

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin



**Vyluhovatelnost těžkých kovů a nutričních prvků z
popelovin v závislosti na prostředí**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Vypracoval: Bc. Šárka Hroudová

Vedoucí diplomové práce: Ing. Miroslav Punčochář, CSc., DSc.

Konzultant: Ing. Michal Šyc, Ph.D.

2013 ČZU v Praze

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou diplomovou prací na téma „Vyluhovatelnost těžkých kovů a nutričních prvků z popelovin v závislosti na prostředí“ vypracovala samostatně a použila jsem pramenů, které cituji a uvádím v seznamu použité literatury.

V Praze dne.....

Bc. Šárka Hroudová

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala panu Ing. Miroslavu Punčochářovi, CSc., DSc. za vzorné vedení práce a podnětné připomínky k práci. Dále bych zde ráda poděkovala panu Ing. Michalu Šycovi, Ph.D. za odbornou pomoc při praktické části práce a za pomoc při zpracování výsledků a v neposlední řadě také Ing. Markétě Tošnarové a Ing. Martinu Krčkovi, Dis. Dále děkuji všem ostatním, kteří přispěli k vytvoření této práce.

Souhrn

Diplomová práce „Vyluhovatelnost těžkých kovů a nutričních prvků z popelovin v závislosti na prostředí“ se zabývá stanovením vlivů na vyluhovatelnost vybraných těžkých kovů a nutričních prvků v popelovinách z biomasy.

Literární přehled byl věnován problematice popelovin z biomasy – především se věnuje jejich složení a využití (např. v zemědělství, ve stavebnictví apod.) a také faktorům, které ovlivňují vyluhovatelnost prvků (především poměr kapalná-pevná fáze (L/S), doba výluhu, typ činidla, pH apod.).

Experimentální část sumarizuje postupy jednotlivých testů vyluhovatelnosti. Při testu vyluhovatelnosti v závislosti na poměru kapalná-pevná fáze (L/S) byla sledována vyluhovatelnost při poměrech L/S 2:1, 3:1, 5:1, 10:1 a 20:1. V testu vyluhovatelnosti v závislosti na době výluhu byla sledována vyluhovatelnost prvků po 0,5h, 1h, 2h, 5h a 24h. Test vyluhovatelnosti v závislosti na činidle sledoval nejvhodnější činidla (HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , kyselina octová, destilovaná voda), ve kterém byly sledované prvky nejlépe vyluhovatelné. Vliv pH na vyluhovatelnost sledovaných prvků byl proveden v rozsahu hodnot pH 2–12,5.

V kapitole shrnující výsledky a diskuzi jsou prezentována a diskutována naměřená data, jejich vzájemné srovnání a grafické zobrazení. Výsledky vlivu poměru (L/S) na vyluhovatelnost prvků prokázaly, že nejvhodnější poměr L/S byl 10:1. V testu vyluhovatelnosti v závislosti na době výluhu byla hledána nejvhodnější doba, při které se vyloužilo nejvyšší množství vybraných těžkých kovů a nejnižší množství nutričních prvků. Jako nejvhodnější doba pro vyluhování byla prokázána 0,5 hodina. V testu vyluhovatelnosti v závislosti na činidle byly jako nejvhodnější činidla zjištěny silné minerální kyseliny. Ze všech parametrů, které byly v této práci sledovány mělo největší vliv na vyluhovatelnost těžkých kovů a nutričních prvků z popelovin pH. Nejvhodnější pH pro vyluhovatelnost většiny sledovaných prvků bylo prokázáno okolo hodnoty pH 2, v silně kyselém prostředí. V neutrálním prostředí docházelo u těžkých kovů k minimální vyluhovatelnosti. Pouze u dvou prvků (As a Cr) byla prokázána dobrá vyluhovatelnost v silně kyselém i zásaditém prostředí.

Klíčová slova: Popeloviny, nutriční prvky, vyluhování, těžké kovy, biomasa

Summary

The thesis „Leachability of trace and nutrient metals from ashes in various conditions" studies the determination of the effects on the leachability of selected heavy metals and nutritional elements in ashes from biomass.

The review of literature has been devoted to the problem of ashes from biomass - it was focused on their composition and use (for example: in agriculture, construction, etc.) as well as factors affecting the leachability of elements (particular ratio liquid-solid phase (L/S), time of extraction, type of reagent or pH).

The experimental part summarizes the various leaching tests. When leaching test, depending on the ratio of liquid-solid phase (L/S) was monitored during the leachability following ratios (L/S): 2:1, 3:1, 5:1, 10:1 and 20:1. The leaching test which was depending on the time of extraction was monitored leachability elements after 0,5h, 1h, 2h, 5h and 24h. Leaching test, depending on the reagent indicates the contrary the use of the most appropriate type of reagent (HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, acetic acid and distilled water) in which they were observed the most leachable elements. Effect of pH on the leachability of the monitored elements was carried out in the pH range of 2–12,5.

The chapter summarizes the results and discussion are presented and discussed the measured data and they comparison and graphs. The results of the influence of the ratio of liquid-solid phase (L/S) on the leachability of the element showed, that the best ratio L/S was 10:1. In the leaching test according to the time of extraction was determined the most appropriate time at which the maximum quantity avoid of heavy metals and minimum quantity of nutritional elements. As the most suitable time for extraction was demonstrated 0.5 hours. In the leaching test, depending on the reagent has been shown to be the most suitable reagents strong mineral acids. Of all the leaching tests, which have been observed in this work had the largest effect on the leachability of heavy metals and nutritional elements of the ash was pH. The best pH for the leachability of most of the monitored elements revealed around pH 2, in a strongly acidic environment. In neutral environment occurred in heavy metals leaching to a minimum. Only two elements (As and Cr) has been demonstrated good leachability in strongly acidic and alkaline environments.

Keywords: Ashes, Nutrient elements, Leaching, Heavy metals, Biomass

Obsah

1. ÚVOD.....	8
2. CÍL PRÁCE.....	9
3. TEORETICKÁ ČÁST.....	10
3.1. Biomasa	10
3.1.1. Definice biomasy.....	10
3.1.2. Složení biomasy.....	10
3.1.3. Dřevní a nedřevní biomasa.....	11
3.2. Popeloviny.....	12
3.2.1. Definice popelovin	12
3.2.2. Popeloviny ze spalování biomasy	13
3.2.3. Složení popelovin.....	14
3.2.4. Využití popelovin z biomasy – půdní hnojiva.....	16
3.2.5. Další využití popelovin z biomasy	19
3.3. Těžké kovy.....	19
3.3.1. Těžké kovy – charakteristika.....	19
3.3.2. Zdroje těžkých kovů v prostředí.....	20
3.3.3. Kontaminace půd.....	20
3.3.4. Těžké kovy v rostlinách.....	21
3.3.5. Vybrané TK.....	21
3.3.5.1. Olovo.....	21
3.3.5.2. Kadmium.....	22
3.3.5.3. Zinek.....	23
3.3.5.4. Měď.....	24
3.3.5.5. Arsen.....	24
3.3.5.6. Chrom.....	25
3.3.5.7. Nikl.....	26
3.4. Vliv prostředí na vyluhovatelnost.....	26
3.4.1. Vyluhovatelnost prvků.....	26
3.4.2. Vyluhovatelnost prvků z popelovin.....	27
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	32
4.1. Popis vzorků.....	32
4.2. Spalovací zařízení.....	32
4.3. Stanovení neutralizační kapacity	32
4.4. Test vyluhovatelnosti v závislosti na poměru kapalná-pevná fáze (L/S)	33
4.5. Test vyluhovatelnosti v závislosti na době výluhu.....	34
4.6. Test vyluhovatelnosti v závislosti na čínidle	34
4.7. Test vyluhovatelnosti v závislosti na pH.....	35
5. VÝSLEDKY A DISKUZE.....	37
5.1. Stanovení neutralizační kapacity.....	37
5.2. Test vyluhovatelnosti v závislosti na poměru kapalná-pevná fáze (L/S).....	38
5.3. Test vyluhovatelnosti v závislosti na době výluhu.....	40
5.4. Test vyluhovatelnosti v závislosti na čínidle.....	44
5.5. Test vyluhovatelnosti v závislosti na pH.....	46
6. ZÁVĚR.....	55
Seznam tabulek v textu	57
Seznam grafů v textu.....	57

Seznam příloh v textu.....	58
7. SEZNAM LITERATURY.....	59
8. SAMOSTATNÉ PŘÍLOHY.....	65
8.1 Fotografie.....	65

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 biomasy vznikají popeloviny (roštový popel nebo úletový popílek), jejichž celková produkce není zanedbatelná. Roční produkce popelovin ze spalování činí v České republice 70 000 tun. V popelovinách ze spalování biomasy se koncentrují některé živiny, zejména vápník a draslík či fosfor. Proto se jeví jako logické, využít tyto popeloviny jako půdní hnojivo. Tomu však často brání vysoký obsah těžkých kovů, které využití popelovin v mnoha ohledech limitují. V rostlinném popelu jde zejména o arsen, kadmium, chrom nebo olovo. Maximální přípustné obsahy těžkých kovů v popelovinách jsou dány vyhláškou Ministerstva Zemědělství. Pokud popeloviny nesplňují legislativní limity, pak není možné je jako hnojiva využívat. Proto je nutné hledat způsoby jak těžké kovy z popelovin odstranit. Jedním z možných způsobů odstranění těžkých kovů z popelovin je jejich vyluhování. Vyluhovatelnost těžkých kovů i nutričních prvků je dána především samotnými podmínkami výluhu. Na vyluhovatelnost má největší vliv kromě teploty především hodnota pH, poté také poměr kapalná-pevná fáze (L/S), doba výluhu nebo použítá činidla. S vyluhováním těžkých kovů z popelovin jsou však také vyluhovány nutriční prvky, které je naopak žádoucí v popelovinách v co nejvyšším množství zachovat. Proto je nutné hledat takové podmínky, které umožní odstranit z popelovin těžké kovy.

2. CÍL PRÁCE

Cílem této diplomové práce je určit vyluhovatelnost těžkých kovů a nutričních prvků z popelovin ze spalování biomasy. Popeloviny vzniklé spalováním biomasy jsou bohaté na nutriční prvky, které jsou důležité pro následné využití popelovin. Kromě těchto prvků ale také obsahují těžké kovy, které limitují jejich další využití. Proto je důležité hledat způsoby jak odstranit těžké kovy tak, aby byla nutriční hodnota (kvalita) popelovin ovlivněna co nejméně. Jedním ze způsobů jak odstranit těžké kovy je jejich vyluhování. Vyluhovatelnost těžkých kovů a nutričních prvků je velice rozdílná v různých prostředích. Ovlivňují jí kromě teploty, která v této práci nebyla sledována, především následující faktory:

- Hodnota pH.
- Poměr kapalná-pevná fáze (L/S).
- Doba výluhu.
- Typ činidla.

Jedním z cílů práce bylo tedy najít vliv pH na vyluhovatelnost těžkých kovů a nutričních prvků a zda existuje vhodné pH pro získání maximálních hodnot vyluhovatelnosti těžkých kovů při kterém se nutriční prvky vyluhují jen málo či nevýznamně. V testu vyluhovatelnosti v závislosti na poměru kapalná-pevná fáze (L/S) bylo nutné určit nejvhodnější poměr L/S pro vyloužení nejvyššího množství těžkých kovů a nejnižšího množství nutričních prvků. Vyluhovatelnost je také ovlivněna činidlem. V různých činidlech dochází k vyluhování rozličného množství prvků. Je nutné získat přehled o tom, v jakých činidlech se dané prvky vyluhují nejlépe. V neposlední řadě má na vyluhovatelnost vliv doba výluhu. Cílem tohoto testu bylo zjistit nejvhodnější dobu, potřebnou k dosažení maximálních hodnot vyloužených prvků do kapalně fáze.

Výsledky umožní srovnat jednotlivé vlivy poměru kapalná-pevná fáze (L/S), doby výluhu, činidla či hodnoty pH na vyluhovatelnost vybraných těžkých kovů a nutričních prvků.

3. TEORETICKÁ ČÁST

3.1. Biomasa

3.1.1. Definice biomasy

Biomasa je organická hmota rostlinného nebo živočišného původu. Může být získána buď jako odpad zemědělské, průmyslové činnosti, nebo jako komunální odpad, nebo může být výsledkem záměrné výrobní činnosti a pěstování v zemědělství, lesnictví (pěstování dřevin a rostlin). Pod pojmem biomasa si tedy lze představit dřevo, dřevní odpad, slámu nebo byliny.

3.1.2. Složení biomasy

Biomasa se řadí mezi obnovitelné zdroje energie. Většinou má nízký obsah vzácných prvků, popela, dusíku a síry. Naopak obsah těkavých látek, vápníku, vodíku (cca 5 %), hořčíku či fosforu je vysoký. Mezi nevýhody biomasy patří např. vysoký obsah vlhkosti po sklizni, draslíku a sodíku (Vassilev et al., 2010).

O složení biomasy můžeme obecně říci, že se skládá z organické a anorganické části. Organická část je bohatá na funkční skupiny kyslíkaté, siřné a dusíkaté. Anorganická část je přítomná ve velmi různých formách uvnitř organické struktury a má esenciální funkci při růstu biomasy. K biomase se ovšem mohou přidružit také cizí materiály (např. anorganické), které mohou biomasu kontaminovat a to vlivem geologických procesů, během sklizně. Obecně ale platí následné seřazení obsahu prvků (sestupně) v biomase:

- hlavní prvky – C, O, H, N.
- vedlejší prvky – Si, Mg, Al, S, Fe, P, Na
- stopové prvky – Mn, Ti a další

V tabulce č. 1 jsou uvedeny hlavní druhy biomasy včetně jednotlivých příkladů zástupců. Následující tabulka č. 2 uvádí zastoupení jednotlivých prvků v biomase, dle jejího druhu (Vassilev et al., 2010).

Tab. č. 1: Hlavní druhy biomasy a její příklady

Skupiny biomasy	Podskupiny, odrůdy a druhy biomasy
1. Dřevo a dřevní biomasa	Jehličnaté a listnaté stromy, stopky, větve, listí, kůra, štěpky, pelety, brikety, piliny, a další druhy dřeva
2. Bylinná a nedřevní biomasa	Roční nebo víceleté, jako jsou Trávy a květiny (bojínek luční, vojtěška, zelenina,...) Obiloviny (oves, rýže, pšenice,...) Ostatní zbytky (semena, ovoce, potraviny,...)

Zdroj: Vassilev et al., 2010

Tab. č. 2: Obsahy jednotlivých prvků v biomase

Skupiny a podskupiny biomasy	Prvky o které je biomasa obohacena	Prvky o které je biomasa ochuzena
1. Dřevo a dřevní biomasa	Ca, Mg, Mn,	Cl, N, P, S, Si
2. Bylinná a nedřevní biomasa	K, O,	C, H, Ca
2.1. Trávy	K, O, Si,	Al, C, Ca, H, Na
2.2. Obiloviny	Cl, K, O, Si	C, H, Na
2.3. Ostatní	K, Mg, P	Cl

Zdroj: Vassilev et al., 2010

3.1.3. Dřevní a nedřevní biomasa

Nedřevní biomasa má vyšší obsah prvků tvořících popel a nižší teplotu tavitelnosti popela ve srovnání s dřevní biomasou, což může vyústit v problémy se struskováním a úsadami uvnitř kotle. Tyto problémy se zvláště vztahují na materiály, které mají vysoký obsah draslíku (K) a křemíku (Si) a nízký obsah vápníku (Ca) (Evropská norma CEN/TS 14429). Xiong et al. (2010) uvádí, že během spalování nedřevní biomasy vzniká popel, který se spéká a zůstává v peci či na roštu. Bylinná biomasa má vyšší obsah popela než dřevo či dřevní biomasa. Vyšší obsah popela v nedřevní biomase je dán především rozdílnou organickou strukturou biomasy, rychlým metabolismem rostlin a v průběhu vegetačního období akumulují mnohem více živin (Vassilev et al., 2013). Dle Vassileva et al. (2013) má tvrdé dřevo vyšší obsah popela než dřevo měkké a uvádí také, že obsah popela ze dřeva se s věkem (časem) snižuje.

Následující tabulka č. 3 shrnuje rozpětí jednotlivých obsahů popelotvorných prvků v popelu z dřevní a nedřevní biomase.

Tab. č. 3: Rozpětí obsahů popelotvorných prvků v popelu dřevní a nedřevní biomase

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

Zdroj: Vassilev et al., 2010

Vassilev (2010) také uvádí, že v dřevní i nedřevní biomase jsou dominantními prvky draslík, vápník a křemík. Dřevní biomasa obsahuje vyšší množství hliníku a železa. Naopak biomasa nedřevní obsahuje více draslíku.

3.2. Popeloviny

3.2.1. Definice popelovin

Popeloviny obecně jsou pevné zbytky vystupující ze spalovacího procesu. Jsou tvořeny nespáleným podílem organického uhlíkatého materiálu a nespalitelným podílem anorganického materiálu s alumino– silikátovou maticí.

Chemické složení popelovin je závislé především na složení původního hořlavého materiálu, podmínkách spalování, na typu spalovacího zařízení a místa separace popelovin ze spalin (Oberberger et al., 1997). Tabulka č. 4 uvádí průměrný obsah popela v jednotlivých materiálech.

Tab. č. 4: Průměrný obsah popela ve vybraných materiálech

Materiál (topivo)	Podíl popela v %
Černé uhlí	10–15
Hnědé uhlí	10–30
Uhelné brikety	10–40
Koks	9–17
Rašelina	2–30
Dřevo	0,1–5
Palivové dřevo	0,2–1
Dřevěné brikety	0,5–1,5
Dřevěné uhlí	1–7
Seno a sláma	5–7

Zdroj: Tlustoš et al., 2012

3.2.2. Popeloviny ze spalování biomasy

Hlavními faktory, které ovlivňují kvalitu a složení popelovin, jsou složení biomasy, podmínky spalování, především typ spalovacího zařízení a místo separace popelovin ze spalin (Obernberger et al., 1997). Obecně lze uvést, že dřevo obsahuje nižší množství popela (0,1–5 %), zatímco podstatně vyšší hodnoty můžeme nalézt ve slámě a trávách (5–7 %) (Biedermann and Obernberger, 2005). Obsah živin v popelu ze spalování biomasy je velmi významný. Jedinou chybějící živinou je dusík. Ten při spalování téměř úplně uniká se spalinami.

