

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE
FAKULTA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ
KATEDRA GEOENVIRONMENTÁLNÍCH VĚD

**TESTOVÁNÍ SORPČNÍCH VLASTNOSTÍ
PYROLYZOVANÉHO ČISTÍRENSKÉHO KALU**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autorka práce: Bc. Barbora Kunteová

Vedoucí práce: doc. Mgr. Martina Vítková, Ph.D.

Konzultantka práce: Ing. Barbora Hudcová, Ph.D.

2022

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Bc. Barbora Kunteová

Voda v krajině

Název práce

Testování sorpčních vlastností pyrolyzovaného čistírenského kalu

Název anglicky

Testing of sorption properties of pyrolyzed sewage sludge

Cíle práce

Hlavním cílem práce bude posoudit sorpční účinnost vybraných upravených čistírenských kalů pro záchyt kovů/metaloidů z vodných roztoků a zhodnotit jejich potenciál pro dekontaminaci prostředí v závislosti na charakteristikách materiálu a podmínkách pH.

Metodika

1. Na základě doporučené a další vyhledané literatury bude vypracována rešerše zahrnující popis čistírenských kalů – jejich vznik, vlastnosti, složení, rizika, dále popis pyrolyzovaného kalu – jeho výrobu, vlastnosti, složení a rizika. Obecný popis čistírenských kalů bude vhodně doplněn konkrétními příklady využití pro účely sorpce.
2. V metodické části diplomantka popíše konkrétní testované kaly, experimentální uspořádání jednotlivých typů experimentů, laboratorní pomůcky a také metody zpracování a analýzy vzorků.
3. Praktická část bude zaměřena na testování potenciálu přítomných složek čistírenského kalu pro sorpční účely.

Doporučený rozsah práce

50-60 stran (jinak dle potřeby)

Klíčová slova

pyrolýza, kal ČOV, kinetika sorpce, rizikové kovy, metaloidy, pH

Doporučené zdroje informací

- Chen T., Zhang Y., Wang H., Lu W., Zhou Z., Zhang Y., Ren L., 2014: Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge. *Bioresource Technology* 164. P. 47–54.
- Liu T., Liu B., Zhang W., 2014: Nutrients and Heavy Metals in Biochar Produced by Sewage Sludge Pyrolysis: Its Application in Soil Amendment. *Polish Journal of Environmental Studies* 23 (1). P. 271–275.
- Moško J., Pohořelý M., Cajthaml T., Jeremiáš M., Robles-Aguilar A. A., Skobla S., Beňo Z., Innemanová P., Linhartová L., Michalíková K., Meers E., 2021: Effect of pyrolysis temperature on removal of organic pollutants present in anaerobically stabilized sewage sludge. *Chemosphere*, Volume 265, 129082, ISSN 0045-6535.
- Rajapaksha A. U., Chen S. S., Tsang D. C. W., Zhang M., Vithanage M., Mandal S., Ok Y. S., 2016: Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: Potential and implication of biochar modification. *Chemosphere* 148. P. 276–291.
- Trakal L., Veselská V., Šafářik I., Vítková M., Číhalová S., Komárek M., 2016: Lead and cadmium sorption mechanisms on magnetically modified biochars. *Bioresource Technology*, Volume 203. P. 318–324, ISSN 0960-8524.
- Wang L., Ok Y. S., Tsang D. C. W., Alessi D. S., Rinklebe J., Wang H., Mašek O., Hou R., O'Connor D., Hou D., 2020: New trends in biochar pyrolysis and modification strategies: feedstock, pyrolysis conditions, sustainability concerns and implications for soil amendment. *Soil Use Management* 36 (3). P. 358–386.
- Xu X., Zhao Y., Sima J., Zhao L., Mašek O., Cao X., 2017: Indispensable role of biochar-inherent mineral constituents in its environmental applications: A review, *Bioresource Technology*, Volume 241. P. 887–899, ISSN 0960-8524.
- Zhong Z. W., Song B., Zaki M.B.M., 2010: Life-cycle assessment of flash pyrolysis of wood waste. *Journal of Cleaner Production* 18(12). P. 1177-1183.
- Zielińska A., Oleszczuk P., Charmas B., Skubiszewska-Zięba J., Pasioczna-Patkowska S., 2015: Effect of sewage sludge properties on the biochar characteristic. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 112. P. 201-213. ISSN 0165-2370.

Předběžný termín obhajoby

2021/22 LS – FZP

Vedoucí práce

doc. Mgr. Martina Vítková, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra geoenvironmentálních věd

Konzultant

Ing. Barbora Hudcová, Ph.D.

Elektronicky schváleno dne 25. 3. 2022

prof. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 27. 3. 2022

prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.

Děkan

V Praze dne 27. 03. 2022

Prohlášení autora DP

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma: „Testování sorpčních vlastností pyrolyzovaného čistírenského kalu“ vypracovala samostatně a citovala jsem všechny informační zdroje, které jsem v práci použila a které jsem rovněž uvedla na konci práce v seznamu použitých informačních zdrojů. Jsem si vědoma, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů, ve znění pozdějších předpisů, především ustanovení § 35 odst. 3 tohoto zákona, tj. o užití tohoto díla. Jsem si vědom/a, že odevzdáním diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů, ve znění pozdějších předpisů, a to i bez ohledu na výsledek její obhajoby. Svým podpisem rovněž prohlašuji, že elektronická verze práce je totožná s verzí tištěnou a že s údaji uvedenými v práci bylo nakládáno v souvislosti s GDPR.

V Praze

.....

Poděkování

Ráda bych touto cestou poděkovala doc. Mgr. Martině Vítkové, Ph.D. za odborné vedení diplomové práce a Ing. Barboře Hudcové, Ph.D. za poskytnutí všech odborných informací při konzultacích diplomové práce, celé katedře geoenvironmentálních věd za odbornou pomoc a analýzy. Mé poděkování patří i Ústavu chemických procesů AV ČR, v.v.i. za poskytnutí vstupních materiálů pro vypracování této diplomové práce. Praktická část práce vznikla za podpory Ministerstva zemědělství (projekt NAZV QK21020022) a Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy v rámci OP VVV CZ.02.2.69/0.0/0.0/19_073/0016944 (projekt UGS 60/2021).

V Praze

.....

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá posouzením efektivity sorpce rizikových kovů/metaloidů (As, Sb, Cr, Cd, Co, Cu, Ni, Pb a Zn) za použití pyrolyzovaných čistírenských kalů získaných z různých čistíren odpadních vod (PK01, PK02, PK03, PK04, PK05). Nejprve byly detailně posouzeny základní vlastnosti materiálů – chemické složení, specifický povrch, obsah popela, kationtová výměnná kapacita a pH. Na základě experimentu testování sorpční kinetiky bez kontroly pH, při pH 5 a při pH 7 bylo zjištěno, že na sorpci rizikových kovů/metaloidů má vliv především hodnota pH vstupního materiálu. Velmi dobrých výsledků efektivity sorpce dosahoval pyrolyzovaný čistírenský kal v případě Cu, Pb a Zn, ale i ostatní rizikové kovy/metaloidy byly za určitých podmínek efektivně sorbovány. Nejméně vhodným materiálem této práce byl na základně hodnot pH vyhodnocen materiál PK04. Z hlediska efektivity sorpce vykazoval nejlepší hodnoty materiál PK03, k dalšímu testování by ale mohly být potenciálně využity i materiály PK01, PK02 nebo PK05. Vhodně zvolený pyrolyzovaný čistírenský kal by mohl být účinným činidlem například při remediaci kontaminovaných půd rizikovými kovy/metaloidy.

Klíčová slova

pyrolýza, kal ČOV, kinetika sorpce, rizikové kovy, metaloidy, pH

Abstract

This diploma thesis deals with the assessment of the sorption efficiency of risk metal(loid)s (As, Sb, Cr, Cd, Co, Cu, Ni, Pb and Zn) using pyrolyzed sewage sludge obtained from various wastewater treatment plants (PK01, PK02, PK03, PK04, PK05). Firstly, the basic properties of the materials were assessed in detail – chemical composition, specific surface, ash content, cation exchange capacity and pH. Based on the sorption kinetics experiment without pH control, at pH 5 and at pH 7, it was found that sorption of risk metals(loid)s is mainly influenced by the pH value of the input material. Pyrolyzed sewage sludge achieved very good sorption efficiency results for Cu, Pb and Zn, but even other risk metals(loid)s were efficiently sorbed under certain conditions. The material PK04 was assumed to be the least suitable, considering the pH values. In terms of sorption efficiency, the material PK03 showed the best values, but the materials PK01, PK02 or PK05 were also promising to be used for further testing. An appropriately selected pyrolyzed sewage sludge could be an efficient amendment for the contaminated soils remediation of risk metals(loid)s for instance.

Keywords

pyrolysis, waste water treatment plant sludge, sorption kinetics, risk metals, metalloids, pH

Obsah

1	Úvod.....	1
2	Cíle práce	3
3	Čistírenský kal.....	4
3.1	Vznik čistírenského kalu	4
3.2	Vlastnosti čistírenského kalu.....	5
3.3	Složení čistírenského kalu	5
3.4	Rizikovost čistírenského kalu.....	6
4	Pyrolýza.....	7
4.1	Pomalá pyrolýza	7
4.2	Rychlá pyrolýza.....	8
4.3	Ultra rychlá pyrolýza	8
4.4	Blesková pyrolýza	8
5	Pyrolyzovaný kal.....	9
5.1	Výroba pyrolyzovaného kalu	9
5.2	Vlastnosti pyrolyzovaného kalu	10
5.3	Složení pyrolyzovaného kalu	11
5.4	Rizikovost pyrolyzovaného kalu	12
6	Rizikové kovy a metaloidy.....	13
6.1	Arsen (As)	13
6.2	Antimon (Sb).....	13
6.3	Chrom (Cr)	14
6.4	Kadmium (Cd).....	14
6.5	Kobalt (Co).....	15
6.6	Měď (Cu).....	16
6.7	Nikl (Ni)	16
6.8	Olovo (Pb).....	17
6.9	Zinek (Zn).....	17
7	Sorpce rizikových prvků na pyrolyzovaný kal.....	19
8	Metodika	20
8.1	Seznam použitých přístrojů a chemikálií	20
8.2	Stanovení pH.....	21
8.3	Stanovení kationtové výměnné kapacity	22
8.4	Analýza SEM-EDX.....	24

8.5	Sorpční kinetika.....	24
9	Výsledky	26
9.1	Charakterizace použitých materiálů	26
9.2	SEM-EDX materiálů před sorpcí	29
9.3	Kinetické experimenty	33
9.3.1	Sorpce As	33
9.3.2	Sorpce Sb	34
9.3.3	Sorpce Cr.....	35
9.3.4	Sorpce Cd	36
9.3.5	Sorpce Co	37
9.3.6	Sorpce Cu	38
9.3.7	Sorpce Ni.....	39
9.3.8	Sorpce Pb	40
9.3.9	Sorpce Zn	41
10	Diskuse.....	43
10.1	Význam vlastností materiálů pro sorpci	43
10.2	Vliv pH na sorpci kontaminantů	44
10.3	Posouzení efektivity sorpce	47
11	Závěr	49
12	Zdroje	50
12.1	Literární zdroje	50
12.2	Internetové zdroje	59
12.3	Legislativní materiály	61
	Seznam obrázků	62
	Seznam tabulek	63

1 Úvod

Čistírenský kal je vedlejším produktem procesu čištění odpadních vod. Likvidace čistírenských kalů je problematická, a proto jsou vyhledávány další možnosti využití tohoto materiálu. Na složení čistírenského kalu má velký vliv původ odpadních vod (Kyselová a kol., 2018). Samotný čistírenský kal obsahuje velké množství znečišťujících látek, rizikové kovy/metaloidy, ale i organickou hmotu s makro či mikro živinami, díky kterým je čistírenský kal potenciálně vhodným materiálem pro zlepšení vlastností půdy (Liu a kol., 2014).

