuokkanen et al., 2006). Tyto kovy jsou tedy dle všeho stabilní jak v ulétavém, tak v roštovém popelu, ať už je palivem dřevo nebo sláma. Pouze v jednom případě se ve výsledcích objevila výjimka u Ni v ulétavém popelu z Hostouňe, kdy dominantní byla třetí frakce, což může být způsobeno vysokým obsahem oxidů Mn a Fe v těchto vzorcích, a tím i výraznějším zastoupením sledovaných prvků vázaných v této frakci.

Dle Pöykiö et al. (2007) je As v ulétavém popelu ze dřeva přítomen ve třetí, čtvrté a páté frakci. Nurmesniemi a Pöykiö (2006) našli As ve směsném popelu nejvíce ve čtvrté frakci, vázané na organickou hmotu a sulfidy. Dle našich výsledků byl As zjištěn převážně ve čtvrté a páté frakci, jedná se tedy spíše o prvek stabilní. Výrazně stabilní byl As zejména v roštových popelech, kde převládá v reziduální frakci. Jako atypický se v tomto případě ukázal ulétavý popel z Jindřichova Hradce, kde byl As nalezen z 60 % ve výměnné frakci, což ukazuje na jeho vysokou mobilitu. Podobně vysoká mobilita nebyla nalezena v literatuře ani v uhelném popelu (Dahl et al., 2008), kde se As nachází ve frakci vázané na organické látky a sulfidy a v reziduální frakci. Vysoká mobilita v ulétavém popelu z Jindřichova Hradce je dána pravděpodobně vyšší mírou přítomnosti As ve formě těžkých, snadno rozpustných chloridů, což dokládá i vysoký obsah Cl ve vzorku (viz výsledky XRF), (Pohořelý et al., 2010).

Další prvek, řadící se v popelovinách z biomasy spíše mezi stabilní je Cu, která byla zjištěna téměř výhradně ve čtvrté a páté frakci. S tímto stanoviskem souhrnně souhlasí i Pöykiö et al. (2007), Nurmesniemi a Pöykiö (2006) a Kuokkanen et al.

(2006), kteří Cu také zařazují mezi stabilní, obtížně dostupné prvky. Výjimkou jsou popely z Hostouňe, kde byla Cu zjištěna převážně ve třetí frakci vázané na oxidy Fe a Mn, a to jak v roštovém (81 %), tak ulétavém (67 %) popelu. Podobně zvýšenou mobilitu jako u Cu lze v popelovinách z Hostouňe pozorovat v menší míře také u Zn, Na, Pb a Ni, kde byla také zjištěna zvýšená koncentrace uvedených prvků ve třetí frakci. Nalézt možnou příčinu tohoto jevu lze ve výsledcích XRF analýzy (Tab. 6), kde je v popelovinách z Hostouňe patrný mnohonásobně vyšší obsah oxidů Fe a Mn v porovnání s ostatními vzorky, tudíž při jejich rozkladu v třetím kroku extrakce dochází k uvolňování výše zmíněných prvků.

Vyšší mobilitu lze nalézt u Ca, Zn a K, přičemž Ca a K byly přítomny v mobilní formě hlavně v ulétavém popelu. Ve směsných či roštových popelech byly Ca a K přítomny spíše ve stabilní formě. Tuto skutečnost dokládá i Petterson et al. (2008), který našel v ulétavém popelu ze spalování dřevního paliva 70 % Ca a většinu K ve snadno vyluhovatelné formě. Zn se dle výsledků nacházel hlavně ve třetí frakci, a to jak v popelech roštových tak ulétavých. Pöykiö et al. (2007) a Nurmesniemi a Pöykiö (2006) Zn shodně našli ve čtvrté frakci, vázané na organické látky a sulfidy. Příčinou může být nízká kvalita spalování v daných zařízeních s vyšším podílem nedopalu v popelovinách, tak jak bylo zjištěno v popelu z Jindřichova Hradce. Druhou příčinou může být spalování paliva s vyšším obsahem síry, čemuž ovšem publikované hodnoty obsahu síry v popelovinách nenasvědčují.