Podle místa separace popelovin ze spalin můžeme popeloviny dělit na roštový popel a úletový popílek. Těžší částice, tvořené zejména netěkavými prvky, zůstávají ve spalovací komoře a tvoří roštový popel. Naopak lehčí, jemné částice s vyšším obsahem těkavých prvků tvoří ulétavý popílek.

Roštový popel se vyskytuje na spalovacím roštu a v primární spalovací komoře. Následně se tato frakce často mísí s minerálními nečistotami obsaženými v biomase (například písek, kameny nebo zemina), což může způsobit zejména při spalování kůry na pevném loži tvorbu strusky a jejich spečení do roštového popela (Biedermann and Obernberger, 2005).

Úletový popílek, pod kterým si lze představit velmi jemný prach, obsahuje především anorganické částice obsažené ve spalinách a je zachytáván v rámci odprášení spalin např. na

elektrostatických nebo textilních filtrech. Úletový popílek obsahuje velké množství nebezpečných látek, mezi ně patří například sloučeniny zinku, kadmia či rtuti.

3.2.3. Složení popelovin

Chemické složení biomasy a především popelovin z biomasy je velice variabilní vzhledem k množství popela či obsahu rozličných anorganických látek v biomase. Hlavními faktory, které ovlivňují kvalitu popela, jsou složení biomasy a podmínky spalování, především typ spalovacího zařízení. (Obernberger et al., 1997). Mezi hlavní složky popelovin patří především oxidy a další sloučeniny popelotvorných prvků (PP) jimiž jsou sodík, draslík, hliník, hořčík, vápník, titan, křemík a draslík (Vassilev et al., 2010). Některé z výše uvedených prvků (K, Na, Si,) určují množství problémů s tavením a následným usazováním popela při vysoké či střední teplotě (Xiong et al., 2010). Olanders et al., (1995) uvádí, že v popelovinách z dřevní biomasy je dominantní převážně vápník. Dále také uvádí vyšší obsah sloučenin jako např. CaCO_3 , SiO_2 , KCl , či K_2SO_4 . Výskyt právě vápníku, křemíku a draslíku odpovídá již dříve zmíněným výsledkům od Vassileva et al., (2010), které jsou uvedeny v tabulce č. 3.

Fosfor je přítomen v popelovinách v menším a variabilním množství, okolo 1 %. Dusík popele postrádají úplně. I přesto ale v úletovém popílku velkých zařízení, která používají technologie nekatalytické redukce NO_x , se mohou vyskytovat menší množství soli močoviny či amoniaku, a to ve formě síranu amonného, které se do procesu přidávají jako redukční činidlo (Kuba et al., 2008; Biedermann and Obernberger, 2005).

Z hlediska životního prostředí jsou významné výskyty především těžkých kovů, které jsou obsaženy převážně v úletovém popílku, zatímco živiny se nacházejí v popelu roštovém.

V roštovém popelu jsou dominantně zastoupeny následující skupiny s jednotlivými zástupci (Ritz et al., 2005):

- netěkavé (popelotvorné) prvky – Al, Si, K, Ca, Ti, V, Mn a Fe
- slabě těkavé prvky – Co, Cr, Cu, Ni
- středně těkavé prvky – As*, Zn

*I přesto, že arsen není těžký kov, tak pro jednoduchost této diplomové práce bude uvádět s těžkými kovy dohromady. .

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). Dle ASTM C618 můžeme úletový popílek rozdělit do dvou skupin – F a C. Hlavní rozdíl mezi těmito skupinami je v množství vápníku, křemíku, hliníku a železa v popelu (ASTM International). Obsah většiny těžkých kovů většinou značně stoupá směrem od hrubého popela až k velmi jemnému popílku (např. As, Cd, Pb, Zn, Hg). Z toho vyplývá, že velmi jemný popílek musí být kvůli vysokému obsahu těžkých kovů většinou deponován popř. průmyslově využit. Zbylé frakce popela (většinou více než 90 % celkově vzniklého popela) mohou být jako směs z hrubého a cyklónového popílku použity na lesní popř. zemědělskou půdu. Důvodem vyššího obsahu těžkých kovů v úletovém popílku je volatilizace, následná kondenzace a navázání těkavějších těžkých kovů, právě kadmia a zinku, na povrchu částic úletového popílku (Biedermann and Obernberger, 2005). Hlavní rozdíly ve složení mezi roštovým popelem a úletovým popílkem jsou uvedeny v tabulce č. 5.

Tab. č. 5: Hlavní zastoupení prvků v roštovém popelu a úletovém popílku

Studie	Distribuce těžkých kovů	
	Roštový popel	Úletový popílek
Querol et al.	Cu, Fe, Mn	As, Bi, Cd, Hg, Mo, Pb, Se, Sn, Ti
Yan et al.		As, Cd, Cu, Pb, Zn
CKlein et al.	Al, Co, Fe, Mn, Si, Sr, Ti	As, Cd, Cu, Pb, Sb, Se, Zn
Meij et al.	Al, Cr, Fe, Ti	As, Cd, Pb, Sb, Se, Zn
Clarke et al	Ba, Ce, Mg, Mn, Th	As, Cd, Cu, Pb, Sb, Sn, Zn

Zdroj: Ritz et al., 2005

Dle jednotlivých studií autorů uvedených v tabulce č. 5, lze říci, že roštový popel je bohatý na prvky jako jsou Al, Fe, Mn a Ti. Naopak mezi hlavní prvky obsažené v úletovém popílku patří As, Cd, Cu, Pb, Sb a Zn. Můžeme tedy říci, že roštový popel je bohatý zejména na netěkavé prvky, zatímco úletový popílek je tvořen jemnými a lehčími částicemi s vyšším obsahem těkavých prvků.

Lima et al. (2008) uvádí, že obecně je v popelech z biomasy nižší koncentrace

rizikových prvků oproti popelům ze spalování fosilních paliv, ovšem dodává, že jednotlivé popely jsou velice heterogenní a měly by být posuzovány nezávisle. Rozpětí obsahu těžkých kovů v popelech z biomasy je uvedeno v tabulce č. 6.

Tab. č. 6: Obsahy těžkých kovů v popelech z biomasy

Těžký kov	Koncentrace v popelech z biomasy (mg/kg)
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

Zdroj: Tlustoš et al., 2012

Váňa et al., 2010

3.2.4. Využití popelovin z biomasy – půdní hnojiva

Důležité vlastnosti popela s ohledem na jeho použití jsou především mineralogické vlastnosti a obsah vápníku. V zemědělství se pak jedná o hodnotu pH (která je způsobená vysokým obsahem alkalických kovů v popelech) Kuba et al., (2008), obsah těžkých a alkalických kovů a také obsah křemíku (Jan Kalembkiewicz, 2012).

Popel z biomasy a zejména ze dřeva se v minulosti vždy používal jako hnojivo, nebo byl na zemědělských usedlostech přidáván ke hnoji. Technologie získávání zemědělské půdy tzv. žďáření byla založena na vypálení části lesa a na zapravení popele do půdy. Spalováním rostlinné biomasy dochází až k 98% úbytku organických látek a v rostlinném popeli zůstávají rostlinné živiny, zejména vápník jako uhličitan vápenatý a draslík jako uhličitan draselný. V rostlinném popelu je přítomný i fosfor a hořčík. V omezené míře se také popel z biomasy dá využít ve stavebnictví.

Dokonalým spálením dřevní hmoty vzniká 0,1–5 % popela a stává se významnou druhotnou surovinou. Chemické rozbory potvrzují příznivé zastoupení živin a prvků pro využití popela jako přírodního hnojiva omezující acidifikaci půdy a potenciální nevyváženost

živin. Složení popela kolísá v závislosti na vstupní surovině a procesu zpracování. Širšímu použití popela jako hnojiva musí předcházet jeho chemický rozbor a zjištění potřebné hnojivé dávky.

Popel ze spalování biomasy je možné v současné době posuzovat s ohledem na jeho prvkové složení a s ohledem na platnou současnou legislativu tak, že je to materiál pocházející z organické nekontaminované hmoty a tudíž je vhodné ho opět za určitých podmínek do půdy vrátit. Jedním z možných způsobů, jak biomasový popel dále využít, je aplikace popela do půdy. Zde je nutné dodržet podmínku pravidelného sledování obsahů rizikových prvků. Tabulka č. 7 nám vymezuje limitní hodnoty rizikových prvků v hnojivech a dalších látkách dle vyhlášky č. 271/2009 Sb.

Pro posouzení mezních hodnot rizikových prvků ve vzorcích popelů je možné za současného stavu legislativy použít mezní limity rizikových prvků uvedené v příloze vyhlášky č. 474/2000 Sb., o stanovení požadavků na hnojiva, kde jsou stanoveny mezní hodnoty pro obsah rizikových prvků pro případ, kdy bychom popel posuzovali jako „ostatní minerální hnojivo neobsahující fosfor“ nebo mezní hodnoty rizikových prvků pro „minerální vápenatá a hořečnato-vápenatá hnojiva“. K aplikaci popela do půdy je možné též použít požadavků na obsah rizikových prvků uvedených ve vyhlášce č. 382/2001 Sb., o podmínkách použití upravených kalů na zemědělskou půdu (<http://www.energie21.cz>).

Tab. č. 7: Limitní hodnoty rizikových prvků v hnojivech, pomocných půdních látkách, pomocných rostlinných přípravcích a substrátech – organická hnojiva, substráty, statková hnojiva

a) substráty

mg/kg sušiny								
Kadmium	Olovo	Rtuť	Arsen	Chrom	Měď	Molybden	Nikl	zinek
2 ¹	100	1	20	100	100	5 ²	50	300

b) organická a statková hnojiva se sušinou nad 13%

mg/kg sušiny								
Kadmium	Olovo	Rtuť	Arsen	Chrom	Měď	Molybden	Nikl	zinek
2	100	1	20	100	150	20	50	600

Poznámka: maximální aplikační dávka 20t sušiny /ha v průběhu 3 let.

c) organická a statková hnojiva se sušinou do 13%

mg/kg sušiny								
Kadmium	Olovo	Rtuť	Arsen	Chrom	Měď	Molybden	Nikl	zinek
2	100	1	20	100	250	20	50	1200

Poznámka: maximální aplikační dávka 10 t sušiny/ha v průběhu 3 let

Vysvětlivky:

- 1) 1 mg/kg pro substráty určené pro pěstování ovoce a zeleniny
- 2) Neplatí pro substráty používané v zahradnictví, vyjma těch, které jsou používány k pěstování ovoce a zeleniny

Zdroj: Vyhláška MZe 474/2000 Sb

Jedním ze způsobů využívání popele ze spalování biomasy je společná aplikace se statkovými hnojivy, zejména s hnojem nebo kejdou. V případě, že je spalovaná vhodná biomasa, např. sláma nebo bílá dřevní štěpka a obsah těžkých kovů je podlimitní, je možnost přistoupit ke společnému využívání kejdy a popele z biomasy (Váňa a kol., 2008).

Praktické provedení společného využití kejdy a rostlinného popela nastává smísením rostlinného popele a kejdy (cca 80–90 %) skotu, prasat nebo drůbeže, které je nutné realizovat v jímce na kejdu, opatřené míchadlem. Maximální zrnitost popele je nutné posuzovat s ohledem na aplikační techniku, avšak neměla by být větší než 5 mm. Kejda může být pro účel společné aplikace nahrazena digestátem z bioplynové stanice o maximální sušině 8 % nebo fugátem z odvodněného digestátu. Část kejdy může být také nahrazena lihovarskými výpalky nebo škrobárenskou odpadní vodou.

Dalším využitím popele ze spalování biomasy jako hnojiva může být hnojivo na bázi rostlinného popele, který má charakter organominerálního draselnovápenatého hnojiva. Je ve formě sypkého hygroskopického prášku charakteristické barvy s případnou příměsí karbonizované biomasy. Kromě významného množství draslíku a vápníku obsahuje též menší množství hořčíku a fosforu a zbytky dusíku. Hnojivo se získává z podroštového popele ze spalování biomasy a z popílku zachyceného při spalování biomasy ve filtrech. Hnojivo vyrobené na bázi rostlinného popele umožňuje návrat rostlinných živin obsažených v energeticky využívané biomase zpět do půdy. Hnojivo se používá na pozvolnější úpravu půdní reakce a k zlepšení fyzikálně chemických vlastností půdy. Část obsahu draslíku, asi

50 %, je pomalu rozpustná. Přítomnost částečně zkarbonizované rostlinné hmoty zvyšuje agronomickou účinnost hnojiva (Energetické centrum).

Díky stanoveným limitům (tabulka č. 7), která půdní hnojiva musí splňovat, představuje největší problém v popelovinách výskyt těžkých kovů. Pokud hodnoty těžkých kovů překračují dané limity, pak popeloviny nelze využívat jako hnojivo. Tyto stanovené limity musí být tedy bezpodmínečně dodrženy – a právě dodržení limitů je často překážkou pro využívání popelovin z biomasy.

3.2.5. Další využití popelovin z biomasy

Popel je také nedílnou součástí surovin pro rozdílná průmyslová odvětví, jako je zemědělství, výroba syntetických materiálů či stavebnictví (Kalembkiewicz, 2011).

Nejčastější použití je k výrobě cementového slínku, příměsí do stavebních hmot, či betonového agregátu (Hui–sheng et al., 2009; Zychová, 2010). Dále jsou popeloviny vznikající ve spalovnách odpadů využívány pro stavbu silnic např. jako součást asfaltů (Francois et al., 2009; Zychová 2010).

3.3. Těžké kovy

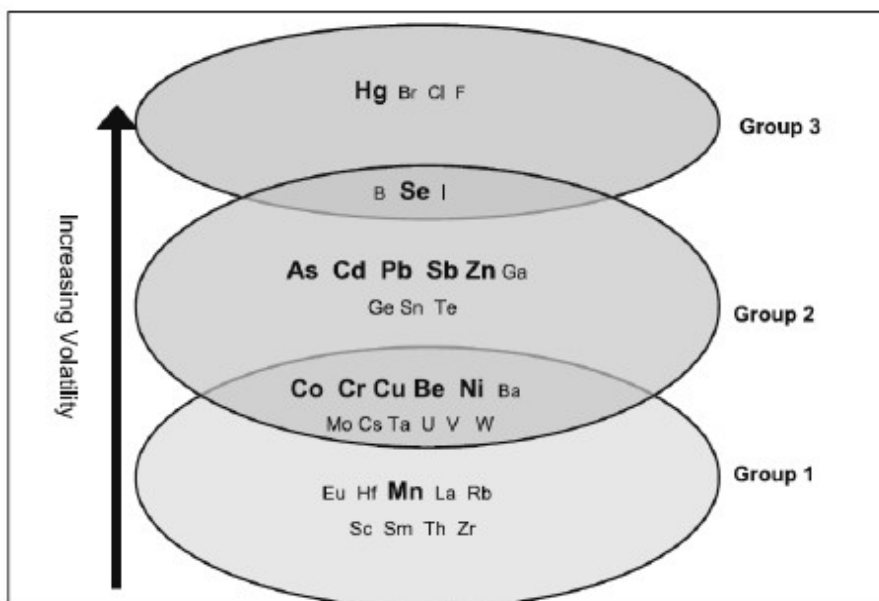
3.3.1. Těžké kovy – charakteristika

Těžké kovy jsou charakterizovány jako prvky, jejichž specifická hmotnost je vyšší než 5 g/cm^3 (Raclavský, 2005). Těžké kovy můžeme rozdělit na dvě skupiny, podle důležitosti pro biologické procesy na mikroprvky (Cu, Cr, Fe, Mn, Ni a Zn) a na prvky nepodporující biologické procesy (As, Cd, Hg a Pb) (Sáňka a kol., 1998).

Toxicitu těžkých kovů je potřebné hodnotit z hlediska koncentrace, protože všechny kovy i esenciální působí při překročení specifické koncentrace toxicky.

Na obrázku č. 1 je zobrazena těkavost těžkých kovů. Ve skupině číslo jedna můžeme najít prvky nejstálejší, které se s největší pravděpodobností budou vyskytovat v roštovém popelu. Naopak poslední, třetí, skupina zobrazuje prvky nejvíce těkavé, které velice snadno unikají do ovzduší a je těžké je zachytit.

Obr. č. 1: Těkavost prvků



Zdroje: Erickson et al., 1999

3.3.2. Zdroje těžkých kovů v prostředí

Těžké kovy patří mezi nejrizikovější kontaminanty, které se dostávají do půdy a vodních toků nejen z plošných zdrojů, ale zejména ze zdrojů bodových. Jsou toxické pro ryby i ostatní vodní organismy a potravním řetězcem se dostávají i k vyšším trofickým úrovním (člověk) kde se také toxicky (karcinogenně nebo teratogenně) projevují už v nízkých koncentracích. Většina znečištění půd je způsobena lidskou činností. Kromě průmyslového odvětví, které znečišťuje ekosystémy má negativní vliv na krajinu i zemědělská činnost. Díky ní dochází k narušování složek ekosystémů a tím i zanášení cizorodých látek do půd (Adriano, 2001).

3.3.3. Kontaminace půd

Kontaminace půd se řadí spolu s vodní a větrnou erozí, degradací půdy, úbytkem organické hmoty a acidifikací k procesům, které nepříznivě ovlivňují produkční a ekologické funkce půdy. Na kontaminaci půd se podílí celá řada anorganických i organických látek, jejichž zdrojem mohou být jak přirozené procesy, tak antropogenní aktivita. Těžké kovy

pocházejí z antropogenní činnosti a patří mezi nejčastější a nejdéle působící kontaminanty životního prostředí. Pokud se dostanou do půdy, přetrvávají v ní tisíce let, a je velmi obtížné eliminovat jejich účinky na rostliny a na půdní úrodnost (Alloway, 1990). Obsahy těžkých kovů v půdách, které byly dlouhodobě vystaveny vysokému zatížení, často převyšují povolené limity dané vyhláškou a mohou mít negativní účinky na biologické a fyzikálně-chemické procesy v půdách a také se mohou dostávat do potravinového řetězce a negativně působit na zdraví člověka (Kozák, 1991).

3.3.4. Těžké kovy v rostlinách

Rostliny mají schopnost přijímat živiny z půdního roztoku a tímto roztokem se také těžké kovy dostávají do rostlin. Nejvyšší koncentrace těžkých kovů v rostlinách se vyskytují v kořenové zóně, ale pouze pokud převládá kořenový příjem živin, nebo v nadzemní biomase, pokud převládá příjem mimokořenový (Beneš, 1994). Avšak ne vždy tomu tak musí být. Tyto rostliny dokáží hromadit velká množství těžkých kovů, aniž by u nich bylo prokázáno biologické poškození. To záleží na stáří rostliny, vývojovém stádiu, na jejich jednotlivých částech a vegetační fázi. Proto obsahy těžkých kovů v rostlině s jejím přibývajícím věkem narůstají, ovšem není to pravidlem (Tiller a kol., 1984).