Jednou z možností úpravy čistírenských kalů je výroba biocharu pomocí pyrolýzy. Vzniklý produkt je potenciálním adsorbentem s cennými vlastnostmi pro další využití. Hlavními výhodami pyrolyzovaného čistírenského kalu je jeho schopnost vázat či adsorbovat znečišťující látky a rizikové kovy/metaloidy, tento materiál je vhodný k obnově degradované půdy a může zvýšit výnosnost plodin (Chun a kol., 2004). Pyrolyzovaný čistírenský kal definují jeho fyzikálně-chemické vlastnosti, a to zejména elementární složení, specifický povrch, velikost a objem pórů, funkční skupiny, povrchová morfologie a obsah rizikových kovů (Rangabhashiyam a kol., 2022). Další klíčovou vlastností tohoto materiálu je pH a jeho schopnost zvyšovat pH prostředí, tato změna napomáhá k vysrážení volných iontů rizikových kovů/metaloidů do stabilnějších forem (Bolan a kol., 2013).

Rizikové kovy/metaloidy a jejich koncentrace v životním prostředí představují závažný globální problém, některé mohou působit toxicky již při nízkých koncentracích. Tyto kontaminanty se v životním prostředí vyskytují jak přirozeně (zvětráváním matečných hornin), tak vlivem antropogenní činnosti (průmysl, zemědělství, těžba, doprava aj.) (Makovníková a kol., 2006). Wang a kol. (2020) udávají, že stále neexistuje mnoho studií, které by pojednávaly o využití pyrolyzovaného čistírenského kalu pro odstranění rizikových kovů/metaloidů z životního prostředí.

Tato diplomová práce je zaměřena na posouzení potenciálu různých pyrolyzovaných kalů pro účely zachytu kontaminantů v prostředí a jejich možného využití jako účinných sorbentů. Před přímou aplikací nových typů sorbentů do prostředí (např. kontaminovaných půd) je nutné laboratorně ověřit jejich chování a efektivitu. Z tohoto důvodu bylo zvoleno testování kinetiky sorpce v laboratorních

roztocích pro širokou škálu rizikových kovů/metaloidů (arsen, antimon, chrom, kadmium, kobalt, měď, nikl, olovo, zinek), a to při různých podmínkách pH. Právě tyto rizikové prvky se řadí mezi toxikologicky nejvýznamnější.

2 Cíle práce

Hlavním cílem diplomové práce bylo posoudit sorpční účinnost vybraných upravených čistírenských kalů pro záchyt kovů/metaloidů z vodných roztoků a zhodnotit jejich potenciál pro dekontaminaci prostředí v závislosti na charakteristikách materiálu a podmínkách pH. Byly stanoveny následující dílčí cíle:

- detailní charakterizace vstupních materiálů,
- testování kinetiky sorpce pro různé typy kontaminantů,
- zhodnocení vlivu pH na efektivitu sorpce.

3 Čistírenský kal

3.1 Vznik čistírenského kalu

Čistírna odpadních vod (dále jen ČOV) je zařízení, ve kterém probíhá čištění odpadních či znečištěných vod (Obrázek 1). Při samotném čištění dochází k oddělení pevných částic od kapalných, a to nejprve mechanickým (primárním) stupněm předčištění – využívány jsou především česle a lapáky písku, štěrků či tuků. Předčištěná odpadní voda je následně separována v usazovacích nádržích, kde dochází k usazení tzv. *primárního kalu* na dno nádrže, odkud je přemístěn do vyhnívacích nádrží. Jedná se o kal, který má převážně biologickou povahu (Junga a kol., 2015).

Dalším stupněm čištění vod je biologické čištění. V aktivačních nádržích mikroorganismy vyžirají biologické znečištění. Pro vytvoření vhodných podmínek pro mikroorganismy je nutné aktivační nádrže provzdušňovat. V dosazovacích nádržích se usazuje tzv. *sekundární kal*. Jedná se o kal, který je přebytečný a je složen z nerozložených organických látek a z biomasy (Junga a kol., 2015).

V některých ČOV probíhá i další typ čištění, a to terciární čištění. Toto čištění dočišťuje odpadní vodu, odstraňuje z ní fosfor, nerozpuštěné látky a patogeny. Kaly jsou dále zpracovávány a voda odtéká do recipientu (Junga a kol., 2015).



Obrázek 1: Blokové schéma standardní technologické linky čistírny městských odpadních vod (Junga a kol., 2015).

Surovým kalem nazýváme kal, který nebyl stabilizován, tento kal obsahuje organické látky v sušině (přibližně 70 %) a může být tvořen patogenními mikroorganismy (Lyčková a kol., 2008). V zákoně č. 541/2020 Sb., o odpadech je surový kal klasifikován jako ostatní odpad, ovšem během přepravy neupraveného kalu musí být vzhledem ke zdravotním rizikům dodržena opatření, jako by se jednalo o nebezpečný odpad. V ČOV jsou proto využívány takové technologie,

kteřé přeměňují surový kal na kal stabilizovaný, který již není považován za nebezpečný odpad.

3.2 Vlastnosti čistírenského kalu

Čistírenský kal je směsí dvou a více odpadních látek. Jedna z látek se nachází v kapalném skupenství a tvoří tak kapalnou fázi, druhá látka se nachází ve skupenství pevném a je rozptýlena uvnitř již zmíněné kapalně fáze. Charakter vazeb vody na pevnou fázi není v celém jejím objemu stejný. Vodu je možné oddělit od čistírenského kalu pomocí sedimentace, zahušťování, odvodňování anebo vysoušení, záleží zejména na tom, jak pevně je voda vázána v kalu (Lyčková a kol., 2008). Hustota kalu závisí na obsahu sušiny kalu, druhu kalu a teplotě. Obecně platí, že hustota kalu je vyšší než hustota vody, a to především na počátku měřného teplotního intervalu 10–50 °C. Z toho vyplývá, že se zvyšující se teplotou hustota kalu klesá (Elsässer a kol., 2006). Koncentraci čistírenského kalu lze vyjádřit v procentech (%), a to jako obsah sušiny kalu anebo v gramech na litr (g/l). S koncentrací je úzce spjata konzistence čistírenského kalu (Dohányos, 2006).

3.3 Složení čistírenského kalu

Surový čistírenský kal je směsí primárního a sekundárního kalu. Složení surového čistírenského kalu je závislé především na původu odpadní vody, která je do ČOV přiváděna, dále na zvolené aplikované technologii čištění odpadních vod a na průběhu procesů ošetření kalů (Malý a kol., 1996).

Kaly se skládají ze suspenze pevných částic a agregovaných koloidních částic. Tyto částice se vyskytují přímo v odpadních vodách a zároveň vznikají při samotných čistících procesech (Dohányos, 2006). Čistírenský kal obsahuje několik složek: netoxické látky, toxické látky, organické látky, anorganické sloučeniny a vodu. Mezi netoxické látky řadíme sloučeniny fosforu a dusíku a také organické látky v sušině. Toxické látky jsou složeny zejména z rizikových kovů a metaloidů (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn), ty mohou být v koncentraci 1–1000 mg/kg sušiny. Mezi toxické látky obsažené v čistírenském kalu dále řadíme PCB (polychlorované bifenyly), PAU (polycyklické aromatické uhlovodíky), dioxiny, pesticidy, alkylsulfofenoly, polyfenoly, patogeny a další toxické mikroorganismy. Anorganické sloučeniny v čistírenských kálech se vyskytují na bázi Si, Al, Ca, Mg a další (Jeníček a kol., 2009).

3.4 Rizikovost čistírenského kalu

Čistírenský kal obsahuje potenciálně rizikové složky, které jsou úměrně k vysokému množství produkovaného kalu významnou ekologickou zátěží. Již bylo zmíněno, že čistírenský kal neobsahuje jen rizikové kovy/metaloidy a další znečišťující látky, obsahuje také makro/mikro živiny a organickou hmotu, díky nimž je čistírenský kal cenným a potenciálně vhodným materiálem pro zlepšení vlastností půdy (Liu a kol., 2014). Tradičně se proto kal používal jako hnojivo v zemědělství (Chen a kol., 2014). Nicméně mezi další „novodobá“ rizika čistírenského kalu, který může např. negativně ovlivnit biodiverzitu, patří obsah syntetických organických látek jako jsou léčiva, hormonální antikoncepce atp. Metody odstranění těchto látek jsou ale stále ve fázi vývoje. Hu a kol. (2021) se zabývají termochemickými procesy, které by mohly vykazovat slibné výsledky při nakládání s čistírenskými kaly. Tyto procesy by mohly účinně ničit patogeny, snižovat objem odpadu a obnovovat energii a zdroje.

Rizikové je i samotné nakládání s čistírenským kalem, ať už se jedná o sanitární skládkování s nutností imobilizace či stabilizace nebo spalování, využití surového materiálu nebo aplikace čistírenského kalu jako hnojiva v zemědělství. Některé z těchto typů zpracování kalu jsou postupně zakazovány a místo nich se vyvíjí ekonomicky a především environmentálně přijatelnější řešení, např. ve formě pyrolyzovaného čistírenského kalu (Chen a kol., 2014).

4 Pyrolýza

V poslední době se Evropská unie a OSN snaží přeměnit lineární ekonomiku na oběhovou, cílí především na nízkouhlíkové hospodářství využíváním obnovitelných zdrojů, které by vedlo ke snížení emisí skleníkových plynů. Mezi obnovitelné zdroje patří biomasa, která slouží k výrobě energie a cenných materiálů jako je tzv. biochar (biouhel). Samotný proces pyrolýzy probíhá za pomoci průtoku inertního plynu. Vstupní materiál (biomasa, čistírenský kal) je zahříván na vysokou teplotu bez přítomnosti kyslíku. Výsledné produkty pyrolýzy bývají v plynné, kapalné a pevné fázi, jedná se konkrétně o syntézní plyn, dehet, bioolej a biochar (Han a kol., 2012). Při produkci biocharu dochází k výrobě vysoce energetického pyrolýzního plynu. Samotný uhlík se neuvolňuje ve formě CO₂ do atmosféry, ale zůstává uložen ve struktuře materiálu (dochází k tzv. karbonizaci). Vedlejší produkty pyrolýzy mohou být znovu využívány pro výrobu tepla při procesu pyrolýzy (Zhong a kol., 2010). Biochar může být stabilní po stovky let, což naznačuje jeho dlouhodobou životaschopnost (Leng & Huang, 2018). Biochar má více možností využití, nejvíce zkoumaná je však aplikace biocharu do půdy. Díky biocharu totiž půda zvyšuje svou produktivitu, a tím dochází k vyšším výnosům plodin. Mimo jiné může aplikace biocharu do půdy zvýšit příjem živin rostlinami (Krishnakumar a kol., 2014), zvýšit zadržování živin v půdě a množství rostlinami dostupné vody (Lehmann a kol., 2003), zvýšit pH a mikrobiální aktivitu půdy (El-Naggar a kol., 2019) a umožnit lepší penetraci kořenů, infiltraci vody a dokáže zlepšit provzdušnění půdy (Krishnakumar a kol., 2014). Biochar slouží také jako krmivo pro zvířata, jako sorbent kontaminantů a zároveň je biochar obdobou aktivního uhlí.

4.1 Pomalá pyrolýza

Běžně se pomalá pyrolýza nazývá také karbonizace, která má za cíl vyprodukovat co největší podíl pevné složky. Jedná se o nejstarší formu pyrolýzy, která se tradičně používá pro výrobu dřevěného uhlí. Je ze všech druhů pyrolýzy nejméně energeticky náročná. Teplota pomalé pyrolýzy se pohybuje okolo 400 °C. Vstupní materiál pyrolýzy je pomalu zahříván a doba setrvání materiálu v reaktoru může trvat v rozmezí minut až hodin. Nejmodernější formy pomalé pyrolýzy zahrnují podíl plynné, kapalné i pevné fáze; rychlost i teplota pyrolýzy bývají vyšší a doba setrvání se pohybuje v řádu minut (Basu, 2010).