U Mg uvedl Pettersson et al. (2008) jeho snadnou vyluhovatelnost v ulétavých popelech jak ze dřevní biomasy, tak ze slámy. Naproti tomu výsledky našich experimentů ukázali, že se jedná o prvek spíše stabilní, jehož podíl je nejvyšší hlavně v reziduální frakci. Bylo však zjištěno, že ve vzorcích ulétavého popela z Hostouňe a Jindřichova Hradce, je v menší míře patrná zvýšená koncentrace Mg ve druhé a zejména ve třetí frakci. Z těchto výsledků se dá předpokládat, že v ulétavých popelech se Mg vyskytuje v mobilnější formě.

Na byl zjištěn ve frakci třetí a zejména v páté frakci. Pouze v ulétavém popelu z Jindřichova Hradce převažuje redukovatelná frakce nad reziduální. S tímto výsledkem souhlasí i Pettersson et al. (2008), který také v ulétavém popelu zjistil rovnoměrné rozložení Na mezi mobilní a stabilní frakce. Lze tedy konstatovat, že Na je v roštových popelech prvkem spíše stabilním a v ulétavých popelech pak více

mobilním. Rozdílnou mobilitu našel Huang et al. (2007) v ulétavém popelu ze spalování pevných odpadů, kde Na našel převážně v první a druhé frakci, což ovšem bude dáno odlišným složením spalovaného odpadu s vyšším obsahem Cl oproti biomase.

Pokud by frakce jednotlivých prvků byly zjednodušeně děleny pouze do dvou skupin, a to mobilní a stabilní (do mobilních by se řadily první tři frakce, tzn. výměnná, uhličitanová a frakce vázaná na oxidy Fe a Mn a do stabilních zbylé dvě), dalo by se i přes relativní rozptýlení numerických hodnot u jednotlivých kovů, u velké části z nich konstatovat charakteristické chování z hlediska jejich distribuce mezi mobilní či stabilní frakci. Distribuce mezi jednotlivé z pěti získaných frakcí se pak liší mnohem výrazněji. I zde je však dobře patrný velký rozdíl v mobilitě prvků z ulétavých popelů na jedné straně a roštových a směsných na straně druhé, a to u celé řady sledovaných prvků. Vyšší mobilita v ulétavých popelech oproti popelům roštovým či směsným byla prokázána u Ca, Cd, K, Mg a Zn, a to jak u vlastních výsledků, tak porovnáním s výsledky dalších autorů.

Pokud jde o obecné srovnání mobility těžkých kovů a mobility nutričních prvků, ukazuje se, že Ca, K i Mg jsou více mobilní a v případě využití biomasového popela jako hnojiva mohou dobře přispět ke zlepšení půdních vlastností a podmínek pro růst rostlin. V případě těžkých kovů se dá říci, že jejich mobilita v popelovinách z biomasy je obecně nižší než u nutričních prvků. Přestože je jejich celkový obsah v popelovinách z biomasy poměrně nízký, ve srovnání například s popelovinami ze spalování uhlí, může dojít vlivem rozdílného složení paliva či heterogenitou spalovacího procesu k významnému nárůstu jejich mobility, jak je patrné u popelovin z Jindřichova Hradce. Uvedená skutečnost může mít za následek výraznější uvolňování těžkých kovů do životního prostředí, což by zabránilo dalšímu využití popelovin.

## 7 Závěr

V diplomové práci byla sledována vyluhovatelnost a chemická speciace vybraných rizikových a nutričních prvků v popelovinách ze spalování biomasy v lokálních teplárnách o výkonu do 3 MW<sub>t</sub>.

Ve frakci výměnné, uhličitanové a vázané na oxidy Fe a Mn, což jsou frakce z hlediska životního prostředí spíše dostupné, byly ve vzorcích roštových a směsných popelovin významněji nalezeny Pb a Zn. Ve vzorcích ulétavého popele pak bylo v mobilní, snadno dostupné formě nalezeno zejména Cd, Pb, Zn, Ca, K, Mg a Na. Z výsledků tedy dle očekávání vyplynula vyšší mobilita sledovaných prvků v ulétavých popelech.

Ve čtvrté a páté frakci, tj. frakci vázané na organickou hmotu a reziduální, které lze z hlediska dostupnosti považovat spíše za stabilní, obtížně dostupné byly v roštových a směsných popelovinách nalezeny Cr, Ni, As, Cu, Mg, Ca, K a Na, v ulétavém popelu pak hlavně Cr a Ni.