Těžké kovy přijaté rostlinou značně ovlivňují živý organismus. Některé těžké kovy jsou pro rostlinu nezbytné–esenciální. Jiné nemají žádné biologické funkce, jako jsou např. Ag, Cd, Cr, Hg, Pb (Kaš, 2000).

Pořadí biopřístupnosti rizikových prvků pro rostliny shrnuje (Harison a kol., 1989) následujícím způsobem: $Zn > Cd > Ni > Cr > Pb$.

3.3.5. Vybrané TK

Do výběru sledovaných těžkých kovů v této diplomové práci bylo vybráno hned několik prvků. Jedná se především o olovo, kadmium, zinek, měď, arsen, chrom a nikl.

3.3.5.1. Olovo

Olovo je modrošedý, velmi těžký a měkký kov. V půdě olovo patří k nejméně mobilním prvkům vůbec. Je dobře adsorbováno jílovou frakcí a humusem (Beneš, 1994,

Bartošová, 1995). Olovo má vysokou afinitu ke tvorbě komplexů s nerozpustnými huminovými látkami, což vede při kontaminaci půdy k fixaci a imobilizaci tohoto prvku v humusových (svrchních) vrstvách (Kozák, 1991). Vzhledem k nízké mobilitě olova má kontaminace půd tímto prvkem většinou trvalý charakter.

K antropogenním zdrojům olova patří akumulátory, výrobní 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).

Makovníková (2000) vádí, že olovo působí fyto toxicky 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. Olovo má negativní vliv na systém krve tvorby, poškozují centrální nervovou soustavu, trávicí ústrojí a způsobuje poruchy imunitního systému.

3.3.5.2. Kadmium

Kadmium je stříbrný, měkký, kujný a tažný kov s nízkou teplotou tání (767 °C). Nejběžnějším oxidačním stavem je +2, může se ale vyskytovat i v oxidačním stavu +1. Vyskytuje se v horninách spolu se zinkem a olovem. Nejvíce kadmia je obsaženo v jílech a břidlicích.

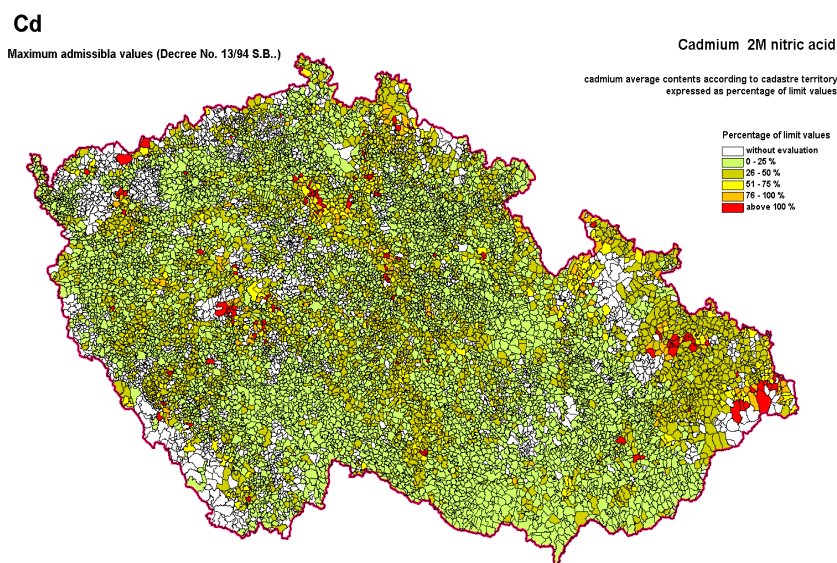
Z přirozených zdrojů kadmia jsou nejvýznamnější sopečné výbuchy. Významným zdrojem kadmia je spalování fosilních paliv, komunálního a nemocničního odpadu. Do půdy se dostává hlavně atmosférickou depozicí městských průmyslových aerosolů, hnojením fosfátovými hnojivy kontaminovanými kadmiiem a zavažením čistírenských kalů na pole. Lokálním zdrojem mohou být tekuté a pevné odpady zvířat a lidí, odpady po těžbě, průmyslové (galvanovny) a zemědělské činnosti.

Kadmium je velmi toxický prvek, jeho detoxikace je pomalá a hrozí nebezpečí chronických otrav. Makovníková (2000) uvádí, že zhruba 25 % přijatého kadmia se kumuluje v organismu, a to především v ledvinách a játrech. Ve vyšších koncentracích má kadmium karcinogenní, mutagenní a teratogenní účinky.

U rostlin se negativní dopad vysoké koncentrace kadmia projevuje sníženou fotosyntetickou aktivitou, poškozením membránových systémů, chlorózou a nekrotizací listů a celkovým poklesem biomasy s potenciálním snížením výnosů (Makovníková, 2000).

Následující obrázek č. 2 zaznamenává kontaminaci půdy kadmiiem v České republice.

Obr. č. 2: Kontaminace půdy kadmiiem v České republice



Zdroj: Ministerstvo životního prostředí

3.3.5.3. Zinek

Zinek patří mezi esenciální stopové prvky pro lidi, zvířata i rostliny a jeho přítomnost v potravě je nezbytná pro správný vývoj organismu. Slouží jako součást různých slitin, používá se při výrobě barviv.

Zinek je měkký a lehce tavitelný kov. Za normálních teplot je křehký. V přírodě se nejčastěji nachází ve formě sfaleritu (ZnS), zřídka ve formě zinkitu (ZnO) nebo smithsonitu (ZnCO₃). Vede elektrický proud a má vysoký redukční potenciál.

Do atmosféry se zinek uvolňuje při spalování fosilních paliv a při těžbě a zpracování zinkových rud (i rud jiných kovů, které mohou obsahovat příměsi zinku). Zdrojem zinku v půdách jsou také hnojiva obsahující zinek jako znečišťující příměs nebo deponované čistírenské kaly.

Přirozeným zdrojem zinku je zvětrávání rud s obsahem zinku.

Zinek patří mezi esenciální stopové prvky pro lidi, zvířata i rostliny. Přítomnost zinku v organismu je nezbytnou podmínkou pro správné fungování řady enzymatických systémů a také hraje roli v metabolismu bílkovin a nukleových kyselin a je nezbytný pro syntézu DNA. Nedostatečné množství zinku v potravě způsobuje úbytek na váze, pomalé hojení ran,

zhoršování paměti, smyslové poruchy a mentální letargii. Naopak přílišné množství zinku způsobuje bolesti žaludku, křeče, zvracení a průjemy (<http://www.irz.cz>).

3.3.5.4. Měď

Měď je načervenalý kov, který výborně vede elektrický proud a teplo, je kujný a tažný. Taje při teplotě 1083 °C. Velmi dobře odolává korozi, protože vznikající vrstva oxidů ji chrání před další korozi. V přírodě se měď vzácně nalézá ryzí, běžnější je její výskyt v nerostech. Průměrný obsah mědi v zemské kůře je 60 ppm (<http://www.prvky.com>).

Antropogenním zdrojem mědi v povrchových vodách mohou být odpadní vody z povrchové úpravy kovů, dále se měď může dostat do vod aplikací některých algicidních preparátů, které se dávkuje proti nadměrnému rozvoji řas a sinic. Mezi nejvýznamnější antropogenní zdroje však patří těžba a zpracování měděných rud a spalování fosilních paliv a odpadů. Přírodným zdrojem mědi je zvětrávání, sopečné výbuchy, lesní požáry a rozklad biomasy (<http://www.irz.cz/node/67>).

Měď patří mezi esenciální prvky pro lidský organismus. Ve větším množství je však toxická. Velmi toxická je měď zvláště pro vodní organismy. Naopak je nezbytná pro růst a vývoj kostí, pojivových tkání, mozku, srdce a dalších orgánů člověka. Některé sloučeniny mědi dráždí kůži, po opakovaných expozicích mohou způsobovat záněty, mimo jiné také mohou vyvolat zánět spojivek. Vysoké dávky mědi způsobují žaludeční a střevní bolesti, poškození jater a ledvin a anemii.

3.3.5.5. Arsen

Arsen není těžký kov, avšak pro jednoduchost této diplomové práce je uváděn s těžkými kovy dohromady.

Arsen je polokov, chemicky je velmi podobný fosforu a může ho nahrazovat v některých biochemických reakcích. Ve sloučeninách je stálý v oxidačních stavech 3–, 3+ a 5+. Arsen se v půdě nejčastěji vyskytuje ve formě arseničnanů nebo arsenitanů železa a hliníku, které jsou málo rozpustné, zvláště v kyselejších půdách. Obě formy výskytu arsenu jsou toxické (McLean, 1992).

Arsen se do ovzduší dostává prakticky pouze lidskou činností. Mezi nejvýznamnější antropogenní zdroje arsenu patří především spalování fosilních paliv, nadměrné užívání pesticidů a prostředky na konzervaci dřeva. Vysoké koncentrace arsenu mohou být také v

okolí metalurgických závodů zpracovávající měď, olovo a jiné kovy, které ve svých rudách obsahují stopy arsenu. Přírodním zdrojem arsenu v ovzduší je vulkanická činnost.

Arsen vázaný v organických látkách je obvykle méně toxický než arsen z anorganických sloučenin. Sloučeniny As 3+ jsou asi pětikrát až dvacetkrát toxickejší než As 5+.

Člověk přijímá arsen ze 70 % v potravě, 29 % v pitné vodě a 1 % ze vzduchu. Většina arsenu v potravě je však přítomna ve formě organických komplexů, které jsou méně toxické. Arsen je karcinogen, způsobuje rakovinu plic a kůže a zvyšuje pravděpodobnost nádorů jater, ledvin a močového měchýře. Vysoké akutní expozice arsenu poškozují buňky nervového systému, jater, ledvin, žaludku, střev a pokožky. Častý je také úbytek váhy a anemie (<http://www.irz.cz>).

3.3.5.6. Chrom

Chrom je stříbrobílý kov s vysokou teplotou tání (1907 °C). Ve sloučeninách je nejstálejší v oxidačním stavu Cr 3+, sloučeniny Cr 6+ (chromany) vykazují silné oxidační účinky.

Chrom se dostává do ovzduší ve velkém množství v prachových částicích uvolňovaných při spalování fosilních paliv (ve stavu Cr 3+). Dalšími zdroji chromu jsou cementárny, spalovny komunálních odpadů, výfukové plyny z automobilů s katalyzátorem a polétavý azbest z opotřebovaných brzdových obložení automobilů.

Mezi nejvýznamnější antropogenní zdroje chromu v prostředí patří především spalování fosilních paliv, odpadní vody ze strojírenského a textilního průmyslu, odpadní vody z metalurgie a povrchové úpravy kovů a také nakládání s odpady s obsahem chromu (komunální odpady).

Chrom patří mezi esenciální stopové prvky zúčastněné v metabolismu savců. Zvyšuje účinnost inzulínu a pomáhá tak udržovat metabolismus glukózy, cholesterolu a tuků. Nedostatek chromu může vyvolat únavu, stres, úbytek váhy a snížení schopnosti těla odstraňovat glukózu z krve. Při orální expozici mohou hodně vysoké dávky vést k žaludečním potížím a vředům, křečím, k poškození ledvin a jater i ke smrti. Dlouhodobé působení se projevuje tvorbou vředů a nádorů nosní dutiny, plic a zažívacího traktu a leptavým účinkem na kůži a sliznice, může dojít k proděravění nosní přepážky. Proto je chrom klasifikován jako lidský karcinogen. (<http://www.irz.cz>).

3.3.5.7. Nikl

Nikl je bílý, kujný a tažný kov. Je dobrým vodičem tepla a elektřiny. Nejběžnějším oxidačním stavem je 2+. V komplexních sloučeninách se může vyskytovat i s oxidačním číslem 0, 1+ a 3+.

Přirozeným zdrojem niklu v atmosféře jsou aerosoly z mořské hladiny, půdní prachy a sopečný popel. Nikl se také uvolňuje při lesních požárech. Část atmosférického niklu pochází z meteoritického prachu.

Antropogenním zdrojem niklu je spalování fosilních paliv a odpadů, těžba a zpracování niklu, aplikace čistírenských kalů do půdy a také rafinerie ropy a plynu (Makovníková et al., 2006).

Nikl patří mezi prvky, jejichž vliv na zdravotní stav lidského organismu je jednoznačně negativní. Při kontaktu způsobuje vznik kožní dermatitidy, nazývané niklový svrab. 6–10 % obyvatelstva trpí alergií na nikl, která se projevuje zarudnutím kůže a později až vznikem kožních ekzémů při trvalém styku s předměty z niklu.

Nikl je podezřelý z karcinogenity. Akutní otrava má za následek poškození zažívacího traktu, cév, ledvin, srdce a centrální nervové soustavy. Dlouhodobá expozice vysokým dávkám niklu způsobuje snížení váhy, poškození srdce a jater a záněty kůže.

3.4. Vliv prostředí na vyluhovatelnost

Pokud je popel odstraňován (likvidován) na nekontrolovaných skládkách, je zde riziko kontaminace půdy a podzemní vody vyluhováním těžkými kovy z popelovin (Young et al., 2005). Proto je nutné důkladně zkoumat vyluhování těžkých kovů z popelovin, aby se zhodnotila jejich toxicita a možnost recyklovat popel a znovu jej využít (Polettini et al., 2001; Young et al., 2005; Zhao et al., 2002). Dalším důvodem zkoumání vyluhovatelnosti je odstranění těžkých kovů z popelovin tak, aby splňovaly limity pro využití jako hnojivo.

3.4.1. Vyluhovatelnost prvků

Vyluhování je nejúčinnější metoda pro stanovení množství těžkých kovů a nutričních prvků v popelovinách. Pro vyluhování těžkých kovů se nejčastěji používají anorganické minerální kyseliny, např. kyselina sírová, kyselina chlorovodíková, a kyselina dusičná (Nagib

et al., 2000). Jako organické minerální kyseliny se používají kyselina šťavelová (Ettler et al., 2009; Huang et al., 2011) či kyselina octová (Fuoco et al., 2005). Organické kyseliny jsou biologicky odbouratelné a tím také ekologicky šetrnější. Vykazují také velice dobré vyluhovací schopnosti.

Výsledek vyluhovacího testu je ovlivněn následujícími parametry (Zychová, 2010):

- Velikost plochy kontaktu fází, tedy zrnitost materiálu (plocha kontaktu se zvětšuje se zmenšující se zrnitostí částic).
- Doba kontaktu.
- Poměr kapalná-pevná fáze (L/S v l/kg).
- Hodnotou pH vyluhovacího roztoku.

Při vyluhování se může rozpustit značný podíl pevné fáze. Struktura se může výrazně měnit, např. z hrubé drti na kaši. Rozpadající se částice pevné fáze se rozptylují míchadlem v kapalině a po vyloužení se oddělí od loužicího činidla usazováním. Pokud se při vyluhování struktura pevné fáze nemění, může se vyluhování provádět tak, že se nehybná vrstva částic promývá protékajícím rozpouštědlem (<http://www.vscht.cz>).

Alkalické vyluhování pomocí amonných či hydroxidových roztoků přináší velké výhody (pouze) pro olovo a zinek. Naopak amfoterní kovy (kovy, které jsou reaktivní jak v silně kyselém, tak i silně zásaditém prostředí (např. hliník)) se v alkalickém roztoku rozpouštějí, zatímco nečistoty zůstávají v pevném zbytku. Následným krokem, po alkalickém vyluhování, je vyluhování za pomoci dalších kyselin, zejména pro ostatní těžké kovy jako je měď či kadmium (Huang et al., 2011).

3.4.2. Vyluhovatelnost prvků z popelovin

Na vyluhování těžkých kovů mají největší vliv především parametry jako je poměr kapalná-pevná fáze (L/S), hodnota pH, a doba výluhu (Kim et al., 1997). Kim (1997) uvádí, že největší vliv na vyluhování těžkých kovů z popelovin má pH. Právě rozpustnost (mobilita) většiny prvků obsažených v popelu ze spalování biomasy je výrazně citlivá na pH – alkalický charakter snižuje uvolňování velkého počtu prvků, jako jsou Al, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn a další), naopak ale zvyšuje uvolňování prvků jako je As, B, Cr, F, Mo, Sb, Se.

Výsledky vyluhovacích testů dle Vassileva (2013) ukazují, že prvky jako jsou Ba, Cl, Cr, Mo, Pb a Se mohou způsobit ekologické problémy v životním prostředí.

Zásaditost popílku z uhlí snižuje uvolnění velkého počtu prvků, jako jsou Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, Sn, nebo Zn. Současně ale zvyšuje schopnost vyluhování těchto prvků: As, B, Cr, Mo, Sb, Se, a V (Izquierdo et al., 2012).

Obecně lze říci, že prvky jako jsou Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb, Si a Zn prokazují minimální vyluhovatelnost, pokud se hodnota pH výluhu pohybuje v rozmezí pH 7–10. Izquierdo (et al., 2012) uvádí, že mobilita výše uvedených prvků se s klesajícím pH zvyšuje.

Naopak As, Cr, Mo, Sb, Se, a V prokazují nejlepší vyluhovatelnost právě při hodnotě pH 7–10. Těmto prvkům by měla být věnována zvláštní pozornost, protože díky své vysoké mobilitě představují riziko pro životní prostředí (mohou být škodlivé jak pro rostliny, tak pro živočichy). Mají vysokou rozpustnost ve vodě a proto je zde možnost kontaminace podzemních a povrchových vod. Jones (1995) však uvádí, že v přítomnosti vápníku je vyluhovatelnost arsenu a vanadu částečně omezena.