Mezi moderní přístroje, které využívají pomalou pyrolýzu, patří karbonizační pece nebo reaktory. Tyto přístroje fungují za pomoci řízeného karbonizačního procesu, který je automatizovaný a zajišťuje proto efektivitu a kvalitu produktu (Ochodek a kol., 2007).

4.2 Rychlá pyrolýza

Rychlá pyrolýza je moderní technologií s velikým potenciálem využití, které je zaměřeno na přeměnu biomasy či odpadních materiálů na produkty s vyšší energetickou kapacitou (kapaliny, plyny, pevné látky). Hlavním produktem je kapalná složka či olej. Samotný proces rychlé pyrolýzy probíhá v reaktoru, kde dochází k rychlému zahřátí vstupního materiálu, který je následně udržován při konstantní teplotě mezi 450 °C a 600 °C po dobu maximálně dvou vteřin. Následně je výsledný produkt pyrolýzy prudce ochlazen, dochází ke kondenzaci a vzniku velkého množství pyrolýzního oleje. Pyrolýzní olej je využíván jako palivo nebo je dále chemicky zpracováván. Vyrábí se z něj hnojiva, lepidla nebo aromatické látky. Mezi vedlejší produkty rychlé pyrolýzy patří pyrolýzní koks a pyrolýzní plyn, tyto produkty se často využívají znovu v procesu pyrolýzy jako zdroje tepla (Jakubes a kol., 2006).

4.3 Ultra rychlá pyrolýza

Rozdíl mezi ultra rychlou pyrolýzou a rychlou pyrolýzou je zejména v konstrukci pyrolýzního zařízení. Zařízení, které umožňuje ultra rychlou pyrolýzu, musí obsahovat obraceč vsázky, separátor pevných částic nebo míchač. V těchto součástech zařízení dochází k oddělování zkapalnitelných a nezkapalnitelných plynných částic od pevných částic. Tato funkce zajišťuje vysoký výnos výsledného produktu, jelikož je zrychlen čas procesu sušení (Basu, 2010).

4.4 Blesková pyrolýza

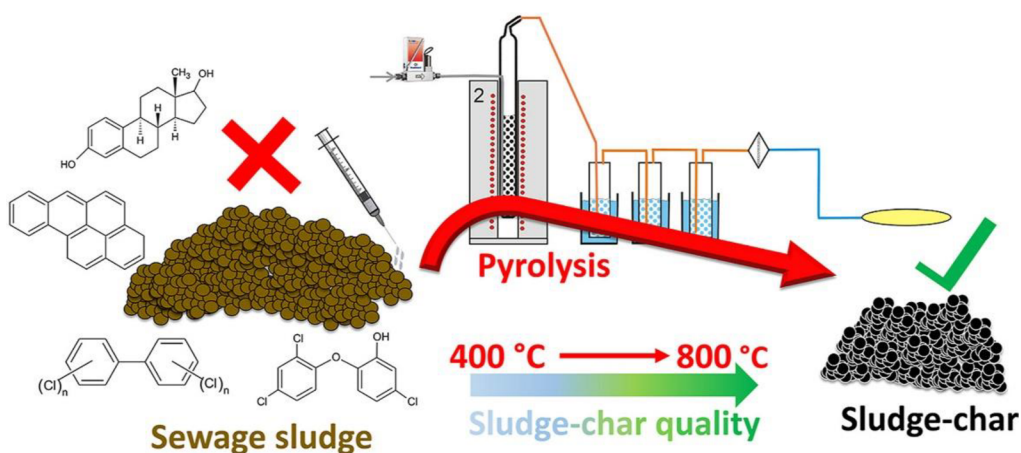
Jedná se o nejrychlejší druh pyrolýzy, trvá v řádu desetin vteřiny při teplotě v rozmezí 900–1300 °C. Aby bylo možné v tak krátkém časovém úseku dosáhnout tak vysoké teploty, je nutné, aby byla velikost částic co nejmenší. K bleskové pyrolýze jsou využívány reaktory kuželové a ablační. Hlavním produktem bleskové pyrolýzy je pyrolýzní olej, mezi vedlejší produkty se řadí pyrolýzní koks a pyrolýzní plyn, ty jsou následně znovu využívány pro výrobu tepla jako u rychlé pyrolýzy (Zhong a kol., 2010).

5 Pyrolyzovaný kal

5.1 Výroba pyrolyzovaného kalu

Pevná složka (tj. biochar nebo jen char), která vzniká jako vedlejší produkt pyrolýzy čistírenského kalu, je nazývána pyrolyzovaný kal. Jedná se o černou formu uhlíku, která obsahuje uhlíkové materiály od elementárních nebo grafitových až po polyaromatické (Chun a kol., 2004). S rostoucí teplotou pyrolýzy obecně vzniká menší množství pevné složky, tj. pyrolyzovaného kalu (Chen a kol., 2014).

Výroba pyrolyzovaného kalu probíhá v reaktoru za různých teplotních a tlakových podmínek (Obrázek 2). Při teplotě mezi 100 °C a 200 °C dochází k vysoušení, fyzikálnímu odštěpování navázané vody, uvolňování těkavých uhlovodíků a dehtových par. Po dosažení teploty 250 °C probíhá deoxidace, depolymerace a desulfurace. Ke vzniku metanu a dalších alifatických uhlovodíků dochází při teplotě 340 °C, ke karbonizaci při teplotě 380 °C. Při teplotě 400 °C dochází ke štěpení vazeb uhlík – dusík a uhlík – kyslík. Při teplotě mezi 400 °C a 600 °C dochází k vylučování bitumenové složky materiálu a vzniká bioolej a polokoks. Při teplotách vyšších než 600 °C dochází ke štěpení silnějších vazeb, čímž vznikají plynné fáze s nižším obsahem vodíku a polokoks se začíná přeměňovat na biochar (Rosemann R., 1998). Podle teploty v reaktoru lze pyrolýzu rozdělit na nízkoteplotní (< 500 °C), středněteplotní (500–800 °C) a vysokoteplotní (> 800 °C) (Jakubes a kol., 2006). Teplota pyrolýzy ovlivňuje navíc kyselost nebo zásaditost výsledného produktu (pH 5–12 v rozmezí 300–700 °C; Hossain a kol., 2011).



Obrázek 2: Schéma procesu pyrolýzy (Moško a kol., 2021).

Na množství výsledného produktu má vliv doba trvání pyrolýzy. Podle rychlosti zahřívání může být pyrolýza rozdělena na rychlou a pomalou (Ochodek a kol., 2007). Jednotlivé druhy pyrolýzy jsou rozepsány v kapitole č. 4. V případě čistírenského kalu závisí podmínky pyrolýzy na vlastnostech konkrétního vstupního materiálu, které se liší od vlastností biomasy. Výsledkem rychlé pyrolýzy jsou převážně kapalné a plynné produkty. Rychlá pyrolýza trvá několik málo vteřin a probíhá při teplotě mezi 450 °C a 650 °C, zatímco pomalá pyrolýza probíhá v řádech minut či hodin při maximální teplotě 450 °C. Výsledkem pomalé pyrolýzy je podobný podíl kapalného, plynného a pevného produktu (Jevič a kol., 2006).

5.2 Vlastnosti pyrolyzovaného kalu

Mnoho studií uvádí, že pyrolyzovaný kal (Obrázek 3) může napomáhat k obnově degradované půdy, zvýšit výnosnost plodin a adsorbovat kontaminační látky. Velikost mikropórů pyrolyzovaného kalu je mnohem menší než u aktivního uhlí, avšak schopnost adsorbovat znečišťující látky nebo rizikové kovy/metaloidy má pyrolyzovaný kal srovnatelnou nebo dokonce lepší než aktivní uhlí (Chun a kol., 2004). Pyrolyzovaný kal je uhlíkový a minerální adsorbent s hojným zastoupením minerálních oxidů (Singh a kol., 2010). Mechanismy adsorpce závisí na typu, charakteru a vlastnostech biocharu a dalších podmínkách adsorpce (Cao a kol., 2009; Harvey a kol., 2011; Lu a kol., 2012). Fyzikální a chemické vlastnosti pyrolyzovaného kalu závisí především na zdroji čistírenského kalu a také na teplotních podmínkách samotné pyrolýzy (Hossain a kol., 2011). Obecně se dá říct, že při vyšších teplotách pyrolýzy dochází ke zvyšování pH biocharu. Při pyrolýze s vyšší teplotou se totiž uvolňují alkalické soli z organické matrice vstupního materiálu (Ding a kol., 2017). Teplota pyrolýzy může ovlivňovat velikost povrchu částic biocharu, povrch totiž s vyšší teplotou roste. S vyšší teplotou pyrolýzy bývá krystalická struktura biocharu uspořádanější (Liu a kol., 2015). Biochar vyrobený za vyšší teploty než 600 °C může při aplikaci do půdy zvyšovat salinitu půdy a tím negativně ovlivnit růst rostlin (Martínez-Ballesta a kol., 2006).



Obrázek 3: Pyrolyzovaný čistírenský kal (FuturENVIRO, 2014).

5.3 Složení pyrolyzovaného kalu

Z hlediska složení je pyrolyzovaný kal bohatý na uhlovodíky a anorganickou hmotu (Nipattumakul a kol., 2010; Pedroza a kol., 2014). Pyrolyzovaný kal je dále bohatý na obsah minerálních (popelových) složek, mezi které se řadí alkalické kovy (K, Na atd.) a kovy alkalických zemin (Ca, Mg atd.), které jsou často zastoupeny ve formě uhličitanů, fosfátů nebo oxidů (Cao & Harris, 2010; Xu a kol., 2014). Pyrolyzovaný kal může působit jako přímý zdroj minerálních živin, který podporuje růst plodin, a to zejména díky minerálním složkám, které sám obsahuje (Amini a kol., 2015). Anionty uvolňované z minerálů obsažených v pyrolyzovaném kalu hrají důležitou roli při odstraňování rizikových kovů/metaloidů. Díky těmto minerálům dochází k vytváření kovových sraženin (Inyang a kol., 2015). Zvýšená adsorpční kapacita biocharu je dána jeho strukturou, pro kterou je typický velký měrný povrch a vysoký obsah aromatického uhlíku (Jindo a kol., 2012). Základní struktura biocharu má amorfni vlastnosti a nacházejí se v ní místa s krystalickým charakterem, ten je vytvořen za pomoci aromatických vrstev, které jsou v různých směrech síťovitě spojeny a vykazují elektrickou vodivost. Mezi nevodivé části biocharu patří minerály, těkavé látky a aromaticko-alifatické sloučeniny. Pro biochar je typická porézní struktura, které zahrnuje makropóry, mesopóry i mikropóry. Ze struktury biocharu je možné vyčíst i morfologii vstupního materiálu (Lehmann & Joseph, 2009).

5.4 Rizikovost pyrolyzovaného kalu

Aplikace pyrolyzovaného kalu do půdy s sebou přináší určitá rizika. Vysoký obsah některých prvků v pyrolyzovaném kalu, zejména rizikových kovů/metaloidů, by mohl mít negativní vliv na zdravotní stav organismů (Buss a kol., 2016). Pokud nedojde k odpopelnění pyrolyzovaného kalu, může být také omezena sorpce organických sloučenin (Sun a kol., 2013; Zhang a kol., 2013). Další riziko, které pyrolyzovaný kal představuje, je ekotoxicita vodných výluhů půdy, která by mohla mít negativní vliv na vodní organismy (Bastos a kol., 2014). Riziko, které biochar obecně představuje, je spojeno s jeho strukturou, ta je totiž zdrojem prachu a může způsobovat různá onemocnění dýchacích cest. U některých plodin může biochar snížit dostupnost vody a živin kvůli své schopnosti sorpce. Biochar může být paradoxně zdrojem kontaminantů, jako jsou rizikové kovy a metaloidy, polycyklické aromatické uhlovodíky, rozpuštěný organický uhlík nebo těžké organické sloučeniny (Six, 2014). Mezi další vlastnosti, které biochar představuje a jsou považovány za rizikové, je jeho schopnost měnit složení, množství a různorodost mikroorganismů nacházejících se v půdě. Zároveň také představuje riziko zadržování pesticidů v půdě, což může mít negativní vliv na klíčení rostlin (Hussain a kol., 2017). Největším rizikem pyrolyzovaného kalu je fakt, že samotná problematika tohoto materiálu není zatím dostatečně zanalyzována (Qian a kol., 2015).