Z výsledků vyplynulo, že na mobilitu prvků v popelovinách mají výrazný vliv fyzikálně-chemické vlastnosti a složení popelovin a také samotný průběh respektive kvalita spalovacího procesu, což je patrné zejména z odlišné frakcionace prvků v popelovinách z Jindřichova Hradce. Nejvýrazněji lze vliv složení popelovin ukázat na vzorcích z Hostouně, které obsahovaly vyšší podíl oxidů Fe a Mn než ostatní popeloviny a právě ve třetí frakci navázané na tyto oxidy byly nalezeny vyšší koncentrace sledovaných prvků.

## 8 Použitá literatura

Bacon, J. R., Davidson, C. M. Is there a future for sequential chemical extraction? *Analyst* 133, 25-46., 2008.

Camerany, M. C., et al. Cd speciation in biomass fly ash particles after size separation by centrifugal SPLITT. *Fuel* 2002, 81, 1739–1753.

Cibulka, J., et al. Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře. 1. vyd. Praha : Academia, 1991. 367 s. ISBN 80-200-0401-7.

Dahl, O., Nurmesniemi, H., Pöykiö, R. Sequential extraction partitioning of metals, sulfur, and phosphorous in bottom ash from a coal-fired power plant. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, 88 (2008) 61–73.

Erickson, T., Trace element emissions project. Final technical progress report, Energy and environmental research center, 6, 1999.

Figueiras, A. V., Lavilla, I., Bendicho, C. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of environmental monitoring*, 2002, vol. 4, s. 823-857.

Gleyzes, C., et al. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trends in analytical chemistry*, 2002, vol. 21, no. 6+7, s. 451 - 467.

Hanzlíček, T., Perná, I. Popel z biomasy. Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR, v.v.i., 2011, Dostupné z:  
<http://www.drevnypopol.sk/admin/uploads/ZaverecnaKonferencia/Hanzlicek2.pdf>, cit. 2. 16. 2012.

Huang, S., et al. Sequential extraction for evaluating the leaching behavior of selected elements in municipal solid waste incineration fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 2007, 149, 180–188.

Chao, T. T. Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. *Soil science society of America proceedings*, 33, 1972, s. 764-768.

Chao, T. T., Zhou, L. Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxide from soils and sediments. *Soil science society of America journal*. 1983, 47, s. 225-232.

Jelínek, E., et al. *Moderní analytické metody v geologii*; VŠCHT: Praha, 2008.

John, D. A., Leventhal, J. S. *Preliminary Compilation of Descriptive Geoenvironmental Mineral Deposit Models*. Denver (Colorado) : [s.n.], 1995. *Bioavailability of Metals*, s. 10-18.

Kubal, M., et al. *Dekontaminační technologie*, 2002. Vysoká škola chemicko-technická v Praze. <http://www.vscht.cz/uchop/CDmartin/3-kontaminanty/4-1.html> (accessed Feb 19, 2012).

Kubová, J., et al. *Špeciácia, špeciálna analýza a frakcionácia chemických prvkov v životnom prostredí*. Bratislava: Univerzita Komenského v Bratislave, 2008. 224 s. ISBN 978-80-223-2540-0.

Kuokkanen, T., et al. Sequential leaching of heavy metals and sulfur in bottom ash and from the co-combustion of wood and peat at a municipal district heating plant. *Chemical Speciation and Bioavailability* 2006, 18 (4), 131–142.

Lanno, R., Wells J., Conder, J., Bradham, K., Basta. The bioavailability of chemicals in soil for earthworms. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2004, 57:39U47.

Lima, A., et al. Characterization of fly ash from bio and municipal waste. *Biomass and bioenergy* 2008, 32, 277–282.

Makovníková, J, et al.: *Anorganické kontaminanty v pôdnom ekosystéme*. *Chemické Listy*. 2006, 100, s. 424-432.

Makovníková, J. *Distribúcia kadmia, olova, medi a zinku v pôde a jej hodnotenie so zreteľom na potenciály a bariéry transportu kovov do rastlín*, Bratislava, Výskumný ústav pôdoznalectva a ochrany pôdy, 2000, ISBN: 80-85361-67-1.

Nurmesniemi H., Pöykiö R. Leachability of Metals in Grate-Fired Boiler Wood Ash from a Small Municipal District Heating Plant (6 MW). *Journal of Residuals Science & Technology*, 3 (2006) 217–225.

Olanders, B., Steenari, B. Characterization of ashes from wood and straw. *Biomassa and Bioenergy* 1995, 8 (2), 105–115.