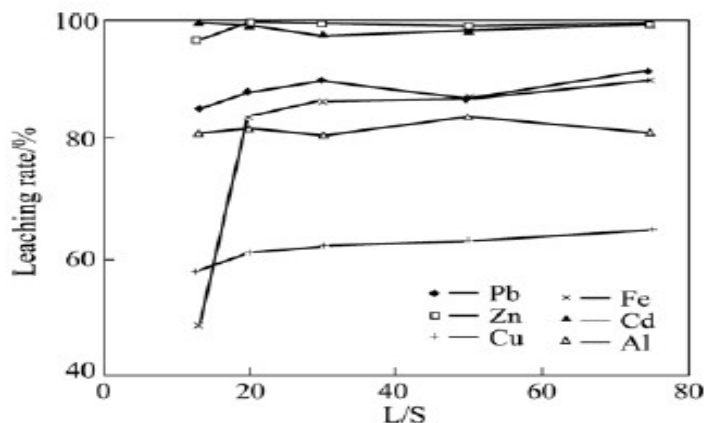
Zhang (2006) uvádí, že při nižším poměru kapalná-pevná fáze (L/S), tedy při poměrech 3:1 či 5:1 se vyluhuje pouze omezené množství těžkých kovů. To může být důsledkem nedostatečného množství kapaliny. Doporučeným poměrem pro testy vyluhovatelnosti uvádí poměr kapalná-pevná fáze (L/S) 10:1. Při tomto poměru dochází k vyluhování většiny hlavních prvků, jako jsou Na, Mg, Al, K a Ca. Také procento úspěšnosti vyluhování prvků jako jsou Cd či Pb je skoro 100 %, respektive 97%. Naopak je z tabulky č. 8 zřejmé, že vyluhovací schopnost chromu je při poměru kapalná-pevná fáze (L/S) 10:1 pouze 27 %. Zatímco při poměru kapalná-pevná fáze (L/S) 20:1 jeho schopnost vyluhovat se je mnohem vyšší, až 74%.

Tab. č. 8: Vliv poměru kapalná-pevná fáze (L/S) na vyluhovatelnost vybraných prvků při použití 1M HCl

Prvek	Poměr kapalná-pevná fáze (L/S)							
	3:1		5:1		10:1		20:1	
	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%
Na	1484	45,6	12,04	62,1	10,04	102	520	99,8
Mg	603	16,5	10,85	50,0	11,36	103	592	101
K	1507	45,4	1121	56,8	894	89,2	544	103
Ca	13720	32,8	19376	77,7	12516	98,9	6844	102
Cr	1,73	2,90	4,85	13,6	4,94	27,3	7,11	74,2
Fe	164	6,40	155	10,1	487	62,9	425	104
Ni	0,10	0,78	1,34	18,2	3,89	104	2,01	101
Cu	0,93	0,31	46,4	25,8	46,5	51,0	49,6	103
Zn	164	2,86	16,36	47,8	1894	109	906	98,5
As	0,91	12,6	1,57	36,5	1,93	88,1	1,12	96,7
Cd	37,0	78,6	28,0	99,8	14,9	105	7,88	105
Pb	12,8	4,03	111	58,6	92,7	96,5	52,7	104
Hodnota pH	6,77		2,63		1,32		0,52	

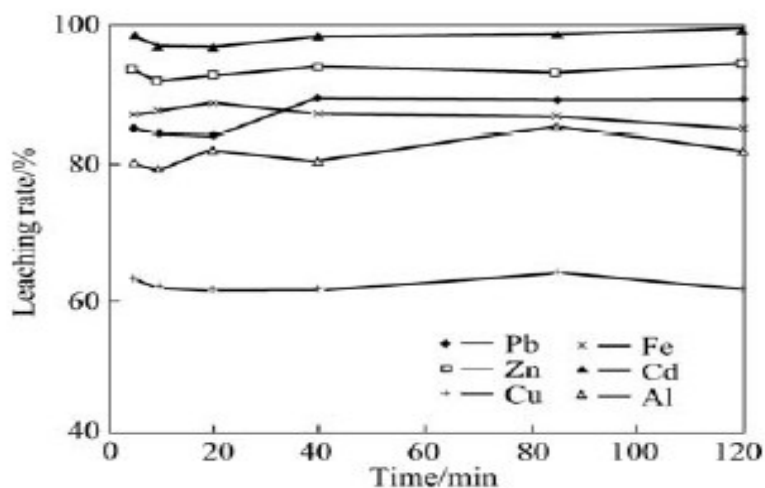
Zdroj: Zhang et al., 2006

Naopak Huang (2011) považuje za nejvhodnější poměr kapalná-pevná fáze (L/S), poměr 12:1. Při tomto poměru těžké kovy dosahují maximálních hodnot vyluhovatelnosti (graf č. 1). Se zvýšením poměru kapalná-pevná fáze (L/S) se kromě Fe vyluhovací schopnosti prvků nemění.



Graf č. 1: Vliv poměru na vyluhovatelnost vybraných prvků, hodnota pH=1

Huang (2011) studoval vliv doby výluhu na vyluhovatelnost vybraných prvků při poměru kapalná-pevná fáze (L/S) 50:1 a hodnotě pH=1. Uvádí, že maximálních hodnot vyluhovaných prvků bylo dosaženo po 20 min vyluhování. Pouze u jednoho prvku docházelo k vyluhování ještě po dalších 20 min. Pak se jeho hodnoty nijak výrazně neměnily. Vše je uvedeno v grafu č. 2.



Graf č. 2: Vliv doby výluhu na vyluhovatelnost vybraných prvků, při poměru kapalná-pevná fáze (L/S) 50:1

Vliv činidla na vyluhovatelnost prvků studoval Nagib et al., (2000). Jako nejpoužívanější činidla při vyluzích uvádí kyselinu dusičnou, kyselinu sírovou, či kyselinu chlorovodíkovou.

Zhang (2006) uvádí, že kyselina sírová není efektivní pro vyluhování Ca a Pb, protože tvoří sloučeniny CaSO_4 a PbSO_4 . Z tabulky č. 9 lze vyčíst, že vyluhovatelnost Ca a Pb v kyselině sírové byla velmi nízká. U Ca se jednalo o schopnost vyloužit pouze 7,85 % a u Pb 2,82 %. Zatímco při použití kyseliny dusičné či kyseliny chlorovodíkové je tato schopnost podstatně vyšší. Konkrétně se jedná o schopnosti vyloužit 77 % Ca a 58 % Pb v kyselině chlorovodíkové i kyselině dusičné. Při vyluhování v kyselině dusičné byly zaznamenány podobně vysoké hodnoty i u ostatních prvků, s výjimkou Cr, Ni a Fe. Také byly prováděny výluhy pouze s destilovanou vodou, při nich však nebyla zjištěna významná hodnota vyluhovatelnosti prvků.

Tab. č. 9: Vliv činidla na vyluhovatelnost vybraných prvků (%)

	HCl	H₂SO₄	HNO₃	K. šťavelová	K. citronová
Na	62,1	23,2	54,9	78,9	62,0
Mg	50,0	48,1	49,7	50,9	29,9
K	56,8	52,1	54,3	49,2	52,5
Ca	77,7	7,85	76,5	1,84	48,8
Cr	13,6	19,3	7,59	16,6	8,17
Fe	10,1	11,1	10,1	6,85	8,63
Ni	18,2	10,3	13,5	3,51	2,87
Cu	25,8	25,5	24,2	0,48	0,96
Zn	47,8	47,5	47,6	9,23	41,9
As	36,5	45,8	35,7	63,0	7,58
Cd	99,8	97,3	99,5	16,6	34,6
Pb	58,6	2,82	58,6	12,2	44,4
Hodnota pH	2,63	2,41	2,63	3,52	4,16

Zdroj: Zhang et al., 2006

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1. Popis vzorků

Pro tuto diplomovou práci bylo použito směsného popela ze slámy z Plané u Mariánských Lázní

4.2. Spalovací zařízení

Kotel o maximálním tepelném výkonu 1,7 MW (max. dávkování paliva 480 kg/h) instalovaný v městské výtopně v Plané u Mariánských Lázní (provozovatel a konstruktér zařízení je společnost Tenza Brno, s.r.o.). Kotel je určen na spalování obilné a řepkové balíkové slámy (vlhkost paliva do 18 %, obsah popela 5–8 %). Směsný popel je tvořen roštovým popelem (vyhořelý popel z dohořovací komory je vyhrnován do šnekových dopravníků) a ulétavým popelem (zachyceným v multicyklonu). Celková produkce popela je udávána 38,5 kg/h. Schéma celého zařízení je uvedeno na obr. 4 (Šyc et al., 2011, Hrma, 2012).

4.3. Stanovení neutralizační kapacity

K samotnému stanovení neutralizační kapacity, bylo potřeba 3 vzorků popela z Plané u Mariánských lázní a plastové vzorkovnice o objemu 500 ml. Na každý vzorek bylo naváženo 30 g vzorku popela do vzorkovnice. Následně bylo přidáno 270 ml destilované vody. Poté se vzorek nechal odstát a změřila se hodnota pH (pH metr pH/Cond 340i) před započítím třepání na třepačce hlava–pata při 8 ot./min. Po změření hodnoty pH a započítím třepání se do vzorků popela z Plané u Mariánských Lázní přidávalo 5 ml 2M HNO₃ a to vždy po 15min třepání na třepačce hlava–pata (platí pro prvních 5 přídavek roztoku 2M HNO₃) a po 10 min (platí pro zbylých 13 přídavek roztoku 2M HNO₃). Po každém přidání 2M HNO₃ byla změřena hodnota pH ve vzorkovnici a byla zaznamenána do tabulky. Nakonec byla změřena a zaznamenána hodnota pH po 24h.

4.4. Test vyluhovatelnosti v závislosti na poměru kapalná-pevná fáze (L/S)

Byl sledován vliv poměru kapalná-pevná fáze (L/S) v poměrech 2:1, 3:1, 5:1, 10:1, 20:1 v prostředí kyseliny dusičné. Při použití HNO_3 bylo pH analyzovaného vzorku okolo hodnoty 2. Poměr se sice měnil, ale vždy byl přidáván konstantní objem HNO_3 . Variabilita byla dána různým objemem destilované vody.

Navážka pro testy vyluhovatelnosti byla 30 g vzorku popela. Vše bylo realizováno na třepačce hlava-pata při 8 ot./min. Po uplynutí požadované doby byly vzorky dány na nálevku a filtrovány přes filtrační papír o velikosti 0,45 μm . Z každého vzorku bylo odebráno do malé vzorkovnice 10 ml přefiltrovaného roztoku, které byly poslány do laboratoře na rozbor. U vzorků s poměrem 2:1, 3:1 a 5:1, bylo odebráno pouze 5 ml přefiltrovaného vzorku a zbylých 5 ml bylo doplněno destilovanou vodou, z důvodů zabránění zgelovatění vzorků.

Při sledování vlivu kapalná-pevná fáze (L/S) při poměru 2:1 byla použita vzorkovnice o objemu 500 ml. Do této vzorkovnice bylo naváženo 30 g vzorku popela a přidáno 60 ml 0,4 M HNO_3 . Následně byla změřena hodnota pH. Vzorkovnice byla dána na třepačku hlava-pata a následných 24h protřepávána. Poté byla změřena hodnota pH.

Poměr 3:1 byl založen obdobným způsobem jako poměr 2:1. Do 500 ml vzorkovnice bylo naváženo 30 g vzorku popela. Poté bylo přidáno 90 ml 0,27 M HNO_3 . Následně byla změřena hodnota pH a poté vzorkovnice byla umístěna na třepačku hlava-pata. Celý objem byl promícháván po dobu 24h. Po uplynutí této doby byla opět změřena hodnota pH.

V poměru 5:1 bylo použito 30 g vzorku popela a 150 ml 0,16 M HNO_3 . Hodnota pH byla zaznamenána před protřepáváním. Následně bylo vše dáno na třepačku hlava-pata na dobu 24h. Poté byla změřena hodnota pH.

K docílení poměru 10:1 bylo naváženo 30 g vzorku popela, k tomu bylo přidáno 300 ml 0,08 M HNO_3 . Byla změřena a zaznamenána hodnota pH. Vzorkovnice o objemu 500 ml byla umístěna na třepačku a po dobu 24h byl celý obsah promícháván. Následně byla opět změřena hodnota pH.

Poslední poměr, který byl v této diplomové práci použit, byl 20:1. K získání toho

poměru bylo do 1000 ml vzorkovnice naváženo 30 g vzorku popela, k tomu bylo přidáno 600 ml 0,4 M HNO₃. Hodnota pH byla změřena ještě před započítáním třepání. Vzorkovnice byla následně dána na třepačku hlava–pata a ponechána třepání po dobu 24h. Poté byla změřena hodnota pH.

4.5. Test vyluhovatelnosti v závislosti na době výluhu

Do třech 500 ml vzorkovnic bylo naváženo vždy 30 g smíšeného popela. Následně bylo přidáno 300 ml 1,5 M HNO₃, tak, že poměr kapalná–pevná fáze (L/S) je 10:1 l/kg. Poté byla změřena hodnota pH před započítáním protřepávání na třepačce hlava–pata při 80t./min. Následně byla hodnota pH změřena po 0,5h, 1h, 2h, 5h a 24h. Při každém měření hodnoty pH bylo ze vzorkovnice odpipetováno 10 ml do malé vzorkovnice o objemu 10 ml. Tento vzorek byl filtrován přes filtrační papír o zrnitosti 0,45 µm. Přefiltrované vzorky byly odeslány do laboratoře, kde byly stanoveny obsahy těžkých kovů a nutričních prvků ve vzorku.

4.6. Test vyluhovatelnosti v závislosti na činidle

V tomto testu bylo použito 1 M HNO₃, 1 M H₂SO₄, 1 M H₃PO₄, 1 M kyseliny octové a destilované vody. Dalšími činidly byly také 0,1 M kyselina octová a 0,01 M CaCl₂. Poměr kapalná–pevná fáze (L/S) byl 10:1 l/kg. Navážka vzorku popela z Plané u Mariánských Lázní byla 30g. Od každého byly provedeny dva kontrolní vzorky (pouze u 0,1 M kyseliny octové a 0,01 M CaCl₂ byly kontrolní vzorky provedeny tři). Po smíchání vzorku popela s jednotlivými činidly byla změřena hodnota pH. Všechny vzorky byly následně dány na třepačku hlava–pata při 80t./min a po 24h byla opětovně změřena hodnota pH. Po posledním měření hodnoty pH byly vzorky filtrovány na nálevce při použití filtračního papíru 0,45 µm.

Jednotlivé směsi byly důkladně promíchány v odměrných baňkách a následně bylo 300 ml vzniklého roztoku, v poměru kapalná–pevná fáze (L/S) 10:1 l/kg, přidáno do 500ml vzorkovnic k navážkám vzorku popela o 30 g v každé vzorkovnici. Dále byly provedeny dva kontrolní vzorky vždy po 300 ml daného roztoku. Pouze v případě 0,1 M kyseliny octové a 0,01 M CaCl₂ se jednalo vždy o 3 kontrolní vzorky po 300 ml roztoku.

4.7. Test vyluhovatelnosti v závislosti na pH

Test vyluhovatelnosti v závislosti na pH byl proveden dle evropské normy CEN/TS 14429. Test vyluhovatelnosti v závislosti na pH byl realizován za teploty 20 °C. Rozsah sledovaných hodnot pH byl 2–12,5. V jednotlivých vzorkovnicích (celkem 8) bylo určeno pH tak, aby hodnoty rovnoměrně pokryly výše uvedený interval, tedy 2, 3,5, 5, 6,5, 8, 9,5, 11, 12,5. Pro nastavení hodnoty pH byly použity výsledky stanovení neutralizačních kapacit. Bylo nutné zachovat poměr kapalná–pevná fáze (L/S) 10:1 l/kg. Vždy bylo použito navážky 30 g vzorku popela z Plané u Mariánských Lázní a HNO₃.

Do vzorkovnice o objemu 500 ml bylo naváženo 30 g vzorku. Navážka byla smíšena s činidlem (bude uvedeno dále) ve třech krocích. V každém kroku bylo přidáno 100 ml roztoku HNO₃ v časech t_0 , $t_{0+30\text{min}}$, $t_{0+2\text{h}}$. Před měřením pH bylo nutno nechat vzorek usadit cca 5 min. Poté byla změřena hodnota pH ve všech třech krocích, tedy po přidání prvních 100 ml sloučeniny, a před druhým a třetím krokem mísení. Po prvním měření hodnoty pH byla vzorkovnice umístěna na třepačku hlava–pata při 8 ot./min. Následně byla změřena hodnota pH v časech t_0 , t_{0+4} , t_{0+44} a t_{0+48} . Odchylka naměřených hodnot pH (pH₄₄ a pH₄₈) po 44h a 48h třepání na třepačce hlava–pata nesmí být vyšší jak 0,3 (podmínka rovnováhy). Po posledním změření hodnoty pH, tedy po 48h, se pevná fáze ve vzorkovnici nechala usadit (cca 15min) a poté vše bylo filtrováno na filtračním zařízení při použití filtračního papíru 0,45 μm.

K zachování hodnoty pH 2 bylo nutno přidávat roztok vzniklý směsí destilované vody a HNO₃ ve třech krocích (a v předem stanovených intervalech) vždy po 100 ml k navážce 30 g vzorku popela. K dosažení této hodnoty pH bylo nutno smíchat navážku 30g vzorku popela s 352 ml 0,1 M HNO₃.

Pro udržení hodnoty pH 3,5 byl zachován stejný pracovní postup jako při zachování hodnoty pH 2, pouze bylo použito rozdílného objemu a molarity roztoku destilované vody a HNO₃. Pro analýzu bylo použito 351 ml 0,09 M HNO₃. Následně bylo přidáváno ke 100 ml vždy 100 ml a dalších 100 ml činidla v předem daném čase.

Hodnoty pH 5 bylo dosaženo pomocí navážky 30 g vzorku popela a přidáním roztoku 351 ml 0,09 M HNO₃. Bylo vždy přidáno 100 ml a poté dalších 100 ml vzniklého roztoku do 500 ml vzorkovnice s předem naváženým vzorkem popela a počátečními 100 ml roztoku. Všechny přídatky proběhly v daných časových intervalech.

Pro zachování hodnoty pH 6,5 bylo nutné navážku 30 g vzorku popela smísit s roztokem o 351 ml 0,06 M HNO₃. Následně z tohoto roztoku bylo přidáváno ke 100 ml dalších 100 ml a 100 ml vzniklého roztoku ve dvou výše uvedených časech.

Při hodnotě pH 8 byla navážka o 30 g vzorku popela smísená s roztokem obsahujícím 351 ml 0,02 M HNO₃. Ve 2 časových intervalech (vždy se jednalo o 100 ml a 100 ml) pak byl tento roztok přidáván k prvním 100 ml a vzorku popela v 500 ml vzorkovnici.