6 Rizikové kovy a metaloidy

6.1 Arsen (As)

Přírozně se As vyskytuje zejména v horninách, avšak jeho koncentrace se podle typu hornin velmi liší, nejvíce koncentrovaný je v horninách břidlicového typu, naopak nejméně koncentrovaný je v horninách žulového, vápencového a pískovcového typu. Arsen se vyskytuje přírozně i v mořských, říčních a podzemních vodách (Ng a kol., 2001).

Dalším zdrojem As je lidská činnost, především průmysl a těžba nerostných surovin. Těžbou a zpracováním neželezných kovů a spalováním fosilních paliv jsou kontaminovány půdy, voda i vzduch (WHO, 2010). Dříve byly využívány anorganické sloučeniny As v zemědělství jako herbicidy aplikované do půdy a jejich koncentrace byla až 700 kg As/ha. Arsen se vyskytuje i v různých formách odpadu, v nejvyšších koncentracích se vyskytuje u skládkovaného chemicky ošetřeného dřeva nebo v hlušinách z těžby neželezných kovů. Významné zastoupení As je v čistírenských kalech, které obecně obsahují velké množství rizikových kovů/metaloidů (Ng a kol., 2001).

Do organismů se As dostává především požitím nebo vdechnutím, kumuluje se v játrech a ledvinách. Toxicita sloučenin As ve formě As^{3+} vyvolává střevní a žaludeční potíže, záněty mozkových blan, ledvin, míchy nebo kůže, může způsobit i obrnu dýchání. Sloučeniny arsenu ve formě As^{5+} jsou karcinogenní (Pavlovský, 2014).

6.2 Antimon (Sb)

Přírozně se Sb vyskytuje především v důsledku zvětrávání skalních masivů. Hlavním zdrojem Sb v prostředí je však antropogenní činnost, jedná se totiž o jednu z komponent brzdových destiček v automobilovém průmyslu. V brzdových destičkách se vyskytuje v pojivu, které drží destičky pohromadě, sloučenina Sb zajišťuje lepší stabilitu tření a redukuje kmity (Uexküll a kol., 2005).

V blízkosti hutí, u výroby hnojiv a výpustí odpadních vod se vyskytují půdy s vysokými koncentracemi Sb. Výskyt Sb v sulfidických rudách je spjat s vysokou koncentrací As a přítomnost Sb v půdě je spojena také s výskytem zlata. Antimon se vyskytuje především v horních vrstvách půdy, s hloubkou se jeho koncentrace snižují.

Tento jev by mohl poukazovat na to, že zdroj Sb je atmosférický. Není potvrzeno, že by Sb pronikal z kontaminovaných půd v jakýchkoliv formách do organismů (Filella a kol., 2002).

6.3 Chrom (Cr)

Chrom se přirozeně vyskytuje v horninách, ale i v organismech, vegetaci, sopečném prachu a plynu. Obecně se Cr dostává do ovzduší antropogenně ve formě jemných prachových částic ze spaloven fosilních paliv, cementáren, spaloven komunálního odpadu, výfukových plynů automobilů (MŽP, 2004).

Dalším antropogenním zdrojem Cr jsou průmyslové odpadní vody, a to především z odvětví těžby neželezných rud, povrchových úprav kovů, ale také z textilního a kožedělného průmyslu. Ve vyšších koncentracích se Cr nachází na půdách, kde byly aplikovány čistírenské kaly anebo na půdách skládek, které nejsou dobře zabezpečeny (MŽP, 2004). Zároveň je Cr obsažen v některých minerálních hnojivech, dále pak v ocelářských struskách, které jsou bohaté nejen na chrom, ale i na fosfor a vápník (Bencko a kol., 1995).

Chrom se do lidského organismu dostává nejčastěji inhalací. Při nedostatku Cr v lidském těle může docházet k opožděnému růstu, cévním poruchám, zrychlenému projevu stárnutí anebo k nechtěným změnám na aortě. Obecně se Cr vyskytuje v krvi, a to v různých formách. Jako Cr^{III} se pojí s proteiny krevní plazmy a ve formě Cr^{VI} se váže na červené krvinky. Právě chrom Cr^{VI} ale vykazuje i negativní vlastnosti, může totiž vyvolávat alergie a řadí se mezi karcinogeny. Obecně je akutní otrava Cr velmi vzácná, u Cr jsou typické spíše otravy chronické, které se projevují podrážděním dýchacích cest, krvácením z nosu nebo astmatem (Rusek., 2001).

6.4 Kadmium (Cd)

Přirozeně se Cd vyskytuje v zinečnatých rudách. Pomocí rafinace olova (Pb), mědi (Cu) nebo zinku (Zn) je Cd získáváno jako vedlejší produkt. Kadmium se vyskytuje v životním prostředí především vlivem lidské činnosti, těžbou rud zinku a železa, spalováním fosilních paliv, výrobou plastů nebo špatnou likvidací akumulátorových baterií. Zdrojem Cd v životním prostředí jsou odpadní vody z těžeb a zpracování rud, hutí, povrchových úprav kovů galvanickým pokovováním. Zdrojem ale také může být průmysl, a to fotografický, textilní, kožedělný anebo chemický (MŽP, 2011). Vysoký výskyt Cd je i v čistírenských kalech, které jsou aplikovány

na půdy v podobě hnojiv (Voet a kol., 2000). Do vody a půdy se Cd dostává také z ovzduší, následně pak může vstupovat do potravinového řetězce (Satarug a kol., 2010).

V organismech se Cd usazuje v nadledvinkách a v kostech. Ke kumulaci Cd dochází při nedostatku vápníku v přijaté potravě. Otrava Cd se projevuje především dušností a zažívacími problémy, může ale také docházet k selhání ledvin, plic a srdce. Kadmium se řadí mezi zvláště nebezpečné látky a řadí se mezi karcinogeny (Pavlovský, 2014).

Některé druhy zeleniny jsou bohaté na obsah Cd, především pak špenát, hlávkový salát nebo mrkev, vysoký obsah Cd byl zaznamenán i v některých jedlých houbách nebo olejnatých semenech. Nejvyšší koncentrace Cd uvnitř živočichů byly naměřeny v ledvinách a v játrech. Do organismů se Cd dostává především v rozpuštěné formě v pitné vodě (Cibulka a kol., 1991).

6.5 Kobalt (Co)

Kobalt se vyskytuje přirozeně především v kobaltových rudách, v čedičových horninách a břidlicích obsahujících železo (Fe) a hořčík (Mg). V menším množství je Co zastoupen v žulových horninách a sedimentech (Carr a kol., 1961). Extrahovat Co je možné z několika rud, zejména pak z rud měděných, stříbrných, niklových, zinkových, manganových a arsenových (Greenwood a kol., 1993).

Do životního prostředí se Co dostává z odpadních vod hutního a galvanického průmyslu. Využití Co je především v hutním odvětví, vyrábí se z něj ocel, která odolává korozi. Ze slitiny Co a Cr se vyrábí protézy a kovové implantáty, jsou totiž odolné vůči tělním tekutinám. Své využití má slitina Co i ve stomatologii. Dále se Co využívá při výrobě magnetů, ale také při výrobě barev, laků, keramiky, smaltů, skla, katalyzátorů, nebo při pokovování (Holleman a kol., 2007).

Organicky je Co vázán na vitamín B12 (Pitter, 1999). Kobalt je rizikový a svojí přítomností v ovzduší může zapříčinit plicní onemocnění živočichů. Perorální požití může způsobit anorexii, různé žaludeční neurózy nebo kožní onemocnění, může ale také zapříčinit zvětšení štítné žlázy (Rossoff, 2002).

6.6 Měď (Cu)

Měď se vyskytuje přirozeně v zemské kůře, především pak v měděných rudách jako jsou chalkopyrit, kuprit a malachit. V půdě se nachází Cu v nejvyšších koncentracích jen několik centimetrů pod jejím povrchem. Měď bývá nejvíce vyluhována v půdách kyselých a písčitých. Také kvůli lesním požárům, rozkladu vegetace a sopečné činnosti se Cu objevuje v přírodě (Greenwood a kol., 1993). Velký vliv na výskyt Cu v životním prostředí má antropogenní činnost. Mezi hlavní zdroje Cu patří především těžba rud, při níž dochází k úniku měďnatých solí odpadní vodou do podzemních vod, nebo dochází k vyluhování Cu ze samotné horniny. Dalším zdrojem Cu je úprava rud, při té mohou být uvolňovány mikroskopické částičky, které mohou dále pronikat do ovzduší nebo se dostávat do povrchových a podzemních vod. Dále může Cu do životního prostředí vstupovat z odpadních vod nebo z popelu, který vzniká ve spalovnách fosilních paliv a odpadů (Bencko a kol., 1995).

Měď je zároveň důležitou součástí lidského těla, tvoří nedílnou součást struktury kostí a podílí se na správné funkci nervového soustavy. Pomáhá při vstřebávání Fe a vitamínu C do hemoglobinu a zabraňuje tak chudokrevnosti (Grofová, 2007). Měď se hojně vyskytuje v některých potravinách. Obsah Cu v jednotlivých potravinách je ale různý, nejvyšších hodnot Cu na 100 g dosahovala např. vepřová játra (Kalač a kol., 2010).

6.7 Nikl (Ni)

Nikl je velice odolný prvek a přirozeně se nachází ve vodě, půdě i v ovzduší. V čisté formě se vyskytuje především ve vyvřelých horninách a ve spojení s Fe tvoří zemské jádro. Zároveň se Ni nachází přirozeně i v živých organismech. Ze slitiny Ni a Fe vzniká niklová ocel, která se vyznačuje extrémní tvrdostí a odolností proti korozi. Nikl je využíván v průmyslu především při výrobě nerezových výrobků určených pro využití v potravinářství. Dále má Ni své zastoupení ve šperkařství, mincovnictví nebo při výrobě různých strojních součástí (Sharma a kol., 2013).

Uskladňování potravin v nerezových obalech může zapříčinit, že právě tyto potraviny budou obsahovat Ni ve vyšších koncentracích. Nikl může na organismus působit i toxicky, jeho zvýšenou konzumací může docházet ke změnám srsti zvířat nebo k zažívacím potížím. Naopak při nedostatečném příjmu niklu může docházet ke zpomalení růstu živočichů (Velíšek, 2009).

6.8 Olovo (Pb)

Přírozně se Pb vyskytuje v minerálech jako např. galenit (PbS), cerusit (PbCO₃) a anglesit (PbSO₄). Galenit je nejběžnější rudou Pb a je s ním často spojen i výskyt Zn, Cu, Fe a dalších kovů v menších koncentracích. Výskyt Pb je znám v půdě, ve vodě i v ovzduší. Samotné olovo se využívá jako materiál pro výrobu baterií, barviv, slitin, kabelů a střeliva (Bencko a kol., 1995). Lidská činnost ovlivňuje ve velké míře obsah Pb v životním prostředí, zdrojem mohou být výfukové plyny motorových vozidel, které se z ovzduší přenáší na vegetaci nebo na komunikaci a její okolí. Kvůli této kontaminaci může následně dojít splachem dešťových vod i ke kontaminaci povrchových i podzemních vod (Pitter, 2009).

Voda může být kontaminována Pb i kvůli korozi vodovodního potrubí, které bylo v minulosti vyráběno z olověných součástí. Stejně jako u ostatních rizikových kovů a metaloidů může docházet ke kontaminaci odpadních vod při samotném zpracování olova v průmyslu (Pitter, 2009). Soli Pb bývají málo rozpustné a díky této vlastnosti bývá Pb nejčastěji vázáno na jílovité půdy nebo na půdy s vysokým obsahem humusu. V půdě se Pb vyskytuje nejčastěji půl centimetru pod povrchem a s hloubkou půdy jeho koncentrace klesá (Richter, 2004). Nejvyšší koncentrace Pb u rostlin byly zaznamenány na povrchu kořenů rostlin, samotný proces vniku Pb do rostlinných pletiv ale není dosud objasněn (Peralta-Videa a kol., 2009).