Pettersson, A., et al. Application of chemical fractionation methods for characterisation of biofuels, waste derived fuels and CFB co-combustion fly ashes. *Fuel* 2008, 87, 3183–3193.

Pohořelý, M., et al. Imobilizace těžkých kovů z popelovin ze spalování komunálních odpadů. *Paliva* 2010, 2, 113–118.

Popl, M., Fährnich, J. *Analytická chemie životního prostředí*. 4. přeprac. vyd. Praha, 1999. 218 s. ISBN 80-7080-336-3.

Pöykiö R., Nurmesniemi H., Dahl O. Concentrations of Nutrients and Heavy Metals in Cyclone Fly Ash from the Great-Fired Boiler at a Small Municipal District Heating Plant (6 MW). *Journal of Residuals Science & Technology*, 4 (2007) 127–136.

Richter, R. Cizorodé prvky (on-line), 2004-01-23 (cit. 2012-01-23), dostupné z [http://old.mendelu.cz/~agro/af/multitexty/html/biogenni\\_prvky/cizorode\\_prvky.htm](http://old.mendelu.cz/~agro/af/multitexty/html/biogenni_prvky/cizorode_prvky.htm).

Sočo, E., Kolembkiewicz, J. Investigations of sequential leaching behaviour of Cu and Zn from coal fly ash and their mobility in environmental conditions, *Journal of Hazardous Materials* 145 (2007) 482 – 487, 2007.

Soudek, P., et al. Arsenic and Its Uptake by Plants, *Chem. Listy*, 2006, 100, 323–329.

Stoeppler, M. *Hazardous metals in the environment*, Amsterdam, Elsevier Science, 1992, ISBN: 0-444-89078-5.

Styk, J. Problém těžkých kovů (kadmium, olovo, měď, zinek) v půdách Štiavnických vrchů a ich příjem trávnyimi porastami, Bratislava, Výskumný ústav pôdoznavectva a ochrany pôdy, 2001, ISBN: 80-85361-90-6.

Su-Jeng, H., et al. Sequential extraction for evaluating the leaching behavior of selected elements in municipal solid waste incineration fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 2007, 149, 180–188.

Šimek, M. Základy nauky o půdě – Degradace půdy, České Budějovice, Jihočeská univerzita, 2004, ISBN: 80-7040-667-4.

Šimková, L., Kadlec, J. Charakteristika popela ze spalování dřeva. Odpady 2007, 17 (5), 12–12.

Šyc, M., Tošnarová, M., Hrma, J., Pohořelý, M. Úprava popelovin ze spalování I - Dílčí zpráva projektu TAČR BROZEN za rok 2011; Laboratoř procesů ochrany prostředí Ústav chemických procesů Akademie věd ČR, v.v.i: Praha, 2011.

Templeton, D. M., et al. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches. Pure Appl. Chem, 2000, vol. 72, no. 8, s. 1453-1470.

Tessier, A., Campbell, P.G.C. Bisson, M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals, Anal. Chem. 51 (1979) 844, 1979.

Ure, A. M. Single extraction schemes for soil analysis and related applications. The Science of the Total Environment 1996, 178, s. 3-10.

Vassilev, S., et al. An overview of the chemical composition of biomass. Fuel 2010, 89, 913–933.

Váňa, J. Využití popele ze spalování biomasy. Odpadové fórum 2010, (4).

Voláková, P. Biomasový popel – prvkové složení a možnosti jeho využití. Biom.cz [online]. 2010-04-14 [cit. 2012-02-11]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/biomasovy-popel-prvkove-slozeni-a-moznosti-jeho-vyuziti>>. ISSN: 1801-2655.

Watkins, G., et al. Total and extractable element concentrations in bed sand material from a medium-sized (32 MW) municipal district heating plant incinerating peat, stumps, sawdust and recycled wood. Fuel Processing Technology 2011, 92, 1195–1202.