Pro hodnotu pH 9,5 byla navážka stejná, 30 g vzorku popela. Roztok, který bylo nutno přidávat k navážce, měl 351 ml 0,02 M HNO₃. Přidávání roztoku proběhlo po 100 ml a dalších 100 ml v daných časových intervalech, vždy k již prvním 100 ml roztoku se vzorkem popela.

Pro udržení hodnot pH 11 bylo nutno navážku o 30 g vzorku popela smísit s roztokem o objemu 351 ml 0,01 M HNO₃. K prvním 100 ml bylo vždy odměřeno dalších 100 ml a 100 ml vzniklého roztoku. V případě hodnoty pH 12 se jednalo pouze o 352 ml destilované vody. Přidávky proběhly po 100 ml (3x 100 ml) vždy ve dvou krocích k přidávku počátečních 100 ml destilované vody, dle časového intervalu.

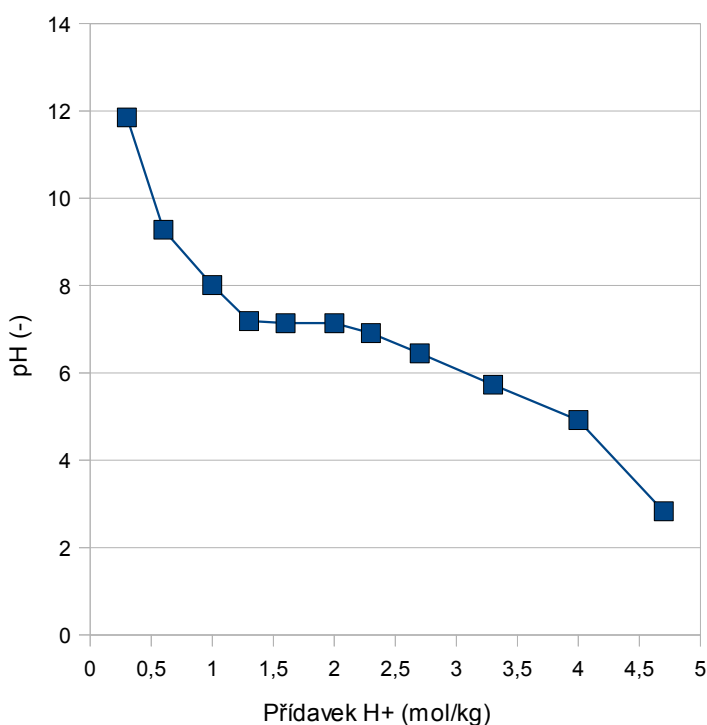
5. VÝSLEDKY A DISKUZE

Využívání popelovin ze spalování biomasy v zemědělství brání často vysoký obsah těžkých kovů. Cílem práce bylo prověřit vliv klíčových parametrů výluhů (jako jsou poměr L/S, doba výluhu, činidlo, pH, apod.) na vyluhovatelnost vybraných těžkých kovů včetně dopadů na nutriční hodnotu popelovin.

Nejprve byla stanovena neutralizační kapacita, poté byly provedeny testy vyluhovatelnosti v závislosti na poměru kapalná–pevná fáze (L/S), na době výluhu, na činidle a na pH. V kapitole výsledky a diskuze jsou uvedeny vlivy uvedených parametrů na vyluhovatelnost vybraných těžkých kovů a nutričních prvků. Vliv teploty jako jednoho z důležitých parametrů vyluhovatelnosti všech prvků v práci sledován nebyl.

5.1. Stanovení neutralizační kapacity

Neutralizační kapacita byla stanovena v rozsahu 12 až 2. Výsledky stanovení neutralizační kapacity byly použity pro nastavení testu vyluhovatelnosti v závislosti na pH.



Graf č. 3: Stanovení neutralizační kapacity

V grafu č. 3 jsou výsledky neutralizační kapacity. Původní pH popelovin bylo 12. Z grafu č. 3 je také zřejmé, že dochází k jejich rychlé neutralizaci.

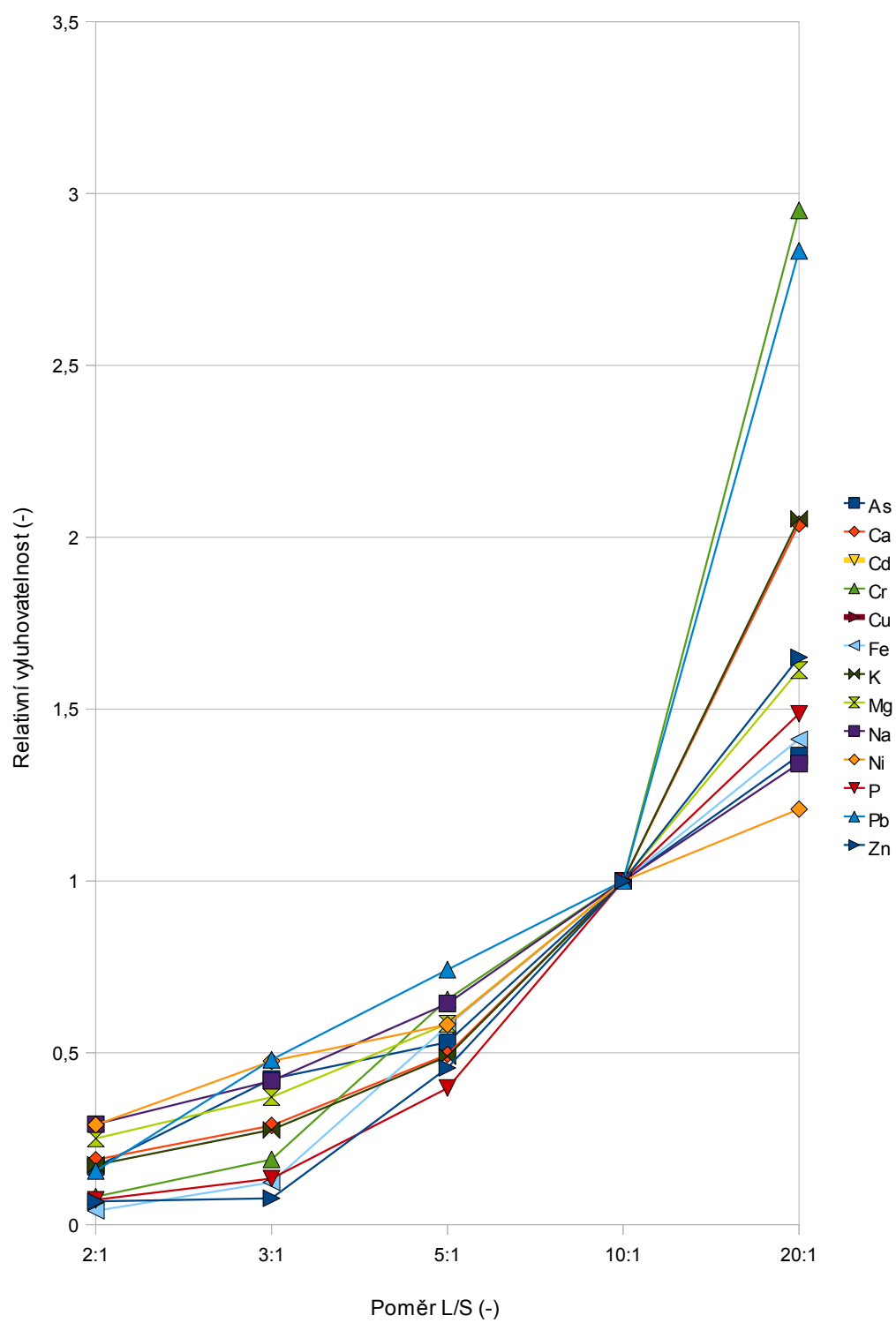
5.2. Test vyluhovatelnosti v závislosti na poměru kapalná–pevná fáze (L/S)

Při testu vyluhovatelnosti v závislosti na poměru kapalná-pevná fáze L/S byl sledován jeho vliv v rozsahu 2:1, 3:1, 5:1, 10:1 a 20:1. Relativní vliv poměru L/S na vyluhovatelnost vybraných prvků je uveden v grafu č. 4. Zobrazené hodnoty jsou vztaženy na normativní poměr L/S 10:1. Konkrétní naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce č. 10.

Tab. č. 10: Vliv poměru kapalná-pevná fáze (L/S) na vyluhovatelnost vybraných prvků (mg/kg)

Prvky	Poměr L/S				
	2:1	3:1	5:1	10:1	20:1
As	0,163	0,410	0,513	0,967	1,32
Ca	591	903	1550	3130	6380
Cd	<i>PMD</i>	<i>PMD</i>	<i>PMD</i>	<i>PMD</i>	<i>PMD</i>
Cr	0,00168	0,00445	0,0135	0,0206	0,608
Cu	<i>PMD</i>	<i>PMD</i>	<i>PMD</i>	<i>PMD</i>	<i>PMD</i>
Fe	21,1	64,0	300	519	733
K	847	1320	2380	4860	9980
Mg	519	769	1210	2070	3370
Na	255	365	561	872	1170
Ni	0,904	1,48	1,81	3,11	3,76
P	294	544	1610	4050	6020
Pb	0,0394	0,121	0,187	0,252	0,714
Zn	0,898	1,12	6,66	14,6	24,1
Hodnota pH (-)	2,86	3,46	3,97	4,27	3,89

PMD = pod mezí detekce



Graf č. 4: Vliv poměru L/S na vyluhovatelnost vybraných prvků

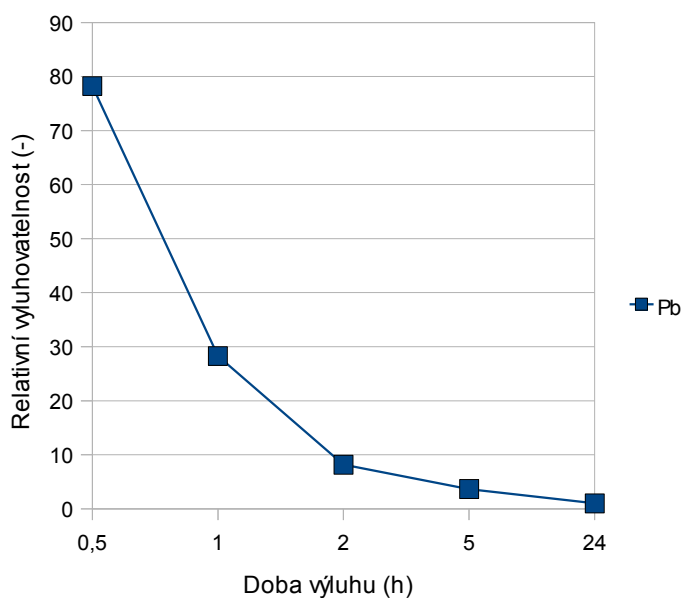
Z výsledků vyplývá, že s klesajícím poměrem L/S výrazně klesá i vyluhovatelnost všech prvků. Při poměru L/S 2:1 se vyluhuje jen velmi omezené množství sledovaných prvků. To může být dáno např. nedostatečným množstvím kapaliny. Nejvýraznější pokles vyluhovatelnosti s klesajícím poměrem L/S byl zjištěn pro Cr, Fe, P a Zn, kdy byla při poměru L/S 2:1 zjištěná vyluhovatelnost na úrovni menší než 8% hodnot zjištěných při poměru L/S 10:1, při poměru L/S 3:1 na úrovni menší než 19% oproti poměru L/S 10:1 a při poměru 5:1 na úrovni 66% u Cr, 58% u Fe, 40% u P a 46% u Zn oproti poměru L/S 10:1. Z výsledků také vyplynulo, že dochází k vysoké vyluhovatelnosti Cr a Pb i v poměru L/S 20:1. Při poměru L/S 20:1 byla zjištěna 3x vyšší vyluhovatelnost Cr a Pb oproti poměru L/S 10:1. Také u Ca a K byla prokázána vysoká vyluhovatelnost při poměru L/S 20:1. U obou prvků byla zjištěna 2x vyšší vyluhovatelnost při poměru L/S 20:1 oproti poměru L/S 10:1 a současně 2x vyšší vyluhovatelnost při poměru 10:1 oproti poměru L/S 5:1. Při poměru 20:1 byla u těchto prvků (As, Ca, Fe, Mg, Na, Ni, P a Zn) zjištěna již jen 1,5x vyšší vyluhovatelnost oproti poměru L/S 10:1, takže jejich vyluhovatelnost již lineárně neroste s objemem loužícího činidla. Obecně lze říci, že většina vybraných prvků vykazuje velice dobrou vyluhovatelnost při poměru L/S 10:1 a vyšší. Proto doporučeným poměrem pro vyluhovatelnost prvků je poměr L/S 10:1 či 12:1. Při tomto poměru dochází k vyluhování většiny hlavních prvků, jako jsou Na, Mg, K, Ca či Ni. S tímto souhlasí Zhang et al. (2006) a Huang et al. (2011) který uvádí, že při poměru L/S 12:1 těžké kovy dosahují maximálních hodnot vyluhovatelnosti. Naopak jako nevhodné poměry pro vyluhování těžkých kovů uvádí poměry L/S 2:1 či 3:1, ve kterých se díky nedostatečnému množství kapaliny vyluhuje pouze omezené množství těžkých kovů.

5.3. Test vyluhovatelnosti v závislosti na době výluhu

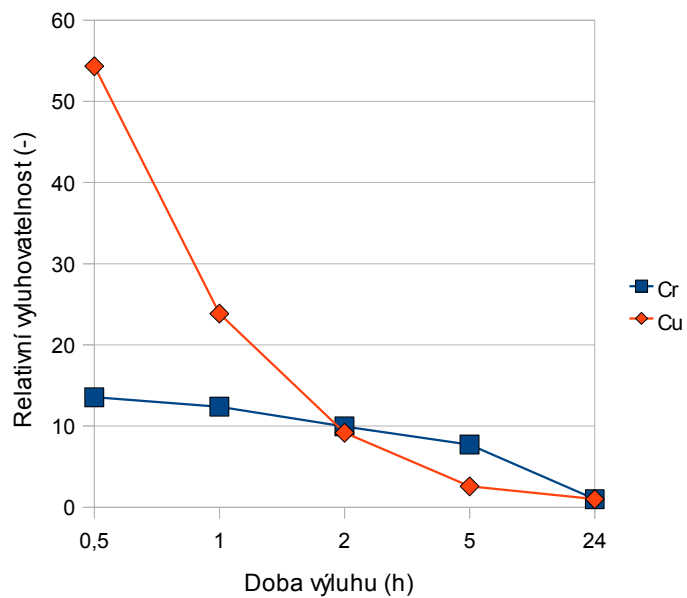
Testy vyluhovatelnosti v závislosti na čase byly provedeny při konstantním poměru kapalná-pevná fáze L/S 10:1. Všechny výluhy byly provedeny při pokojové teplotě a v prostředí 1 M HNO₃. Cílem tohoto testu bylo zjistit dobu, potřebnou k dosažení maximálních hodnot vyluhovatelnosti. Vliv doby výluhu na vyluhovatelnost vybraných prvků je uveden v tabulce č. 11. Vliv doby na konverzi vybraných prvků do kapalně fáze vyjádřený jako relativní vyluhovatelnost vztažená k vyluhovatelnosti daného prvku při 24 hodinovém výluhu je uveden v grafech č. 5, 6 a 7.

Tab. č. 11: Vliv doby výluhu (h) na vyluhovatelnost vybraných prvků (mg/kg)

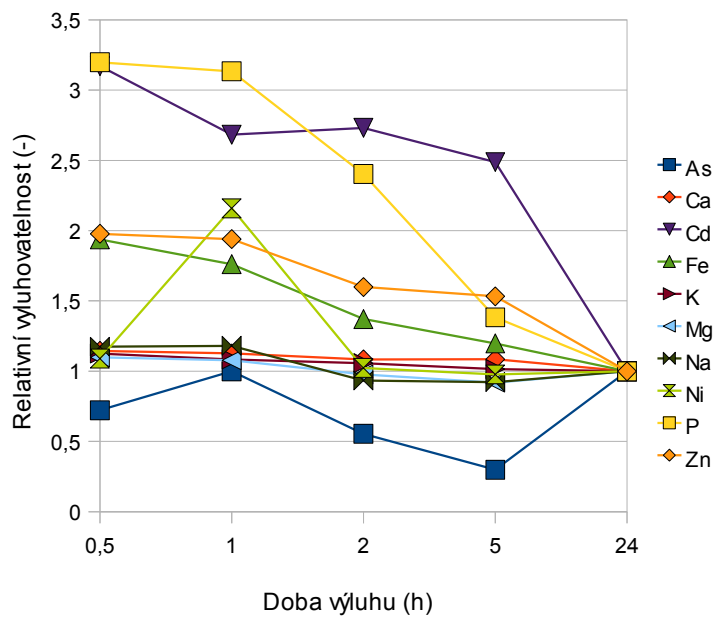
Prvky	Doba výluhu				
	0,5	1	2	5	24
As	1,12	1,55	1,18	0,646	1,55
Ca	45900	45200	43500	40300	40100
Cd	0,130	0,110	0,112	0,102	0,0410
Cr	14,4	13,1	10,6	8,19	1,06
Cu	1,07	0,472	0,181	0,0510	0,0197
Fe	6260	5690	4430	3870	3230
K	64400	6200	60500	58100	57200
Mg	10500	10300	9330	8780	9550
Na	975	979	774	765	829
Ni	14,4	28,5	13,5	12,9	13,2
P	19700	19300	14800	8520	6160
Pb	23,0	8,31	2,40	1,07	0,294
Zn	62,7	61,5	50,7	48,6	31,7
Hodnota pH (-)	2,03	2,36	2,6	2,83	4,35



Graf č. 5: Vliv doby výluhu na vyluhovatelnost olova



Graf č. 6: Vliv doby vyluhu na vyluhovatelnost chromu a mědi



Graf č. 7: Vliv doby vyluhu na vyluhovatelnost arsenu, vápníku, kadmia, železa, draslíku, hořčíku, sodíku, niklu, fosforu a zinku

Z grafu č. 6 je zřejmé, že vyluhovatelnost chromu je nevyšší po 0,5 hodinách vyluhování. Jeho vyluhovatelnost je silně ovlivněná nejen dobou výluhu, ale také hodnotou pH, která byla po 0,5 hodinách vyluhování okolo 2, což je dobře patrné z tabulky č. 13 (kapitola 5.5.) ze které vyplývá, že chrom dosahuje maximálních vyluhovatelností právě v silně kyselém prostředí. Měď dosahuje maximální vyluhovatelnosti také po 0,5 hodinách vyluhování. Stejně jako chrom, tak i u mědi byla nalezena nejvyšší vyluhovatelnost v silně kyselém prostředí. V grafu č. 7 je zaznamenán průběh vyluhování dalších vybraných prvků, z nichž nevyšší vliv doby na vyluhovatelnost byla prokázána Cd a P. Fosfor dosahuje nejvyšší vyluhovatelnosti po dobu první hodiny. S prodlužující se dobou výluhu jeho vyluhovatelnost výrazně klesá. To je dáno také především rozdílnou hodnotou pH výluhu, které se s dobou výluhu výrazně mění, jak je zřejmé z tabulky č. 11. Kadmium dosahuje maximální vyluhovatelnosti po 0,5 hodinách vyluhování a v 1. až 5. hodině je vyluhovatelnost Cd téměř konstantní. Po 24 hodinách jeho vyluhovatelnost výrazně klesá. Kadmium dosahuje nevyšší vyluhovatelnosti v kyselém prostředí, což bylo právě během prvních pěti hodin výluhu.