Olovo je známé svou jedovatostí, k otravám olovem dochází při jeho zpracování, ale také při samotné těžbě. Při kontaminaci organismu olovem může docházet k poškození nervového systému, působí na cévy a krev. K akutním otravám olovem dochází zřídka, častější jsou otravy chronické (Horák a kol., 2004).

6.9 Zinek (Zn)

Přírozně se Zn vyskytuje v čisté formě, ale je také součástí rud, především ve smithsonitu (ZnCO₃), sfaleritu (ZnS) a zinkitu (ZnO; (Zn, Mn)O). Při zpracování zinkových rud dochází k uvolňování Zn společně s As, Cd, Pb a dalšími kovy do ovzduší a obecně do prostředí. V blízkosti závodů zpracovávajících zinkové rudy dochází i ke kontaminaci půd Zn a dalšími kovy (Bencko a kol., 1995).

Nejčastěji se Zn využívá k výrobě nerezových slitin (např. mosazi) a používá se při galvanizaci oceli nebo při výrobě Fe. Bývají jím pozinkovány železné plechy a dráty jako ochrana proti korozi. Zinek se dále využívá při výrobě barev, pneumatik,

ale bývá také součástí pesticidů. Své důležité zastoupení má Zn i ve farmacii (Bencko a kol., 1995).

Zinek je nedílnou součástí všech půd, rostlin a v různých koncentracích se nachází i v živých organismech. I lidské tělo obsahuje Zn, je totiž součástí bílkovin. Zinek má vliv na správné fungování imunitního systému, tvorbu nových buněk v těle a působí i při buněčné diferenciaci a syntéze DNA a RNA. Při nesprávné koncentraci Zn v těle může docházet k různým onemocněním, a to metabolického, chronického nebo imunitního původu (Ibs a kol., 2003).

7 Sorpce rizikových prvků na pyrolyzovaný kal

Sorpční schopnost půdy představuje možnost poutat ionty nebo molekuly sloučenin z půdního roztoku do pevné fáze půdy. Existuje 5 druhů sorpcí: mechanická, fyzikální, chemická, fyzikálně-chemická a biologická (Richter, 2004).

Sorpce je možné rozdělit na dva procesy: *adsorpce* (molekuly sloučenin se připojují k dvojrozměrnému povrchu), *absorpce* (molekuly pronikají do trojrozměrné matrice (Ehlers & Loibner, 2006).

Pyrolyzovaný kal díky vysokému obsahu minerálních látek vykazuje slibné výsledky při sorpci rizikových kovů/metaloidů (Zhang a kol., 2013). Ve studiích autorů Wang a kol. (2015) a Xu a kol. (2014) bylo za pomoci pyrolyzovaného kalu odstraněno až 90 % rizikových kovů/metaloidů. Pro odstraňování rizikových kovů/metaloidů pomocí pyrolyzovaného kalu mohou být využívány 4 různé mechanismy:

- a) srážení – ke srážení tzv. sekundárních minerálních fází rizikových kovů/metaloidů dochází díky uvolnění aniontů z primárních minerálů,
- b) kationtová výměna – vzniká mezi kovovými ionty a minerálními ionty obsaženými v pyrolyzovaném kalu (např. K^+ , Na^+ , Ca^{2+}),
- c) elektrostatická přitažlivost – vzniká mezi kationtovými (nebo aniontovými) kovy/metaloidy a záporně (nebo kladně) nabitými povrchy minerálních fází,
- d) povrchová komplexace kovů/metaloidů – rizikové kovy/metaloidy se spojí s minerálními oxidy pyrolyzovaného kalu (Xu a kol., 2017).

Během sorpce pomocí pyrolyzovaného kalu může docházet ke srážení fází různých rizikových kovů/metaloidů, a to především kvůli vysokému obsahu minerálních látek v pyrolyzovaném kalu. Například uhličitany a fosforečnany olovnaté patří k nejčastějším sraženinám při sorpci Pb (Yin a kol., 2016). Uhličitanové a fosfátové sraženiny se objevují i při sorpci Cd (Trakal a kol., 2016), Cu (Arán a kol., 2016) a Zn (Wagner a kol., 2015).

8 Metodika

Čistírenské kaly použité pro tuto práci byly odebrány pracovníky FŽP KGEV v rámci projektu NAZV QK21020022. Jednalo se o pět vybraných vzorků kalů z různých čistíren odpadních vod v ČR. V rámci zachování mlčenlivosti jsou pro jednotlivé vzorky uvedeny pouze jejich číselné kódy. Kaly byly usušeny a následně pyrolyzovány při teplotách v rozmezí 600–650 °C v inertní atmosféře dusíku s použitím nuceného odvodu primárních pyrolyzních produktů (kondenzát a plyn). Doba pyrolýzy byla stanovena do konce vývinu primárních pyrolyzních produktů (Moško a kol., 2021). Proběhla základní analýza pyrolyzátu včetně stanovení specifického povrchu fyzisorpcí dusíku za kryogenních podmínek (77,35 K) s vyhodnocením dle Brunauer-Emmett-Teller (BET) postupu. Pyrolýza a základní rozbor pyrolyzovaných kalů byly provedeny na pracovišti Ústavu chemických procesů AV ČR, v.v.i., v rámci projektové spolupráce. Celkové prvkové složení jednotlivých pyrolyzovaných kalů bylo stanoveno metodami ICP-OES nebo ICP-MS po mikrovlnném rozkladu materiálu v silných kyselinách (9 ml HNO₃ + 3 ml HCl + 2 ml HF) podle EPA 3051A v laboratořích FŽP KGEV. Analýza SEM-EDX probíhala na Geologickém ústavu AV ČR, v.v.i.

Kapitoly 0 až 0 popisují vlastní experimenty a práci diplomantky. Pyrolyzovaný čistírenský kal byl před dalším testováním a experimenty proset přes síto o velikosti ok 250 μm.

8.1 Seznam použitých přístrojů a chemikálií

- Kyselina dusičná HNO₃ (0,001; 0,01; 0,1 M)
- Hydroxid sodný NaOH (0,001; 0,01; 0,1 M)
- Chlorid barnatý BaCl₂ (0,1 M)
- Chlorid vápenatý CaCl₂ (0,01 M)
- Chlorid draselný KCl (1 M)
- Heptahydrát arseničnanu sodného dvojsytného HAsNa₂O₄·7H₂O (0,0001 M)
- Hexahydroxoantimoničnan draselný K[Sb(OH)₆] (0,0001 M)
- Dihydrát dichromanu sodného Cr₂Na₂O₇·2H₂O (0,0001 M)
- Dusičnan kademnatý Cd(NO₃)₂·4H₂O (0,0001 M)
- Hexahydrát dusičnanu kobaltnatého CoN₂O₆·6H₂O (0,0001 M)
- Dusičnan měďnatý trihydrát Cu(NO₃)₂·3H₂O (0,0001 M)

- Hexahydrát dusičnanu nikelnatého $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,0001 M)
- Dusičnan olovnatý $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (0,0001 M)
- Dusičnan zinečnatý $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,0001 M)
- Demineralizovaná voda, IWA 120 iol, WATEK
- Pufrační roztoky pro kalibraci pH elektrody (pH 4,01; 7,00; 10,01)
- PE zkumavky
- PE lahve 250 ml
- Skleněné odměrné baňky 500 ml
- Skleněné kádinky 600 ml
- Stříkačky
- Stříkačkové filtry z acetátu celulózy (velikost pórů 0,45 μm)
- Membránové filtry z acetátu celulózy (velikost pórů 0,45 μm)
- Vakuová filtrační aparatura
- Pipety, Eppendorf
- Magnetické míchačka a míchadlo
- Digitální analytické váhy, Mettler Toledo
- SA7 vortex mixér, Stuart
- Třepačka, GFL 3006
- pH metr 3310, WTW
- Kombinovaná pH elektroda SenTix® 41, WTW
- ICP-OES 730 series (Agilent Technologies) (optická emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem)
- SEM/EDX: skenovací elektronový mikroskop TESCAN VEGA3XMU (TESCAN Brno, s.r.o.) s energiově disperzním spektrometrem Bruker QUANTAX200
- Centrifugační zkumavky 15 ml, VWR
- Centrifuga UNIVERSAL 320 Hettich Zentrifugen

8.2 Stanovení pH

a) Stanovení pH deionizovanou vodou

Do uzavíratelných zkumavek o objemu 15 ml byly naváženy 2 ml pyrolyzovaného čistírenského kalu, následně bylo k materiálu přilito pomocí pipety 10 ml deionizované vody (ČSN EN 15933). Suspenze byla 60 minut promíchávána

na třepačce a následně ponechána 60 minut odstát. Ihned po odstátí byla pomocí zkalibrovaného pH metru změřena hodnota pH (Obrázek 4), která byla zaznamenána.



Obrázek 4: Měření pH suspenze pyrolyzovaného čistírenského kalu s deionizovanou vodou (foto: Kunteová, 2021).

b) Stanovení pH roztokem KCl

Roztok KCl o koncentraci 1M byl připraven rozpuštěním 37,28 g KCl v deionizované vodě v odměrné baňce o objemu 500 ml. V uzavíratelných zkumavkách o objemu 15 ml byla vytvořena suspenze z 2 ml pyrolyzovaného čistírenského kalu a 10 ml 1M KCl. Suspenze byla 60 minut promíchávána na třepačce a následně ponechána 60 minut odstát. Následovalo měření a zaznamenávání pH hodnot. Měření probíhalo pomocí zkalibrovaného pH metru (ČSN EN 15933).

c) Stanovení pH roztokem CaCl₂

Odvážením 0,55 g CaCl₂ a následným promísením s deionizovanou vodou v odměrné baňce o objemu 500 ml vznikl roztok CaCl₂ o koncentraci 0,01M. Do uzavíratelných zkumavek o objemu 15 ml byly naváženy 2 ml pyrolyzovaného čistírenského kalu, k naváženému materiálu bylo přilito 10 ml roztoku CaCl₂ o koncentraci 0,01 M. Suspenze pyrolyzovaného čistírenského kalu s roztokem CaCl₂ byla promíchávána 60 minut na třepačce a následně ponechána 60 minut odstát. Po odstátí bylo změřeno a zaznamenáno pH suspenze (ČSN EN 15933).

8.3 Stanovení kationtové výměnné kapacity

Roztok BaCl₂ o koncentraci 0,1 M byl připraven odvážením 12,21 g BaCl₂ a následným smícháním s deionizovanou vodou v odměrné baňce o objemu 500 ml.

Do 50 ml zkumavky bylo naváženo 0,5 g pyrolyzovaného čistírenského kalu, k materiálu bylo následně pomocí pipety přidáno 30 ml roztoku BaCl₂ o koncentraci 0,1 M. Vzniklá suspenze byla promíchávána na třepačce 120 minut (Obrázek 5). Zkumavky se vzorkem byly po promíchání na třepačce vloženy do centrifugy pro odstředění, roztok byl dekantován a zfiltrován (filtr s velikostí pórů 0,45 μm), čímž byly vzorky připraveny ke stanovení koncentrace kationtů (Carter & Gregorich, 2007).



Obrázek 5: Promíchávání pyrolyzovaného čistírenského kalu s BaCl₂ o koncentraci 0,1 M (foto: Kunteová, 2021).

Stanovení koncentrace kationtů proběhlo pomocí ICP-OES.