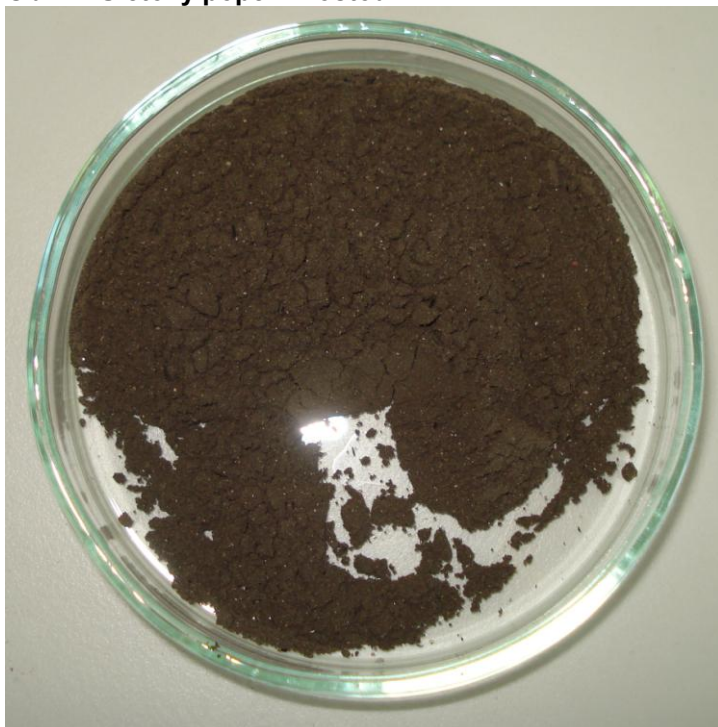
## 9 Samostatné přílohy

### 9.1 Fotografie

Obr. 6: Roštový popel - Hostouň



Obr. 7: Úletový popel - Hostouň



**Obr. 8: Směsný popel ze slámy - Planá u Mariánských Lázní**



**Obr. 9: Roštový popel - Jindřichův Hradec**





**Obr. 10: Roštový popel - Jindřichův Hradec, původní vzorek**



**Obr. 11: Úletový popel - Jindřichův Hradec**



**Obr. 12: Směsný popel - Polička**



**Obr. 13: Směsný popel - Polička, původní vzorek**



Obr. 14: Třepačka se sítý použítá pro distribuci částic



Obr. 15: Analytické váhy použité k vážení vzorků





**Obr. 16: Sušárna**



**Obr. 17: Muflová pec se vzorky při stanovení obsahu popela**



Obr. 18: Vysušené vzorky a následně vzory po stanovení obsahu popela (850 °C)

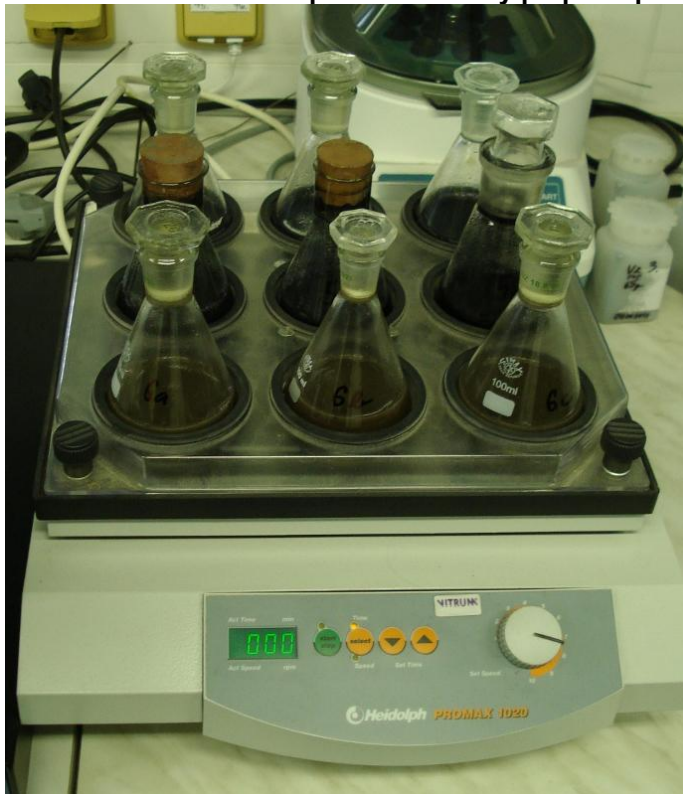




Obr. 19: Měření pH



Obr. 20: Horizontální třepačka se vzorky při postupném loužení





Obr. 21: Vzorky při zahřívání na topné desce použité při třetím a čtvrtém kroku loužení