Z výsledků také vyplývá, že pro většinu sledovaných prvků byla nalezena nejvyšší vyluhovatelnost při době výluhu 0,5 hodin. Nejvyšší vliv doby na vyluhovatelnost byla prokázána u olova, mědi, chromu a (grafy č. 5 a 6). Přejít olova do kapalné fáze byl po 0,5 hodinách téměř 80 krát vyšší než po 24 hodinách, mědi 54 krát vyšší než po 24 hodinách a chromu 13x vyšší než po 24 hodinách. Také přechod Cd, Fe, P a Zn do kapalné fáze byl po 0,5 hodinách cca 2– 3 násobně vyšší než po 24 hodinách. Obecně tedy můžeme říci, že pro většinu prvků bylo rovnovážných podmínek dosaženo v čase mezi 5 a 24 hodinami výluhu. Hlavní příčinou poklesu vyluhovatelnosti prvků do kapalné fáze s rostoucí dobou výluhu byl alkalický charakter popílku. S rostoucí dobou výluhu dochází k postupnému ustalování rovnováhy v systému a tím i k nárůstu pH vyluhovacího roztoku. Zatímco po 0,5 hodinách bylo pH vyluhovacího roztoku v průměru 2,0 po 24 hodinách stoupl průměrně na pH 4,3. Nejnižší vliv doby výluhu byl zjištěn pro Ca, K, Mg, a Na, což je dáno i jejich přibližně stejnou vyluhovatelností při pH 2 a 4,3 jak je patrné z grafu č. 7 a tabulky č. 11. Vliv pH na vyluhovatelnost vybraných prvků bude diskutován v samostatné kapitole této práce.

Pro účel maximalizace konverze vybraných prvků z pevné fáze popelovin při kyselé extrakci je potřeba minimalizovat dobu výluhu, tak ať nedojde k ustálení rovnovážných podmínek a nárůstu pH loužícího roztoku. Jako dostatečná doba se zdá 0,5 hodiny. Avšak na nutriční prvky, jako jsou Ca, K, Mg, Na, nemá doba výluhu ani hodnota pH výrazný vliv. S

tímto souhlasí Huang et al. (2011), který studoval vliv doby výluhu při poměru L/S 50:1 a uvádí, že maximálních hodnot vyluhovaných prvků bylo dosaženo po 20 minutách vyluhování. Uvádí také, že pouze u jednoho prvku docházelo k vyluhování i po dalších 20 minutách.

5.4. Test vyluhovatelnosti v závislosti na činidle

V tomto testu bylo použito několik činidel a byl sledován jejich vliv na vyluhovatelnosti vybraných prvků, jenž je zaznamenán v tabulce č. 12.

Tab. č. 12: Vliv činidla na vyluhovatelnosti vybraných prvků (mg/kg)

Prvek	Činidlo					
	1 M HNO ₃	1 M H ₂ SO ₄	1 M H ₃ PO ₄	1 M kys. Octová	0,01 M CaCl ₂	Destilovaná voda
As	1,16	1,98	1,63	1,14	0,101	0,246
Ca	3140	2630	3130	3160	-	305
Cd	0,0366	0,0666	0,165	0,0193	0,00642	0,00858
Cr	5,97	9,16	2,78	0,0474	0,742	0,632
Cu	5,91	9,14	5,88	1,33	0,00638	0,0207
Fe	1450	2340	1460	0,440	1,86	0,0743
K	6010	5840	4840	6070	500	6590
Mg	741	877	2030	757	12,7	5,84
Na	1060	1130	699	995	422	419
Ni	3,92	6,15	2,65	1,89	0,187	0,00585
P	10800	15200	-	6130	106	17,1
Pb	0,909	0,638	0,774	0,429	0,0214	0,609
Zn	29,8	43,0	31,3	16,0	0,154	0,437
Hodnota pH (-)	0,74	0,74	1,91	4,26	11,93	12,46

U arsenu byla prokázána vyluhovatelnost ve všech použitých kyselinách, výrazně nižší byla v destilované vodě. Vápník byl velice dobře vyluhovatelný ve všech kyselinách, výrazně méně v destilované vodě. U kadmia byla maximální vyluhovatelnost prokázána v H₃PO₄.

Hůře vyluhovatelné bylo kadmium v ostatních použitých kyselinách, v CaCl_2 a v destilované vodě bylo vyluhovatelné minimálně. Chrom prokázal velice dobrou vyluhovatelnost v silných minerálních kyselinách, avšak velice dobře vyluhovatelný byl také v středně silné minerální kyselině. V CaCl_2 a destilované vodě byla jeho vyluhovatelnost výrazně nižší. V kyselině octové byl chrom téměř nevyluhovatelný. Nejlepší vyluhovatelnost u mědi byla prokázána ve všech použitých minerálních kyselinách, méně vyluhovatelná byla měď v kyselině octové, to je dáno také hodnotou pH, která byla téměř 2x vyšší než v minerálních kyselinách. Železo dosáhlo maximálních hodnot vyluhovatelnosti ve všech minerálních kyselinách, k výrazně menšímu vyluhování železa došlo v kyselině octové, CaCl_2 a také v destilované vodě. U draslíku byla prokázána velice dobrá vyluhovatelnost ve všech použitých činidlech, s výjimkou CaCl_2 . V CaCl_2 došlo k výrazně menšímu vyluhování draslíku, ve srovnání s ostatními činidly. Nejvyšších hodnot vyluhovatelnosti hořčíku bylo dosaženo v H_3PO_4 , v ostatních kyselinách byly hodnoty o cca 50 % nižší. Výrazně méně pak byl vyluhovatelný v CaCl_2 a destilované vodě. U sodíku byla prokázána velice dobrá vyluhovatelnost v silných minerálních kyselinách. V ostatních činidlech byla jeho vyluhovatelnost menší, avšak nijak výrazně. Nikl dosahoval maximálních hodnot vyluhovatelnosti ve všech použitých minerálních kyselinách, výrazně nižší vyluhovatelnost byla prokázána v kyselině octové. Téměř nevyluhovatelný byl nikl v CaCl_2 a destilované vodě. U fosforu byla nejvyšší vyluhovatelnost prokázána v silných minerálních kyselinách. Velice dobře byl vyluhovatelný také v kyselině octové. V CaCl_2 a destilované vodě došlo k nízkému vyloužení fosforu. Olovo bylo nejméně vyluhovatelné v CaCl_2 , v ostatních použitých činidlech byla jeho vyluhovatelnost o řád vyšší. U zinku byla prokázána nejvyšší vyluhovatelnost ve všech použitých kyselinách, v CaCl_2 a destilované vodě byl vyluhovatelný velice málo.

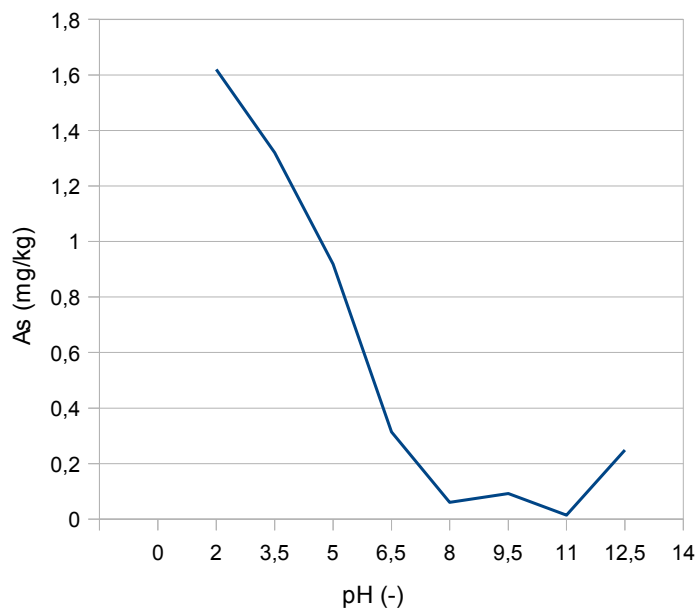
Obecně můžeme říci, že většina prvků je velice dobře vyluhovatelná v minerálních kyselinách. Vliv činidla na vyluhovatelnost prvků také studoval Nagib et al. (2000), jenž jako nejpoužívanější činidla při vyluzích uvádí kyselinu dusičnou, kyselinu sírovou, či kyselinu chlorovodíkovou. Zhang et al. (2006) také uvádí, že kyselina sírová není pro vyluhování Ca a Pb tak efektivní, jako např. HNO_3 nebo H_3PO_4 . Naopak vysoká vyluhovatelnost Ca a Pb byla prokázána v HNO_3 . Také byly prováděny vyluky pouze s destilovanou vodou, při nich však nebyla zjištěna významná hodnota vyluhovatelnosti prvků.

5.5. Test vyluhovatelnosti v závislosti na pH

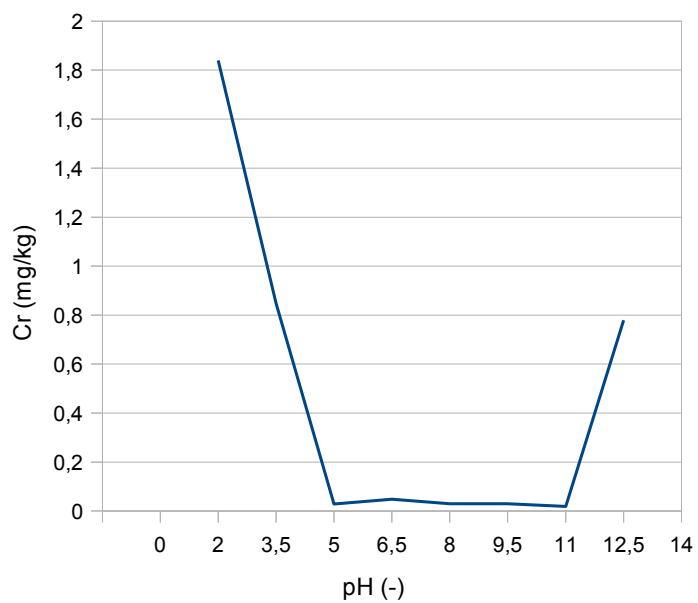
Pro všechny vzorky byla stanovena závislost vylouženého množství prvku na pH výluhu. V testu vyluhovatelnosti v závislosti na pH byl rozsah sledovaných hodnot pH 2–12,5. Cílem testu bylo zjistit nejvhodnější hodnotu pH pro získání maximálních hodnot vyluhovatelnosti. Vliv hodnoty pH na sledované prvky je uveden v tabulce č. 13. V grafech č. 8 až 20 jsou následně uvedeny vlivy pH na vyluhovatelnost vybraných prvků získaných na základě evropské normy CEN/TS 14429.

Tab. č. 13: Vliv hodnoty pH na vyluhovatelnost vybraných prvků (mg/kg)

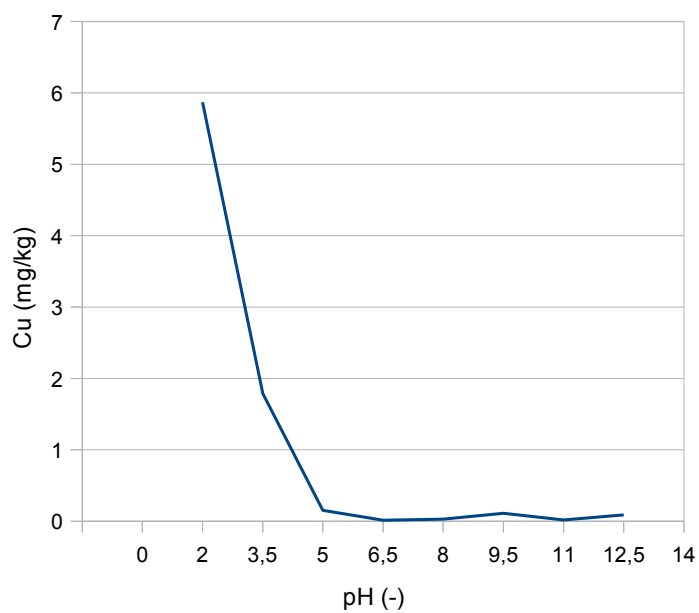
Prvky	Hodnoty pH							
	2	3,5	5	6,5	8	9,5	11	12,5
As	1,62	1,32	0,918	0,314	0,0605	0,0920	0,0140	0,249
Ca	3080	3110	3130	3180	3070	2740	1760	348
Cd	0,0568	0,0443	0,0237	0,0190	0,0173	0,0102	0,0153	0,0179
Cr	1,84	0,848	0,0287	0,0478	0,0294	0,0296	0,0185	0,779
Cu	5,87	1,79	0,151	0,0139	0,0282	0,112	0,0166	0,0880
Fe	188	51,6	2,78	0,284	0,372	0,168	0,161	0,471
K	4700	4780	4850	4890	4930	4900	4920	4970
Mg	2430	2380	2220	1930	1420	938	41,1	16,8
Na	1150	1140	1100	978	869	913	799	625
Ni	14,2	5,17	5,87	1,29	0,206	2,31	0,203	0,206
P	11000	7630	3010	68,0	29,5	19,8	14,3	16,8
Pb	0,416	0,228	0,401	0,0256	0,0739	0,0672	0,109	0,114
Zn	39,2	35,8	5,55	0,0481	0,0447	0,00746	0,00571	0,0442



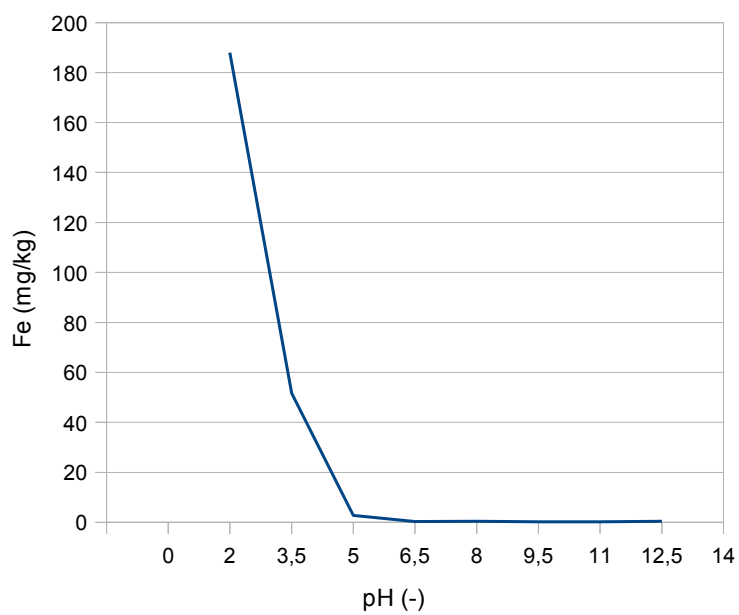
Graf č. 8: Vliv pH na vyluhovatelnost arsenu



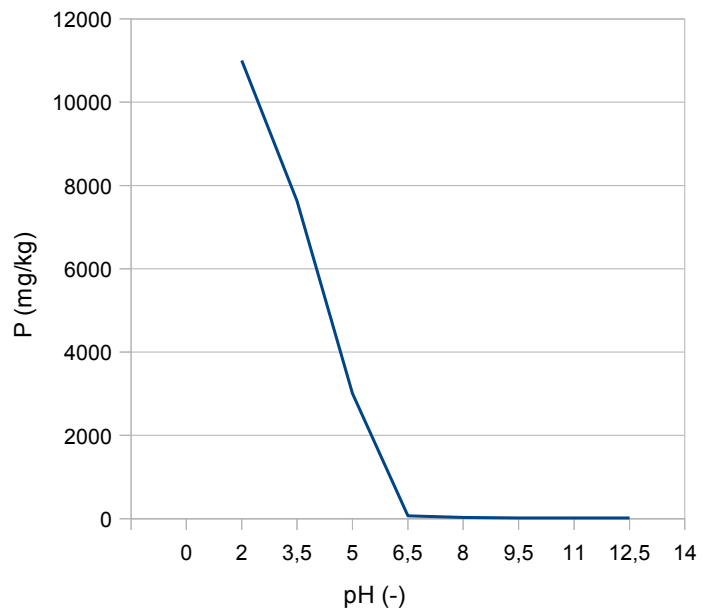
Graf č. 9: Vliv pH na vyluhovatelnost chromu



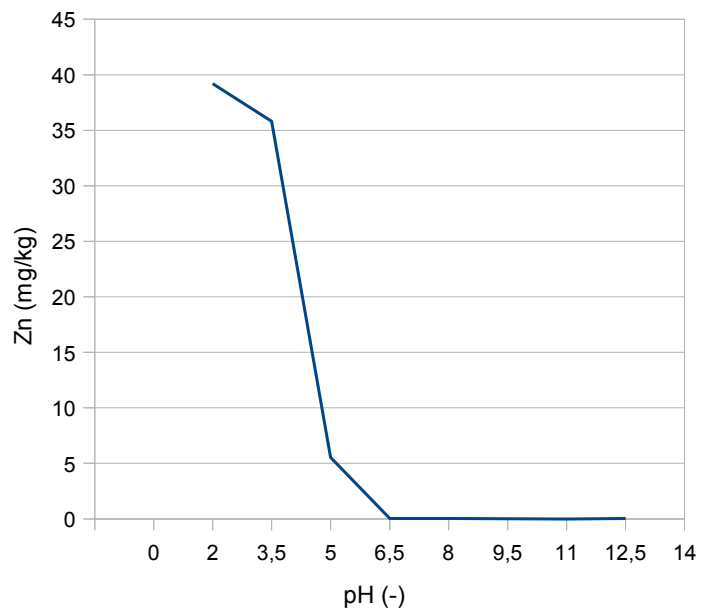
Graf č. 10: Vliv pH na vyluhovatelnost mědi