Výsledné koncentrace kationtů v mg/kg byly přepočteny na meq/100g materiálu podle následujících vztahů (Carter & Gregorich, 2007):

$$c_i \text{ (mg /kg materiálu)} = [(A \text{ (mg/l)} - D \text{ (mg/l)}) * B \text{ (ml)} / C \text{ (g)}]$$

kde **A** je mg kationtu na litr ve vzorku

D je mg kationtu na litr ve slepém pokusu

B je celkový objem filtrátu v ml

C je hmotnost navážky materiálu v g

$$m_i \text{ (meq/100 g)} = (c_i \text{ (mg/kg)} / Z_i \text{ (mg/meq)}) * 0,1$$

Z_i je hmotnost jednoho miliekvivalentu kationtu (Tabulka 1)

Tabulka 1: Hmotnosti miliekvivalentů sledovaných kationtů.

kationt	Z_i (mg/meq)
Ca ²⁺	20,0
Mg ²⁺	12,2
Na ⁺	23,0
K ⁺	39,1
Fe ³⁺	18,6
Mn ²⁺	27,5
Al ³⁺	8,99

Výsledné hodnoty KVK všech materiálů byly vypočítány jako součet hodnot jednotlivých kationtů uvolněných v daném vzorku.

8.4 Analýza SEM-EDX

Pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) v kombinaci s energiově disperzním spektrometrem (EDX) probíhala analýza pevné fáze jednotlivých materiálů. Tato metoda analýzy umožňuje studovat topografii, morfologii, mikrostrukturu a chemické složení jednotlivých materiálů díky interakci elektronového paprsku a materiálu (Zhou a kol., 2007). Vysušený vzorek byl před analýzou umístěn na vodivou lepicí pásku přichycenou na speciálním držáku na vzorky pro SEM. Každý vzorek byl pokoven vodivou vrstvou uhlíku pro odvádění náboje vznikajícího během skenování. Touto metodou byly analyzovány v rámci této práce vstupní vzorky pyrolyzovaných kalů pro zhodnocení jejich povrchových vlastností a převládajících fází.

8.5 Sorpční kinetika

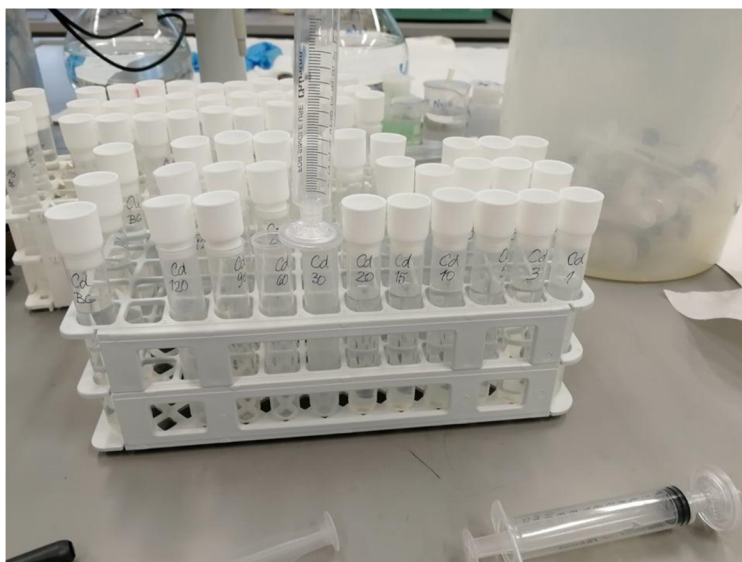
U všech pěti pyrolyzovaných kalů byly provedeny kinetické sorpční experimenty pro As, Sb, Cr, Cd, Co, Cu, Ni, Pb a Zn. Účinnost sorpce v čase byla sledována pro každý rizikový prvek zvlášť. Do odměrných baněk o objemu 500 ml byly připraveny roztoky kovů/metaloidů o koncentraci 0,0001 M. Konkrétně se

jednalo o navážku 0,015 g $\text{HAsNa}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,013 g $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, 0,007 g $\text{Cr}_2\text{Na}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,015 g $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0,014 g $\text{CoN}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,012 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0,014 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,016 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 0,014 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, navážka byla následně kvantitativně přemístěna do odměrné baňky a obsah baňky byl doplněn deionizovanou vodou po rysku. Obsah baňky byl protřepáním rozmíchán tak, aby došlo k rozpuštění celé navážky. Následně bylo naváženo 0,490 g pyrolyzovaného čistírenského kalu ($<250 \mu\text{m}$).

Na magnetickou míchačku (Obrázek 6) byla umístěna kádinka o objemu 600 ml, do ní byl přelit roztok daného kovu/metaloidu, vloženo magnetické míchadlo a sonda pH metru. Míchání probíhalo při nastavené rychlosti 750 rpm (otáčky za minutu). Následně bylo odebráno 10 ml roztoku, který sloužil jako pozadřová koncentrace. Do kádinky byl za stálého míchání přisypán pyrolyzovaný čistírenský kal (poměr kapalné/pevné fázi byl 1 g/l) a zároveň byly spuštěny stopky (pro předem stanovené časové intervaly odběru). Odběry probíhaly pomocí pipety se špičkou o objemu 10 ml, tento odběr byl následně pomocí stříkačky o objemu 10 ml s filtrem $0,45 \mu\text{m}$ přefiltrován do zkumavky o objemu 10 ml (Obrázek 7). Samotné odběry vzorků byly prováděny v časech 1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90 a 120 min (Hudcová a kol., 2017).



Obrázek 6: Experimentální uspořádání pro stanovení sorpční kinetiky (foto: Kunteová, 2021).



Obrázek 7: Filtrace vzorků sorpční kinetiky (foto: Kunteová, 2021).

Experiment probíhal ve třech variantách:

1. bez úpravy pH – během experimentu nebylo uměle upravováno pH, ale hodnoty pH při jednotlivých odběrech změřeny a zapisovány,
2. při pH = 5 – po celou dobu experimentu bylo upravováno pH pomocí roztoků HNO₃/NaOH tak, aby byla udržována hodnota pH = 5,
3. při pH = 7 – po celou dobu experimentu bylo upravováno pH pomocí roztoků HNO₃/NaOH tak, aby byla udržována hodnota pH = 7.

Roztoky z jednotlivých odběrů byly analyzovány pomocí metod ICP-OES.

9 Výsledky

9.1 Charakterizace použitých materiálů

Všechny pyrolyzované čistírenské kaly vybrané do této diplomové práce obsahovaly v určité míře i rizikové kovy/metaloidy, jejichž sorpce byla následně zkoumána (Tabulka 2). Pyrolyzované čistírenské kaly obecně obsahovaly vysoké koncentrace Cu (190-1776 mg/kg) a Zn (1428-2155 mg/kg). Nejnižší koncentrace vykazovaly prvky As (6,51-12,5 mg/kg), Sb (2,24-8,70 mg/kg) a Cd (1,58-3,19 mg/kg). Materiál PK03 vykazoval oproti ostatním materiálům velmi vysoké koncentrace Cu a Ni, kdy se tento materiál řádově lišil o stovky mg/kg. Vysoké koncentrace Zn byly však pozorovány v případě všech studovaných materiálů.

Tabulka 2: Celkové chemické složení jednotlivých pyrolyzovaných kalů.

		Materiál				
		PK01	PK02	PK03	PK04	PK05
Kov/metaloid (mg/kg)	As	6,51	7,58	8,65	12,5	10,7
	Sb	2,24	4,02	3,09	4,91	8,70
	Cr	15,5	39,4	25,1	47,2	27,2
	Cd	1,66	1,58	3,19	3,06	2,03
	Co	12,9	7,42	18,1	19,8	10,4
	Cu	332	190	1776	410	268
	Ni	49,6	46,8	692	116	53,8
	Pb	27,9	22,3	20,1	28,8	36,2
	Zn	1428	2155	1717	1732	1593

Vyhláška č. 273/2021 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady, udává mezní hodnoty koncentrací vybraných rizikových prvků (Tabulka 3) v kalech pro jejich použití na zemědělské půdě (ukazatele pro hodnocení kalů). Limity pro další prvky (např. Co, Sb) nejsou v aktuální legislativě stanoveny, a proto nejsou v tabulce Tabulka 3 uvedeny. Zároveň je nutné zmínit, že není stanoven limit pro celkový obsah prvků v kalech určených pro jiné aplikace či aplikaci na jinou než zemědělskou půdu. Materiály PK01, PK02 a PK05 splňují limitní hodnoty pro koncentraci rizikových prvků. Materiál PK03 přesahoval limitní hodnoty v případě Cu (1776 mg/kg, zatímco vyhláška povoluje limitní hodnotu koncentrace 500 mg Cu/kg) a Ni (692 mg/kg, podle vyhlášky je limitní hodnota koncentrace 100 mg Ni /kg).

Tabulka 3: Mezní hodnoty koncentrací vybraných rizikových prvků v kalech (Vyhláška č. 273/2021 Sb.).

	Kov/metaloid						
	As	Cr	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
Limit (mg/kg)	30	200	5	500	100	200	2500

Tabulka 4 udává, jakých hodnot dosahovaly jednotlivé pyrolyzované čistírenské kaly specifického povrchu (S_{BET}), obsahu popela (A^d) a kationtové výměnné kapacity (KVK). Nejvyšší hodnoty S_{BET} vykazoval materiál PK01 (77 m²/g), naopak nejnižších hodnot dosahoval materiál PK02 (5,6 m²/g), jeho specifický povrch byl více než 10x menší. Materiály PK02 obsahoval zároveň i nejnižší množství A^d (51,3 hm. % v sušině), kdy ostatní materiály obsahovaly podobný podíl A^d (72,5-79,7

hm. % v sušině). Nejnižších hodnot KVK dosahoval materiál PK04 (25,8 cmol/kg) a podobných hodnot KVK dosahovaly materiály PK02 (48,2 cmol/kg) a PK03 (46,1 cmol/kg).

Tabulka 4: Základní vlastnosti studovaných materiálů.

Materiál	S_{BET} (m ² /g)	A^{d} (*)	KVK (cmol/kg)
PK01	77	78,7	30,3
PK02	5,6	51,3	48,2
PK03	63	72,5	46,1
PK04	62	79,7	25,8
PK05	44	76,2	28,9

S_{BET} – Specifický povrch; A^{d} – Popel, * - hm. % v sušině; KVK – Kationtová výměnná kapacita

Nejnižších hodnot $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ (Tabulka 5) dosahoval materiál PK04 (10,7), naopak nejvyšší hodnota pH byla naměřena u materiálu PK02 (12,3). Při měření pH suspenze materiálu s roztokem KCl dosahoval rovněž nejnižší hodnoty materiál PK04 (10,0) a nejvyšší hodnoty PK02 (12,3). Nejnižší hodnotu pH při použití roztoku CaCl_2 vykazoval materiál PK04 (10,5), ostatní materiály dosahovaly hodnot pH vyšších než 11, nejvyšší hodnoty dosahoval materiál PK02 (12,3).

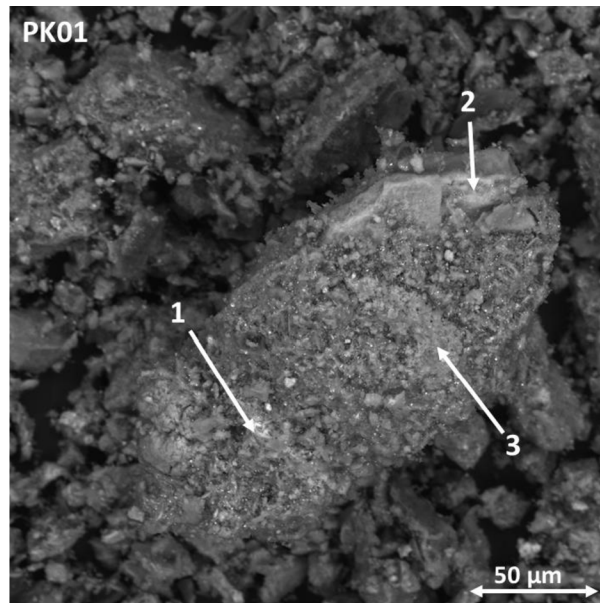
Tabulka 5: Naměřené pH hodnoty suspenzí materiálu s deionizované H_2O a s roztoky KCl, CaCl_2 .

		pH (-)		
		Deionizovaná H_2O	KCl	CaCl_2
Materiál	PK01	11,3	10,6	11,2
	PK02	12,3	12,3	12,3
	PK03	12,1	11,9	12,0
	PK04	10,7	10,0	10,5
	PK05	12,1	11,8	12,0

9.2 SEM-EDX materiálů před sorpcí

Morfologie a chemické složení materiálů byly sledovány pomocí SEM-EDX. V případě pyrolyzovaných kalů se jedná o heterogenní materiály, kdy byla v rámci měření vybrána místa s charakteristickým složením, jejichž zastoupení, spolu s dalšími vlastnostmi, může následně potenciálně ovlivnit sorpční vlastnosti jednotlivých materiálů.