Obr. 22: Filtrace vzorků po jednotlivých krocích loužení



Obr. 23: Reakční nádoby připravené pro mikrovlnný rozklad vzorků



Obr. 24: Mikrovlnná pec Multiwave 3000



## Seznam příloh

|                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tab. 1 : Rozpětí obsahu popelotvorných prvků (hm. %) v dřevní a nedřevní biomase .....   | 5  |
| Tab. 2: Obsahy těžkých kovů v popelech z biomasy .....                                   | 6  |
| Tab. 3: Těkavost těžkých kovů .....                                                      | 7  |
| Tab. 4: Vybraná representativní schémata sekvenčních extrakcí .....                      | 16 |
| Tab. 5: Obsah prvků v jednotlivých frakcích .....                                        | 21 |
| Tab. 6: Orientační obsah popelotvorných prvků vyjádřených ve formě oxidů z XRF .....     | 28 |
| Tab. 7: Orientační obsah S a Cl z XRF analýzy (hm. %) .....                              | 28 |
| Tab. 8: Sytná hmotnost .....                                                             | 32 |
| Tab. 9: Hrubý rozbor vzorku a ZZ .....                                                   | 33 |
| Tab. 10: pH a rozpustnost .....                                                          | 34 |
| Graf 1: Distribuce částic - Roštový popel Hostouň .....                                  | 29 |
| Graf 2: Distribuce částic - Ulétavý popel Hostouň .....                                  | 30 |
| Graf 3: Distribuce částic - Směsný popel ze slámy Planá u Mariánských Lázní .....        | 30 |
| Graf 4: Distribuce částic - Roštový popel Jindřichův Hradec .....                        | 31 |
| Graf 5: Distribuce částic - Ulétavý popel - Jindřichův Hradec .....                      | 31 |
| Graf 6: Distribuce částic - Směsný popel - Polička .....                                 | 32 |
| Graf 7: SEA - Roštový popel Hostouň .....                                                | 35 |
| Graf 8: SEA - Ulétavý popel Hostouň .....                                                | 35 |
| Graf 9: SEA - Směsný popel ze slámy Planá u Mariánských Lázní .....                      | 36 |
| Graf 10: SEA - Roštový popel Jindřichův Hradec .....                                     | 36 |
| Graf 11: SEA - Ulétavý popel Jindřichův Hradec .....                                     | 37 |
| Graf 12: SEA - Směsný popel Polička .....                                                | 38 |
| Obr. 1: Zařízení na spalování biomasy s tepelným výkonem větším než 2 MW roku 2011 ..... | 3  |

|                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Obr. 2: Schéma kotle Gilles HPK.....                                                          | 23 |
| Obr. 3: Schéma kotle Kohlbach K8.....                                                         | 23 |
| Obr. 4: Schéma spalovacího zařízení na balíkovou slámu .....                                  | 24 |
| Obr. 5: Schéma kotle Vesko.....                                                               | 24 |
| Obr. 6: Roštový popel - Hostouň .....                                                         | 48 |
| Obr. 7: Úletový popel - Hostouň .....                                                         | 48 |
| Obr. 8: Směsný popel ze slámy - Planá u Mariánských Lázní .....                               | 49 |
| Obr. 9: Roštový popel - Jindřichův Hradec .....                                               | 49 |
| Obr. 10: Roštový popel - Jindřichův Hradec, původní vzorek .....                              | 50 |
| Obr. 11: Úletový popel - Jindřichův Hradec .....                                              | 50 |
| Obr. 12: Směsný popel - Polička .....                                                         | 51 |
| Obr. 13: Směsný popel - Polička, původní vzorek .....                                         | 51 |
| Obr. 14: Třepačka se sítý použítá pro distribuci částic.....                                  | 52 |
| Obr. 15: Analytické váhy použité k vážení vzorků.....                                         | 52 |
| Obr. 16: Sušárna.....                                                                         | 53 |
| Obr. 17: Muflová pec se vzorky při stanovení obsahu popela.....                               | 53 |
| Obr. 18: Vysušené vzorky a následně vzory po stanovení obsahu popela (850 °C) .....           | 54 |
| Obr. 19: Měření pH.....                                                                       | 55 |
| Obr. 20: Horizontální třepačka se vzorky při postupném loužení .....                          | 55 |
| Obr. 21: Vzorky při zahřívání na topné desce použité při třetím a čtvrtém kroku loužení ..... | 56 |
| Obr. 22: Filtrace vzorků po jednotlivých krocích loužení .....                                | 56 |
| Obr. 23: Reakční nádoby připravené pro mikrovlnný rozklad vzorků .....                        | 57 |
| Obr. 24: Mikrovlnná pec Multiwave 3000.....                                                   | 57 |