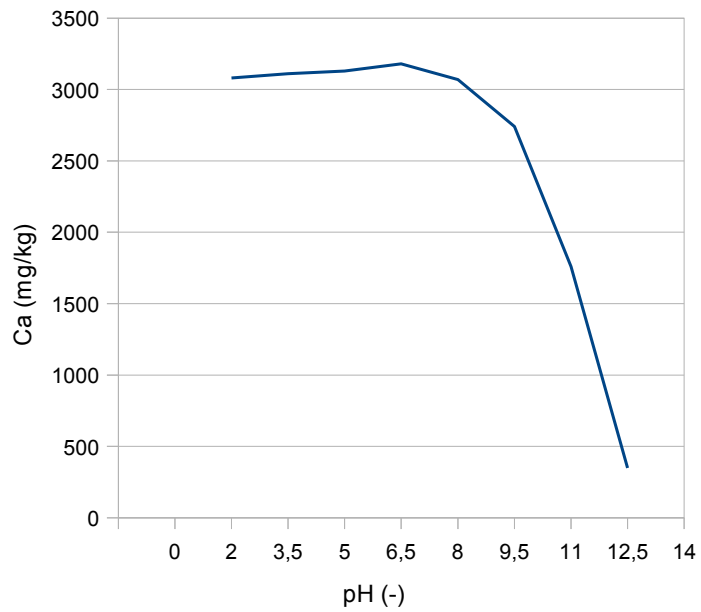
Graf č. 11: Vliv pH na vyluhovatelnost železa



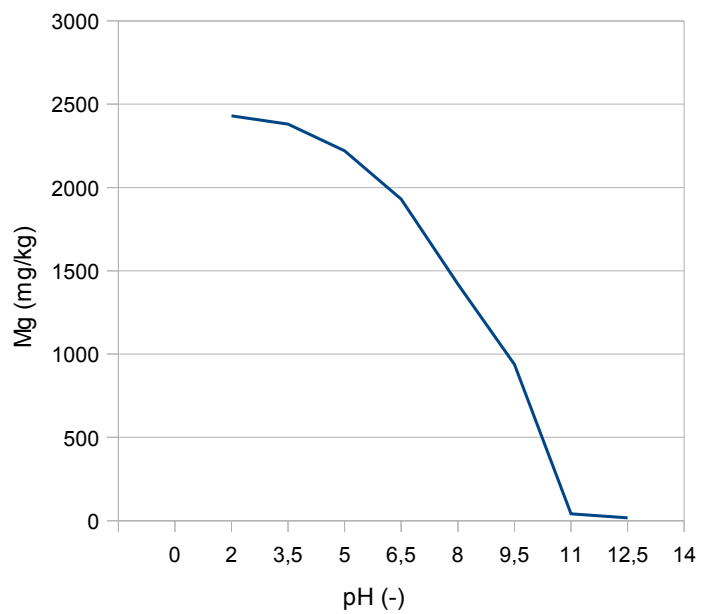
Graf č. 12: Vliv pH na vyluhovatelnost fosforu



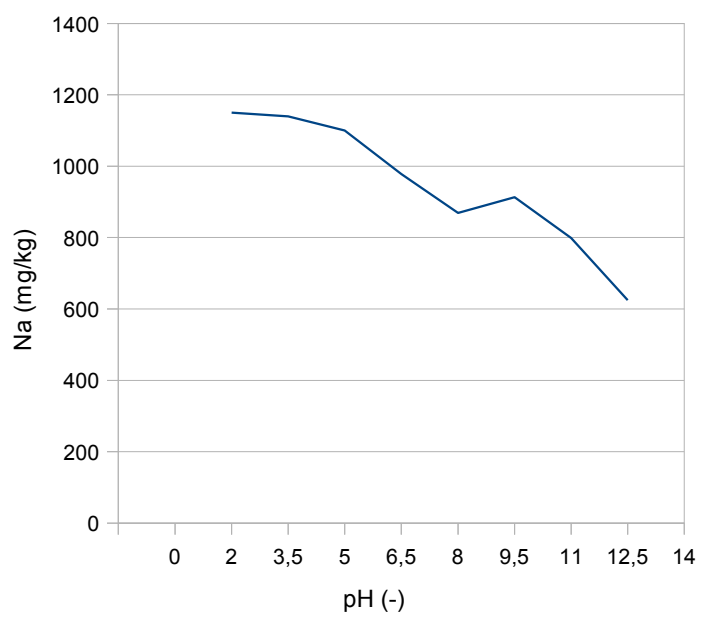
Graf č. 13: Vliv pH na vyluhovatelnost zinku



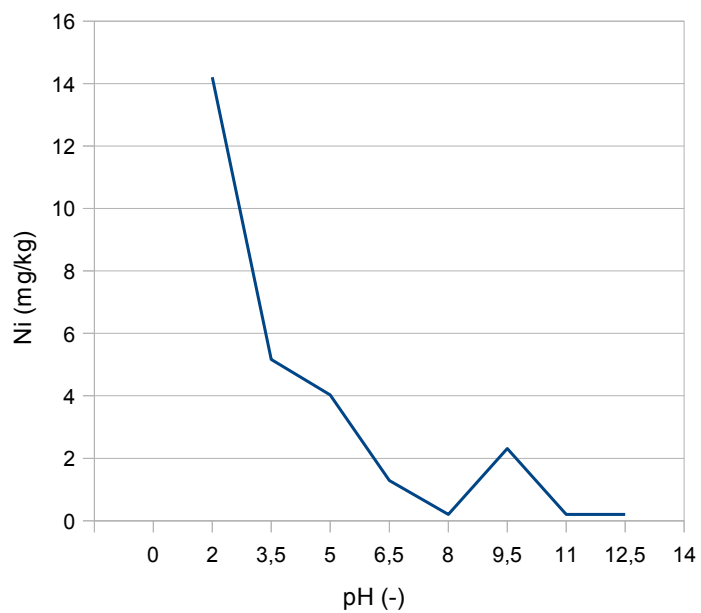
Graf č. 14: Vliv pH na vyluhovatelnost vápníku



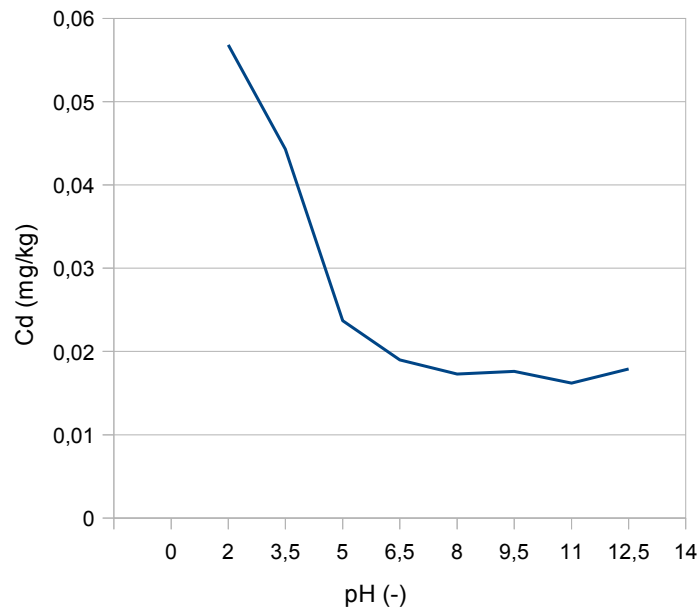
Graf č. 15: Vliv pH na vyluhovatelnost hořčíku



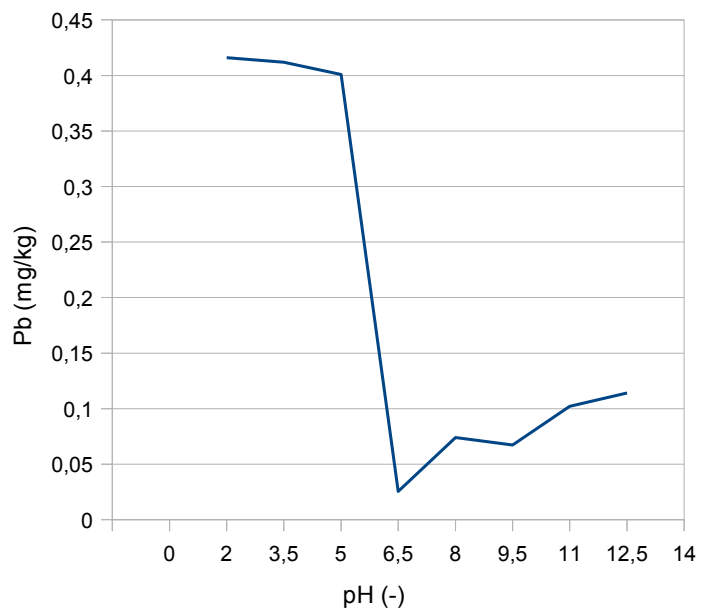
Graf č. 16: Vliv pH na vyluhovatelnost sodíku



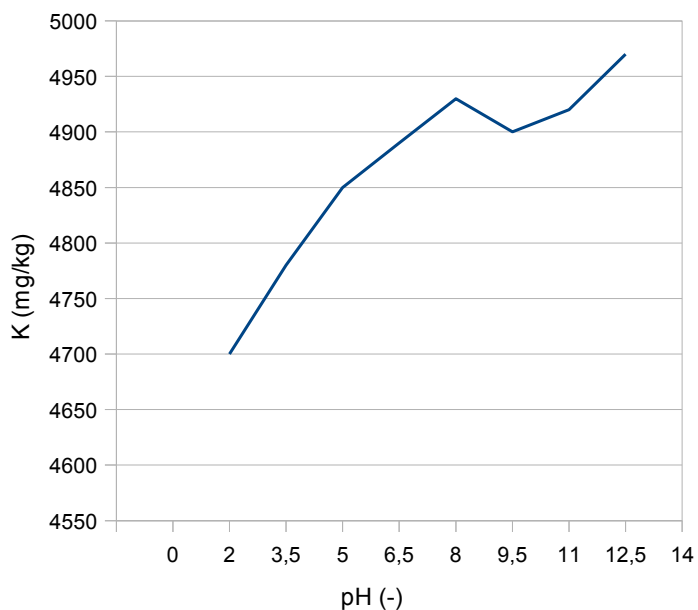
Graf č. 17: Vliv pH na vyluhovatelnost niklu



Graf č. 18: Vliv pH na vyluhovatelnost kadmia



Graf č. 19: Vliv pH na vyluhovatelnost olova



Graf č. 20: Vliv pH na vyluhovatelnost draslíku

Z výsledků dle očekávání vyplynulo, že nejlépe je většina sledovaných prvků vyluhovatelná v silně kyselém prostředí při pH nižším než cca 2,5. U vápníku byla zjištěna téměř konstantní vyluhovatelnost v rozmezí pH 2–9, při přechodu z neutrálního do zásaditého prostředí byl zaznamenán mírný pokles. Pro draslík byla dokonce zjištěna téměř stejná vyluhovatelnost v celém rozsahu sledovaného pH, tj. 2,0–12,5. V případně sodíku byl zjištěn cca 35% pokles vyluhovatelnosti při přechodu z kyselé do neutrální oblasti a téměř 55% pokles vyluhovatelnosti ve srovnání kyselé a alkalické oblasti. U hořčíku byl sledován pozvolný pokles vyluhovatelnosti až do pH cca 10, v silně bazické oblasti pak byl hořčík vyluhovatelný jen velmi málo. Jediný fosfor z nutričních prvků byl vyluhovatelný pouze v silně kyselém prostředí, v neutrálním prostředí při pH nad 5 již téměř vyluhovatelný nebyl. U niklu byla prokázána velice dobrá vyluhovatelnost v kyselém prostředí, při pH okolo 2. Jeho vyluhovatelnost se s rostoucím pH snižovala, v neutrálním prostředí byl nikl vyluhovatelný výrazně méně. V zásaditém prostředí již docházelo k vyluhování niklu téměř minimálně. Pro měď, železo a zinek lze uvést téměř identické chování, velmi dobrá vyluhovatelnost v silně kyselém prostředí při pH nižším než cca 2,5, při vyšším pH zůstávají tyto prvky stabilně vázány v matici popeloviny. V normě CEN/TS 14429 je uvedeno, že měď dosahuje nejvyšší

vyluhovatelności v silně kyselém prostředí. K minimální vyluhovatelnosti mědi dochází naopak v neutrálním prostředí, což také uvádí Pohořelý et al. (2010). Kadmium je nejlépe vyluhovatelné v silně kyselém prostředí. V neutrálním a zásaditém prostředí pak byla vyluhovatelnost kadmia srovnatelná, ale téměř 3x nižší než v kyselém prostředí. To se shoduje i s normou CEN/TS 14429, ve které je uvedeno, že kadmium dosahuje nejvyšší vyluhovatelnosti při pH nižším než 1,5. Uvádí také, že v neutrálním prostředí, při pH 7,5 je vyluhovatelnost kadmia výrazně nižší než v silně kyselém prostředí. V neutrálním prostředí je vyluhovatelnost kadmia téměř srovnatelná jako vyluhovatelnost v zásaditém prostředí. To také odpovídá zjištěním publikovaným pro popeloviny ze spalování komunálních odpadů (Pohořelý et al. 2010). U chromu byla prokázána velice dobrá vyluhovatelnost v silně kyselém prostředí, při pH 2 a dobrá v silně zásaditém prostředí (pH vyšší než 12), při neutrálním pH či ve slabě kyselém a zásaditém prostředí je chrom stabilní v pevné fázi. Mírný nárůst vyluhovatelnosti v silně zásaditém prostředí byl nalezen i pro arsen a olovo, stejně jako velmi dobrá vyluhovatelnost obou prvků v silně kyselém prostředí a částečná v prostředí slabě kyselém. To je ve shodě s výsledky pro popeloviny z komunálních odpadů, kde byla nalezena nejvyšší vyluhovatelnost Pb v silně kyselém prostředí a výrazný pokles pro prostředí neutrální (Pohořelý et al., 2010). U arsenu však dochází ke zvýšení vyluhovatelnosti opět při pH vyšším než 10. Jones et al. (1995) také uvádí, že v přítomnosti vápníku je vyluhovatelnost arsenu částečně omezena.

Zásaditost popílku tedy snižuje uvolnění prvků, jako jsou Cd, Cu, Ni, Pb, nebo Zn. Současně ale také zvyšuje schopnost vyluhování As a Cr (Izquierdo et al., 2012). Z výsledků můžeme konstatovat, že celkové trendy chování sledovaných prvků odpovídají již dříve nalezeným trendům zjištěným např. pro popeloviny ze spalování komunálních odpadů (Quina et al., 2009, Pohořelý et al., 2010). Z výsledků také vyplývá, že toxické stopové prvky jsou dobře vyluhovatelné jen v silně kyselém prostředí (pH menší než 2). V neutrálním prostředí dochází u těžkých kovů k minimální vyluhovatelnosti. U chromu a arsenu byla prokázána velice dobrá vyluhovatelnost jak v kyselém prostředí, do pH okolo 6, tak v zásaditém prostředí, při pH vyšším než 10. Oblasti kde nedochází k průniku vyluhovatelností nutričních prvků a těžkých kovů jsou velmi slabě kyselá až neutrální pH, kde jsou s výjimkou fosforu ostatní nutriční prvky dobře vyluhovatelné na rozdíl od těžkých kovů.

6. ZÁVĚR

V diplomové práci byly sledovány vlivy poměru kapalné-pevné fáze (L/S), doby výluhu, typu činidla a pH na vyluhovatelnost vybraných těžkých kovů a nutričních prvků v popelovině ze spalování biomasy v městské výtopně v Plané u Mariánských Lázní.

Test vyluhovatelnosti v závislosti na poměru L/S prokázal, že většina vybraných prvků byla velice dobře vyluhovatelná při poměru L/S 10:1 a vyšším. Při tomto poměru docházelo k vyluhování většiny prvků, jako jsou Na, Mg, K, Ca, nebo Ni. Z výsledků vyplynulo, že docházelo k dalšímu nárůstu vyluhovatelnosti u Cr a Pb i při poměru L/S 20:1. Při tomto poměru byla u Cr a Pb zjištěna 3x vyšší vyluhovatelnost oproti poměru L/S 10:1. U ostatních prvků s nárůstem vyluhovací kapaliny lineárně narůstala jejich vyluhovatelnost. Z výsledků vyplynula nutnost dodržovat poměr L/S, protože má výrazný vliv na vyluhovatelnost prvků, a to i z důvodu srovnávacího charakteru realizovaných studií.

Z výsledků testu vyluhovatelnosti v závislosti na době výluhu vyplynulo, že pro účel maximalizace konverze vybraných prvků z pevné fáze popelovin při kyselé extrakci bylo potřeba minimalizovat dobu výluhu tak, aby nedošlo k ustálení rovnovážných podmínek a nárůstu pH loužícího roztoku. Jako vhodná doba pro vyluhovatelnost se zdála být 0,5 hodina. S rostoucí dobou vyluhovatelnost klesá, což je dáno i nárůstem pH výluhu. Na nutriční prvky, jako jsou Ca, K, Mg, Na, avšak neměla doba výluhu významný vliv i vzhledem k nízké závislosti jejich vyluhovatelnosti na pH

Test vyluhovatelnosti v závislosti na činidle prokázal, že nejvhodnější činidly byly silné minerální kyseliny. U některých prvků byla také prokázána dobrá vyluhovatelnost v kyselině octové, méně pak v CaCl_2 . U výluhů pouze s destilovanou vodou nebyla zjištěna významná vyluhovatelnost sledovaných prvků.

Největší vliv na vyluhování těžkých kovů a nutričních prvků z popelovin mělo pH. Z výsledků vyplývá, že toxické stopové prvky byly dobře vyluhovatelné jen v silně kyselém prostředí. Pouze u chromu a arsenu byla prokázána velice dobrá vyluhovatelnost jak v silně kyselém tak v zásaditém prostředí. Olovo bylo velice dobře vyluhovatelné v silně kyselém prostředí, poté docházelo k mírnému nárůstu vyluhovatelnosti až v zásaditém prostředí. U vápníku byla zjištěna téměř konstantní vyluhovatelnost v rozmezí pH 2–9, při přechodu z neutrálního do zásaditého prostředí byl zaznamenán mírný pokles. U hořčíku byl zjištěn

pozvolný pokles vyluhovatelnosti až do pH cca 10, v silně bazické oblasti pak byl hořčík vyluhovatelný jen velmi málo. V případě sodíku byl zjištěn cca 35% pokles vyluhovatelnosti při přechodu z kyselé do neutrální oblasti a téměř 55% pokles vyluhovatelnosti ve srovnání kyselé a alkalické oblasti. Pro draslík byla dokonce zjištěna téměř stejná vyluhovatelnost v celém rozsahu sledovaného pH.