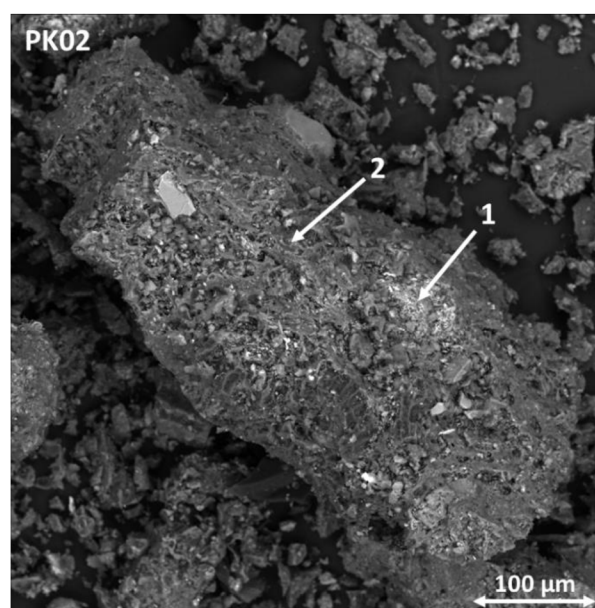
Obrázek 8 zobrazuje částici materiálu PK01. Místa s charakteristickým složením (opakující se v rámci materiálů) jsou označena čísla 1-3 (Tabulka 6). Na místě označeném číslem 1 byl převážně pozorován výskyt Ca a S. Číslo 2 zobrazuje místo s výskytem Ca, S a dále Mg. Číslo 3 pak představuje pozadí materiálu (s nejvyšším zastoupením Si). Z obrázku je patrné, že materiál se skládal z různě velikých částic. Na povrchu částice materiálu PK02 (Obrázek 9) byla vybrána dvě charakteristická místa označená číslem 1-2 (Tabulka 7). Číslo 1 označuje výskyt prvků Ca a S a číslo 2 zobrazuje pozadí materiálu. Materiál PK03 (Obrázek 10) byl rovněž charakteristický výskytem Ca a S (číslo 1) a pozadím s výskytem Fe a Si (číslo 2) (Tabulka 8). Obrázek 11 zachycuje materiál PK04, kde jsou charakteristická místa označena číslem 1-3 (Tabulka 9). Číslo 1 označuje výskyt Fe a S. Číslo 2 označuje místo se zvýšeným výskytem Si, Al a Fe. Číslo 3 pak označuje pozadí materiálu PK04. Na povrchu materiálu PK05 (Obrázek 12) jsou číslem 1-3 (Tabulka 10) označena charakteristická místa na povrchu tohoto materiálu. Číslo 1 označuje výskyt Fe a P. Číslo 2 vyobrazuje místa se zvýšeným výskytem Si, Fe, Al a Mg. Číslo 3 pak zobrazuje pozadí tohoto materiálu (s větším obsahem Fe).



Obrázek 8: Detailní snímek materiálu PK01 vytvořen pomocí SEM.

Tabulka 6: Jednotlivé koncentrace prvků (analýza EDX) na charakteristických místech materiálu PK01.

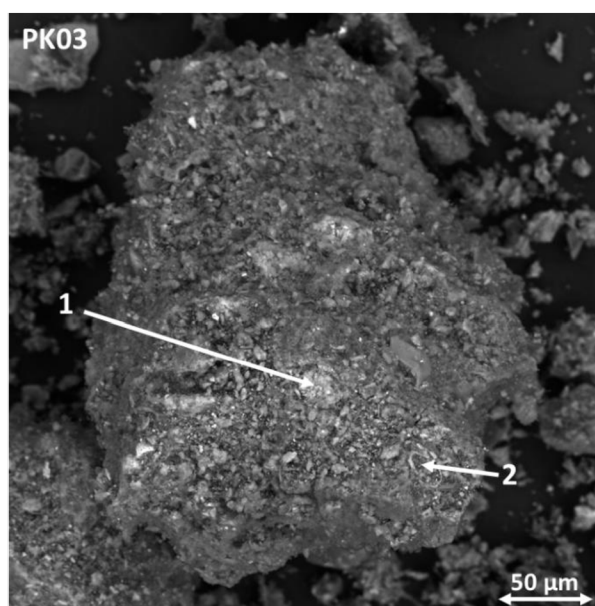
		Koncentrace prvků (%)											
		O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Celkem
Charakter. místa	1	6,05	-	-	-	0,64	0,49	12,09	1,26	-	33,74	1,93	56,2
	2	31,55	-	22,01	0,41	0,44	1,34	22,52	-	-	32,29	1,7	112,26
	3	37,9	1	1,37	7,01	15,19	5,44	0,86	-	1,46	4,97	8,71	83,92



Obrázek 9: Detailní snímek materiálu PK02 vytvořen pomocí SEM.

Tabulka 7: Jednotlivé koncentrace prvků (analýza EDX) na charakteristických místech materiálu PK02.

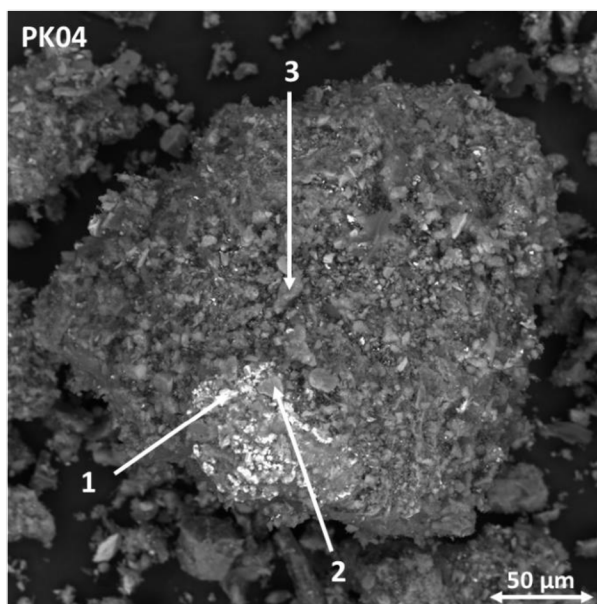
		Koncentrace prvků (%)											
		O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Celkem
Charakter. místa	1	18,53	-	7,4	0,69	0,51	1,06	11,18	1,28	-	17,43	9,45	67,53
	2	21,92	0,56	1,11	2,21	2,45	5,32	2,12	-	0,61	8,8	3,22	48,32



Obrázek 10: Detailní snímek materiálu PK03 vytvořen pomocí SEM.

Tabulka 8: Jednotlivé koncentrace prvků (analýza EDX) na charakteristických místech materiálu PK03.

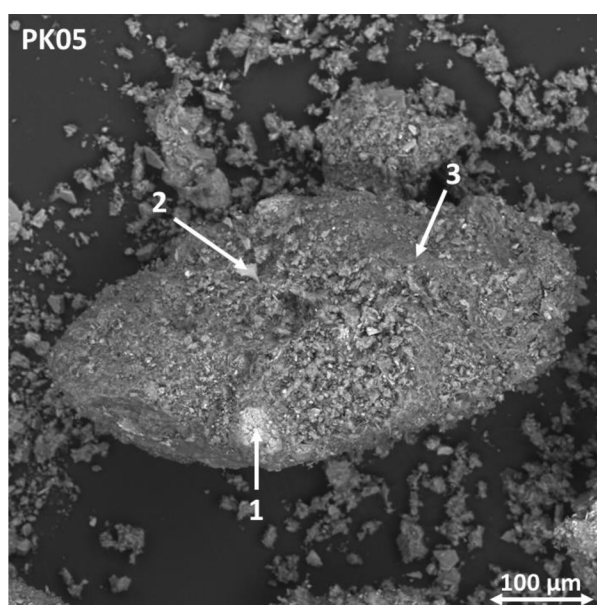
		Koncentrace prvků (%)											
		O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Celkem
Charakter. místa	1	17,84	-	-	0,44	0,7	1,22	25,09	0,63	-	35,5	1,11	82,53
	2	29,06	0,65	6,01	5,78	17,51	2,66	2,08	-	1,31	2,35	17,6	85,01



Obrázek 11: Detailní snímek materiálu PK04 vytvořen pomocí SEM.

Tabulka 9: Jednotlivé koncentrace prvků (analýza EDX) na charakteristických místech materiálu PK04.

		Koncentrace prvků (%)											
		O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Fe	Cu	Celkem
Charakter. místa	1	34,08	-	-	-	-	-	21,57	-	-	66,51	0,55	122,71
	2	59,96	1,89	-	19,62	23,96	-	2,93	2,83	0,66	15,38	-	127,23
	3	25,85	-	1,04	4,19	4,23	7,31	0,87	0,34	8,7	7,47	-	60



Obrázek 12: Detailní snímek materiálu PK05 vytvořen pomocí SEM.

Tabulka 10: Jednotlivé koncentrace prvků (analýza EDX) na charakteristických místech materiálu PK05.

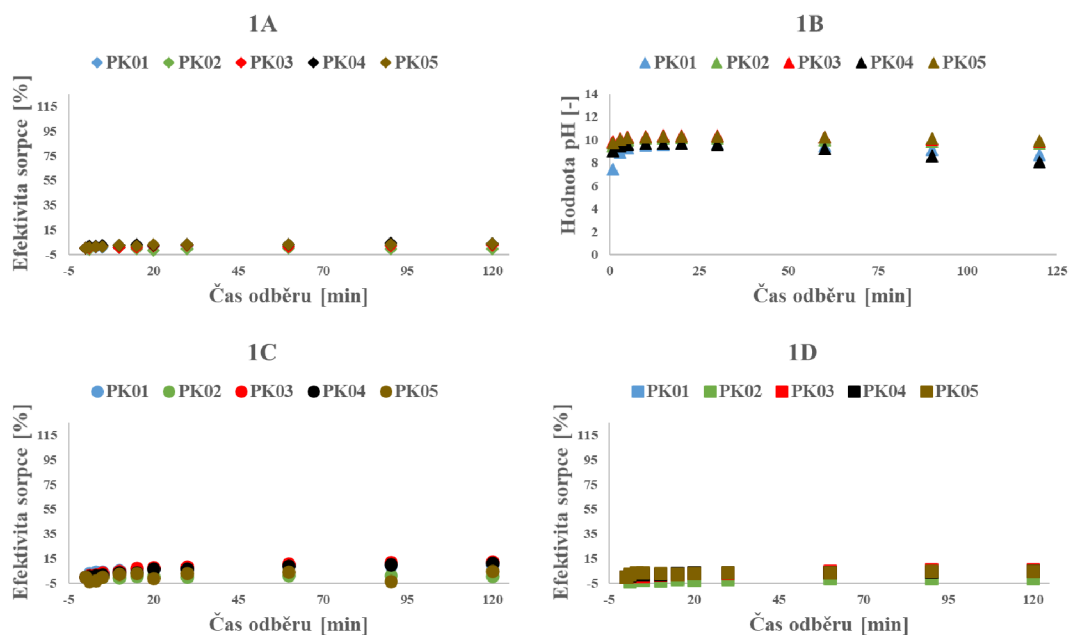
		Koncentrace prvků (%)										Celkem
		O	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Fe	
Charakter. místa	1	20,58	0,83	-	-	14,24	0,58	-	3,6	-	35,4	75,23
	2	53,62	7,51	8,52	17,06	2,16	0,31	5,13	2,44	1,46	11,12	109,33
	3	28,52	0,94	3,1	6,44	3,95	7,1	0,76	2,75	-	16,41	69,97

9.3 Kinetické experimenty

Kinetické experimenty jsou nezbytné pro zhodnocení základní sorpční efektivity materiálů a stanovení rovnovážného času, tj. doby nezbytné k ustanovení rovnováhy mezi povrchem sorpčního materiálu a kovem/metaloidem ve studovaném roztoku. V případě této studie bylo určeno, že pro všechny studované kovy/metaloidy je dostatečný čas k ustanovení rovnováhy 120 min. Jak bude však patrné z následujících grafů, rovnováha mezi některými kovy/metaloidy byla ustanovena mnohem dříve.