Pomocí loužení lze docílit vysoké účinnosti odstranění nežádoucích prvků z pevné fáze popelovin. V rámci sledovaných parametrů ovšem nebyly nalezeny takové podmínky, aby nedošlo i k výraznému vyloužení nutričních prvků spolu s těžkými kovy. Z výsledků tedy vyplynulo, že pro úpravu popelovin není jednostupňová kyselá extrakce vhodná.

Seznam tabulek v textu

- Tabulka č. 1 Hlavní druhy biomasy a její příklady (Vassilev et al., 2010)
- Tabulka č. 2 Obsahy jednotlivých prvků v biomase (Vassilev et al., 2010)
- Tabulka č. 3 Rozpětí obsahů popelotvorných prvků v popelu dřevní a nedřevní biomase (Vassilev et al., 2010)
- Tabulka č. 4 Průměrný obsah popela ve vybraných materiálech
- Tabulka č. 5 Hlavní zastoupení prvků v roštovém popelu a úletovém popílku (Ritz et al., 2005)
- Tabulka č. 6 Obsahy těžkých kovů v popelech z biomasy (Tlustoš et al., 2012, Váňa et al., 2010)
- Tabulka č. 7 Limitní hodnoty rizikových prvků v hnojivech, pomocných půdních látkách, pomocných rostlinných přípravcích a substrátech – organická hnojiva, substráty, statková hnojiva (Vyhláška MZe 474/2000 Sb)
- Tabulka č. 8 Vliv poměru kapalná-pevná fáze (L/S) na vyluhovatelnost vybraných prvků při použití 1M HCl (Zhang et al., 2010)
- Tabulka č. 9 Vliv činidla na vyluhovatelnost vybraných prvků (%) (Zhang et al., 2006)
- Tabulka č. 10 Vliv poměru kapalná-pevná fáze (L/S) na vyluhovatelnost vybraných prvků (mg/kg)
- Tabulka č. 11 Vliv doby výluhu (h) na vyluhovatelnost vybraných prvků (mg/kg)
- Tabulka č. 12 Vliv činidla na vyluhovatelnosti vybraných prvků (mg/kg)
- Tabulka č. 13 Vliv hodnoty pH na vyluhovatelnost vybraných prvků (mg/kg)

Seznam grafů v textu

- Graf č. 1 Vliv poměru na vyluhovatelnost vybraných prvků, hodnota pH=1

- Graf č. 2 Vliv doby výluhu na vyluhovatelnost vybraných prvků, při poměru kapalná-pevná fáze (L/S) 50:1
- Graf č. 3 Stanovení neutralizační kapacity
- Graf č. 4 Vliv poměru L/S na vyluhovatelnost vybraných prvků
- Graf č. 5 Vliv doby výluhu na vyluhovatelnost olova
- Graf č. 6 Vliv doby výluhu na vyluhovatelnost chromu a mědi
- Graf č. 7 Vliv doby výluhu na vyluhovatelnost arsenu, vápníku, kadmia, železa, draslíku, hořčíku, sodíku, niklu, fosforu a zinku
- Graf č. 8 Vliv pH na vyluhovatelnost vybraných prvků

Seznam příloh v textu

- Příloha č. 1 Samostatné přílohy

7. SEZNAM LITERATURY

- Adriano D. C.**, (2001): Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals. Springer–Verlag, New York, 867
- Alloway B. J.**, (1990): Heavy Metals in Soils, Blackie and Son Ltd., Glasgow and London, 339
- ASTM International**, "ASTM C618 – 08 Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete". ASTM International. Online: 2013– 02– 12
- Bartošová M.**, (1995): Těžké kovy v nezemědělských půdách. Úroda, 9: 20–22
- Beneš S.**, (1994): Obsahy a bilance prvků ve sférách životního prostředí. II. Část. Ministerstvo zemědělství České republiky. 1–159
- Biedermann F.**, Obernberger I., (2005): Ash–related problems during biomass combustion and possibilities for a sustainable ash utilisation (online:<http://biosbioenergy.at/uploads/media/Paper–Biedermann–AshRelated–2005–10–11.pdf>, cit. 5.2. 2013).
- Bílek J.**, (1982): Kutnohorský revír. Báňsko–historický výzkum Roveňského pásma, Geofond, Kutná Hora
- Borůvka L.**, Kozak J., Křišťůvkova S., (1997): Heavy Metals Accumulation in plants Grown in Heavily Polluted Soils. Folia Microbiologica 42, 5: 524 – 526
- Christensen T. H.** (1989): Cadmium soil sorption at low concentrations. Water Air Soil Pollut., 44:43– 56
- Cibulka, J.**, et al., (1991): Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře. Academia Praha. 427
- Černý V.**, a kol., (2011), Variabilita vlastností různých druhů popílků, http://www.fce.vutbr.cz/veda/JUNIORSTAV2011/pdf/4.1/Cerny_Vit_CL.pdf, online 11.2.2013
- Energie 21**, http://www.energie21.cz/archiv–novinek/Biomasovy–popel–%E2%80%93prvkove–slozeni–a–moznosti–jeho–vyuziti__s303x34396.html, časopis Energie 21, 4/09, Online: 2013–01–15
- Erickson T.**, (1999): Trace element emissions project. Final technical progress report, Energy and environmental research center, 6.

- Ettler V.**, Vrtiskova R., Mihaljevic M., Sebek O., Grygar T., Drahota P., (2009): Cadmium, lead and zinc leaching from smelter fly ash in simple organic acids – Simulators of rhizospheric soil solutions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2– 3): 1264–1268
- Evropská norma CEN/TS 14429**
- Francois D.**, Pierson K., (2009): Assessment of road site built with MSWI residue. *Science of the total environment*. Sv. 407, 5949– 5960
- Friberg L.**, Nordberg G. F., Vouk V. B. (1986): *Handbook on the Toxicology of Metals*. Elsevier Science Publishers, 630
- Fuoco R.**, Ceccarini A., Tassone .P, Wei Y., Brongo A., Francesconi S., (2005): Innovative stabilization/solidification processes of fly ash from an incinerator plant of urban solid waste [J]. *Microchemistry Journal*, 79(1– 2): 29 – 35
- Harison R.,M.**, Chirgawi M.,B., (1989): The assesment of fair and soil as contributors of some trace metals to vegetable plants. I. Use of filtered air growth cabinet, II. Translocation of atmosferic and laboratory – generated cadmium aerosols to and within vegetable plants, III. Experiments with field grown plants. *Scientific Total Environmental*, 83: 13 – 62
- Hornburg V.**, Brummer G. (1993): Heavy metals in soils: 1. Experiments on heavy metal mobility. *Z. Pflanzenernaehr. Bodenkd.*, 156: 467– 477
- Hrma J.**, Diplomová práce, Vyluhovatelnost rizikových a nutričních prvků z popelovin, 2012
- Huang K.**, (2011): Leaching behavior of heavy metals with hydrochloric acid from fly ash generated in municipal waste incineration plants
- Huang K.**, Inoue K., Haradah H., Kawakita H., Ohto K., (2011): Leaching behavior of heavy metals with hydrochloric acid from fly ash generated in municipal waste incineration plants, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 21, 1422– 1427
- Hui– sheng S.**, Kai D., Feng Y. Kai W. (2009): Preparation of the saving– energy sulphoaluminate cement using MSWI fly ash. *Journal of Hazrdous Materials.*, Sv. 169, 551–555
- Integrovaný registr znečišťování,** Arsen a jeho sloučeniny, http://www.irz.cz/repository/latky/arsen_a_jeho_slouceniny.pdf, Online: 2013–01–23
- Integrovaný registr znečišťování,** Chrom a jeho sloučeniny, http://www.irz.cz/repository/latky/chrom_a_jeho_slouceniny.pdf, Online: 2013–2–11
- Integrovaný registr znečišťování,** Zinek a jeho sloučeniny,

- http://www.irz.cz/repository/latky/zinek_a_jeho_slouceniny.pdf, Online: 2013-01-21
- Izquierdo M., Querol X., (2012):** Leaching behaviour of elements from coal combustion fly ash: An overview, *International Journal of coal Geology*, Volume 94, p. 54–66
- Jones D.R., (1995):** The leaching of major and trace elements from coal ash. In: Swaine, D.J., Goodarzi, F. (Eds.), *Environmental Aspects of Trace Elements in Coal*. Springer
- Kabata–Pendias, A., Pendias, H., (2001)** Trace elements in soils and plants. CRS Press Boca Raton, Florida, 331. In: Kloke, A., Sauerbeck, D., R., Vetter, H., (1984) The contamination of soil and plants with heavy metals and the transport of heavy metals with terrestrial food chains. In: Nriagu, J., O., *Changing Metals Cycles and Human Health*, ed. Berlin, 113 – 141
- Kalač P., Burda J., Staškova I. (1991):** Concentrations of lead, cadmium, mercury and copper in mushrooms in the vicinity of lead smelter. *Sci. Total Environ.*, 105:109– 119
- Kalembkiewicz J., Chmielarz U.,** Ashes from co– combustion of coal and biomass: New industrial wastes, *Resources, Conservation and Recycling* 69 (2012) 109– 121
- Káš, J., (2000)** *Biochemie životního prostředí*. Skripta Vysoká škola chemicko-technologická, Praha: 49 – 123
- Kiekens L., Camerlynck R. (1982):** Transfer characteristics for uptake of heavy metals by plants. *Landwirtsch. Forsch., Sonderh. 39, Kongressband*, 255– 261
- Kim J.B., Lee, W.K., 1997.** Leaching characteristics of heavy metals for ashes discharged from MSWI. *Journal of KSEE* 19 (4), 481– 490.
- Klein D. H., Ander, A. W., Carter, J. A., Emery, J. L., Feldman C., Fulkerson, W., Lyon, W. S., Ogle, J.C., Talmi, Y., van Hook, R. I., Bolton, N.:** Pathways of Thirty– seven Trace Elements Through Coal– Fired. Plant. *Environ. Sci. Technol.*, 1975 (9), 10, s. 973– 979
- Kozák J., (1991)** Těžké kovy v půdách. In: Cibulka J., a kol. (1991): *Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře*. Academia, Praha, 62– 104
- Kuba T., Tscholl A, Partl C., Meyer K., Insam H., 2008,** Wood ash admixture to organic waste improves compost and its performance. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 127 (1– 2), 43– 49).
- Lima A., et al.** Characterization of fly ash from bio and municipal waste. *Biomass and bioenergy*, 2008
- Mahler R. J., Bingham F. T. (1980):** Cadmium – enriched sewage sludge application to acid

- and calcareous soils: Relation between treatment, cadmium in saturation extracts and cadmium uptake. *J. Environ. Qual.*, 9: 359– 364
- Makovníková J.**, (2000) Zavislost medzi vybranými podnými parametrami a prístupným obsahom kadmia, olova, medi a zinku. *Rostlinná výroba*
- Makovníková J.**, et al., (2006): Anorganické kontaminanty v pôdnom ekosystéme. *Chemické Listy.* , 100, s. 424–432.
- McLean J.E.** and B.E. Bledsoe., (1992) Behavior of Metals in Soils, EPA/540/S– 92/018. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, and Office of Research and Development
- Meij R.**, Janssen L. H. J. M., van der Kooij J., (1986): Air pollutant from coal– fired power stations. *Kema Scientific & Technical Reports*, 6, s. 51–69.
- Mühlbachová G.**, Tlustoš P. (2006): Effect of liming on the microbial biomass and its activities in soil long– term contaminated by toxic elements. *Plant Soil Environ.*, 52, 345– 352
- Nagib S.**, Inoue K., (2000): Recovery of lead and zinc from fly ash generated from municipal incineration plants by means of acid and/or alkaline leaching [J]. *Hydrometallurgy*, 56(3): 269–292
- Obernberger I.**, Biedermann R., Widmann W., Riedl R., (1997). Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions. *Biomass and Bioenergy*, 12 (3), 211 –224.
- Olanders B.**, Steenari B., (1995): Characterization of ashes from wood and straw. *Biomassa and Biwnergy*, 8 (2), 105–115.
- Petrangeli P. M.**, Majone M., Rolle E. (2001): Kaolinite sorption of Cd, Ni and Cu from landfill leachates: influence of leachate composition. *Water Sci. Technic.*, 44: 343–350
- Petříková V.**, Ustjak S., Roth J. (1995): Těžké kovy v půdách a zemědělských plodinách v pěti různě imisně zatížených lokalitách ČR. *Rostl. Výr.*, 41: 17– 23
- Pohořelý M., Šyc M., Tošnarová M., Zychová M., Keppert M., Punčochář M. (2010): Imobilizace těžkých kovů z popelovin ze spalovny komunálních odpadů. *Paliva* 2(5) 113–118
- Polettini A.**, Pomi R., Sirini P., Testa F., (2001): Properties of Portland cement– stabilized MSWI fly ashes. *Journal of Hazardous Materials B88*, 123–138.
- Querol X.**, Fernández–Turiel, J. L., López–Sorel A. (1995): Trace elements in coal and their

- behaviour during combustion in a large power station. *Fuel*, (74), 3, s. 331–343.
- Quina** J.M., Bordado J.C.M., Quinta-Ferreira R.M. (2009): The influence of pH on the leaching behaviour of inorganic components from municipal solid waste APC residues. *Waste Management*, 29, 2483–2493.
- Ritz** M., Jurečka P., Klika Z., Chalupa V., Mohyla D., Štefanidesová V., (2005): Produkty spalování tuhých paliv v malých domácích topeništích, Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské– Technické univresity Ostrava, Řada hornicko– geologická, Volume LI ,No. 1, 55– 68
- Periodická soustava prvků**, <http://www.prvky.com/29.html>, Online: 2013– 02– 11
- Puls** R. W., Powell R. M., Clark D., Eldred C. J. (1991): Effect of pH, solid/solution ratio, ionic strength and organic acids on Pb and Cd sorption on kaolinite. *Water Air Soil Pollut.*, 57– 58: 423– 430
- Rieuwerts** J., Farago M., Cikrt M., Bencko V. (1999): Heavy metal concentrations in and around households near a secondary lead smelter. *Environ. Monitor. Assess.*, 58: 317– 335
- Rost'ák**, Energetické centrum, popis komerčního produktu – hnojivo na bázi rostlinného oleje
- Sáňka**, M., Němec, P., Havlikova, S., (1998) Kontrola a monitoring cizorodých latek v zemědělské půdě a vstupech do půdy. Zprava za rok 1997, Brno
- Schwartz** Ch., Gérard E., Perronet K., Morel J. L., (2001): Measurement of in situ Phytoextraction of Zinc by Spontaneous Metallphytes Growing on a Formed Smelter Site. *The Science of the Total Environment* 279: 215–221
- Šimková** L., Kadlec J. Charakteristika popela ze spalování dřeva. Odpady 2007
- 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.
- Tiller** K.,G., Gerth, J., Brummer, G., (1984): The relative afinities of Cd, Ni and Zn for different soil clay fractions and goethite. *Goethite*, 34: 17–34
- Tlustoš** P. (1999): Mobilita arsenu, kadmia a zinku v půdách s možností omezení jejich příjmu rostlinami. Habilitační práce, ČZU Praha
- Tlustoš** P., Száková J., Kořínek K., Pavlíková D., Hanč A., Balík J. (2006): The effect of liming on cadmium, lead, and zinc uptake reduction by spring wheat grown in

- contaminated soil. *Plant Soil Environ.*, 52: 16–24
- Tlustoš P.**, Ohecová P., Száková J., Perná I., Hanzlíček T., Habart J., Straka P., Najmanová J., Bičáková O. (2012): Monitoring kvality popelů ze spalování biomasy, Certifikovaná metodika
- Váňa, J.** Využití popele ze spalování biomasy. Odpadové fórum 2010
- Váňa J.**, Ust'ak S, (2008): Nutriční obohacení statkových hnojiv vhodnými druhy odpadů, metodika pro praxi).
- Vassilev S.**, Baxter D., Andersen L., Vassileva Ch., An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel* 2010 89, 913– 933
- Vassilev S.**, Baxter D., Andersen L., Vassileva Ch., An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification. *Fuel* 105 (2013), 40–76
- VŠCHT Praha**, <http://www.vscht.cz/uchi/ped/chi/chi.ii.text.k20.extrakce.vyluhovani.pdf>,
Online: 2013–03–02
- VŠCHT Praha**, <http://www.vscht.cz/uchi/ped/chi/chi.ii.text.k20.extrakce.vyluhovani.pdf>,
Online: 2013–3–2
- Wenzel W.**, Lombi E., Adriano D.,C., (1999): Biogeochemical Processes in the Rhizosphere: Role in Phytoremediation of Metals – Polluted Soils. In: Prasad, M.,N.,V., Hegemeyer, J., (1999) Heavy Metals Stress in Plants. Springer – Verlag Berlin, 273–303.
- Xiong S.**, Öhman M., Zhang Y., Lestander, T., (2010): Corn Stalk Ash Composition and Its Melting (Slagging) Behavior during Combustion. *Energy Fuels*,
- Yan R.**, Gauthier D., Flamant G. (2001): Volatility and chemistry of trace elements in a coal combustor. *Fuel* 80, 2217– 2226.
- Young– Sook S.**, Seung– Whee R., Woo– Keun L., (2005): Comparison of leaching characteristics of heavy metals from bottom and fly ashes in Korea and Japan, *Waste Management* 25 473–480
- Zhao Y.**, Song L., Li G., (2002): Chemical stabilization of MSW incinerator fly ashes. *Journal of Hazardous Materials* 2815, 1–17.
- Zychová M.**, Diplomová práce, Vyluhovatelnost těžkých kovů z popelovin ze spalovny, 2010

8. SAMOSTATNÉ PŘÍLOHY

8.1 Fotografie

Obr. č. 1: Směsný popel ze slámy – Planá u Mariánských Lázní



Obr. č. 2: Roštový popel ze spalování dřevní biomasy



Obr. č. 3: pH metr



Obr. č. 4: Filtrace vzorků po jednotlivých krocích loužení