9.3.1 Sorpce As

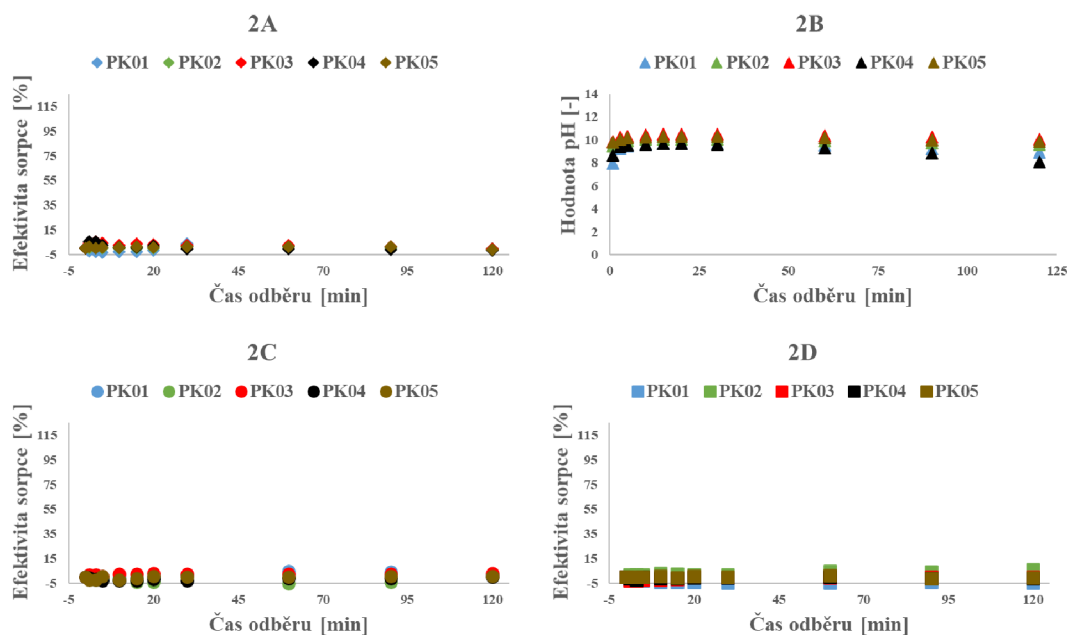
Efektivita sorpce As bez udržování pH vykazovala stálé hodnoty (Obrázek 13 – 1A), avšak nedosahovala při použití žádného z materiálů vyšších hodnot než 4 %, nejvyšších hodnot dosahoval materiál PK04. Ze sledovaných hodnot pH při tomto experimentu (Obrázek 13 – 1B) je patrné, že nejvyšší hodnoty pH vykazovaly materiály PK02, PK03 a PK05. Obecně se rovnovážné hodnoty pH pohybovaly v rozmezí 8,1–9,9. Nejnižší hodnoty pH byly pozorovány u PK04. Vyšší účinnost sorpce (až 12 %) pak vykazovaly materiály PK01, PK03 a PK04 při pH 5 (Obrázek 13 – 1C). Při udržování pH 7 (Obrázek 13 – 1D) byla efektivita opět menší, nejvyšší hodnoty dodáhl materiál PK03 (6 %). Materiál PK02 není v grafu zobrazen, jelikož nevykazoval žádné známky sorpce As.



Obrázek 13: Efektivita sorpce As bez kontroly pH (1A), hodnoty pH během experimentu bez kontroly pH (1B), efektivita sorpce As při pH 5 (1C) a při pH 7 (1D).

9.3.2 Sorpce Sb

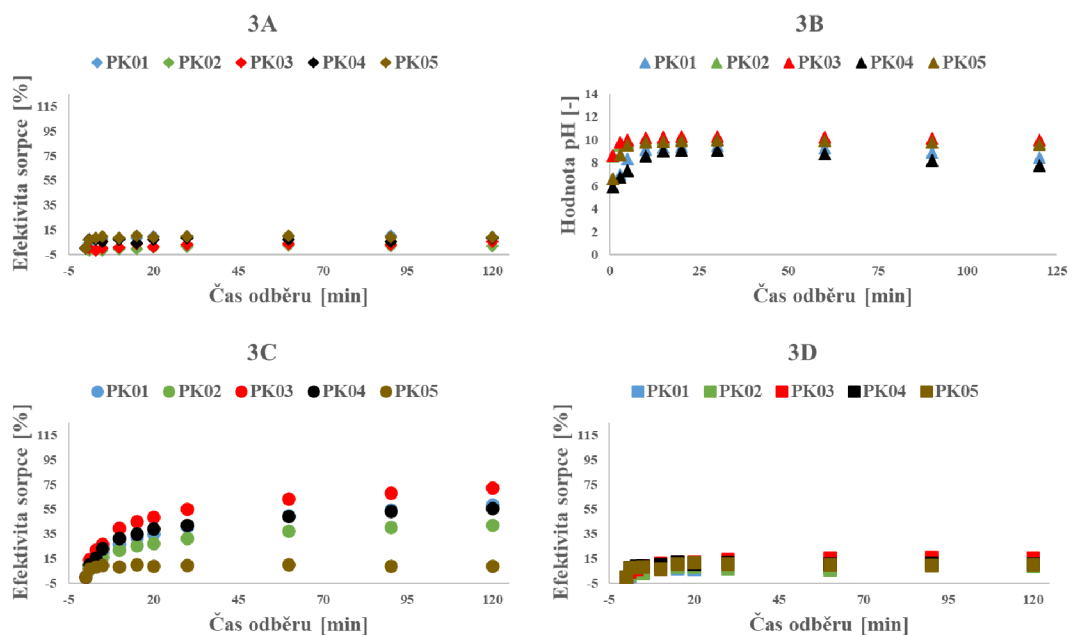
Sorpční efektivita Sb bez udržování stálé hodnoty pH (Obrázek 14 – 2A) vykazovala nejvyšších hodnot pro materiál PK04, a to v prvních 3 minutách, kdy sorpce dosahovala 5 %. Hodnoty pH, které byly naměřeny během tohoto experimentu (Obrázek 14 – 2B), ukazují, že nejvyšších hodnot pH dosahoval materiál PK03 (až pH = 10,0). Naopak nejnižších hodnot pH dosahovaly materiály PK01 a PK04. Celkově se hodnoty pH pohybovaly v rozmezí pH = 8,0–10,0. Graf efektivitu sorpce při udržování stálé hodnoty pH 5 (Obrázek 14 – 2C) ukazuje, že v 60. minutě měření byla nejvyšší hodnotu sorpce pozorována u materiálu PK01. V grafu není zobrazen materiál PK02, jelikož nevykazoval žádné znaky sorpce Sb. V grafu zobrazujícím efektivitu sorpce Sb při udržované stálé hodnoty pH 7 (Obrázek 14 – 2D) nejsou zobrazeny materiály PK01 a PK04, jelikož tyto materiály nevykazovaly žádné hodnoty sorpce Sb při této hodnotě pH. Naopak materiál PK02, který byl při pH 5 neefektivní, dosahoval hodnot sorpce až 5 %.



Obrázek 14: Efektivita sorpce Sb bez kontroly pH (2A), hodnoty pH během experimentu bez kontroly pH (2B), efektivita sorpce Sb při pH 5 (2C) a při pH 7 (2D).

9.3.3 Sorpce Cr

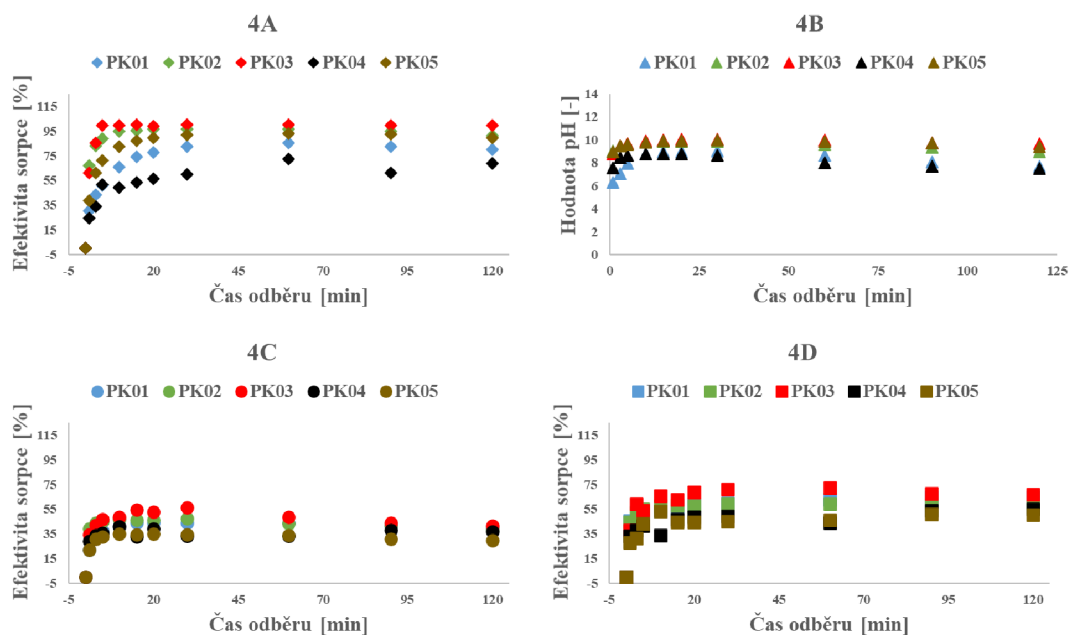
Z tohoto grafu, který zobrazuje efektivitu sorpce Cr bez udržování stálé hodnoty pH (Obrázek 15 – 3A), je patrné, že nejvyšších hodnot sorpce Cr (přes 10 %) dosahovaly materiály PK01 a PK05, naopak nejnižší hodnoty vykazoval materiál PK02 (maximálně 2 %). Hodnoty pH měřené v průběhu tohoto experimentu (Obrázek 15 – 3B) dosahovaly nejvyšších hodnot pro materiál PK03 (maximální hodnota pH = 10,0). Naopak nejnižší hodnoty pH vykazoval materiál PK04 (maximální hodnota pH = 7,8). Rozmezí měřených hodnot pH bylo 7,8–10,0. Z grafu sorpční efektivit Cr při stálé hodnotě pH 5 (Obrázek 15 – 3C) lze pozorovat, že došlo k výraznému zlepšení sorpčních vlastností materiálů v porovnání s experimenty bez úpravy pH, z nichž nejefektivnějším byl materiál PK03, který dosahoval hodnot sorpce až 72 %. Materiály PK01 a PK04 vykazovaly podobné sorpční účinnosti, kdy efektivita sorpce dosahovala až 60 %. Nejnižší hodnoty sorpce (11 %) vykazoval materiál PK05. Nejvyšší hodnoty sorpce při udržování stálé hodnoty pH 7 (Obrázek 15 – 3D) vykazoval materiál PK03, kdy efektivita sorpce dosahovala až 16 %. Naopak nejnižší hodnoty sorpce byly pozorovány u materiálu PK01 (max. 10 %).



Obrázek 15: Efektivita sorpce Cr bez kontroly pH (3A), hodnoty pH během experimentu bez kontroly pH (3B), efektivita sorpce Cr při pH 5 (3C) a při pH 7 (3D).

9.3.4 Sorpce Cd

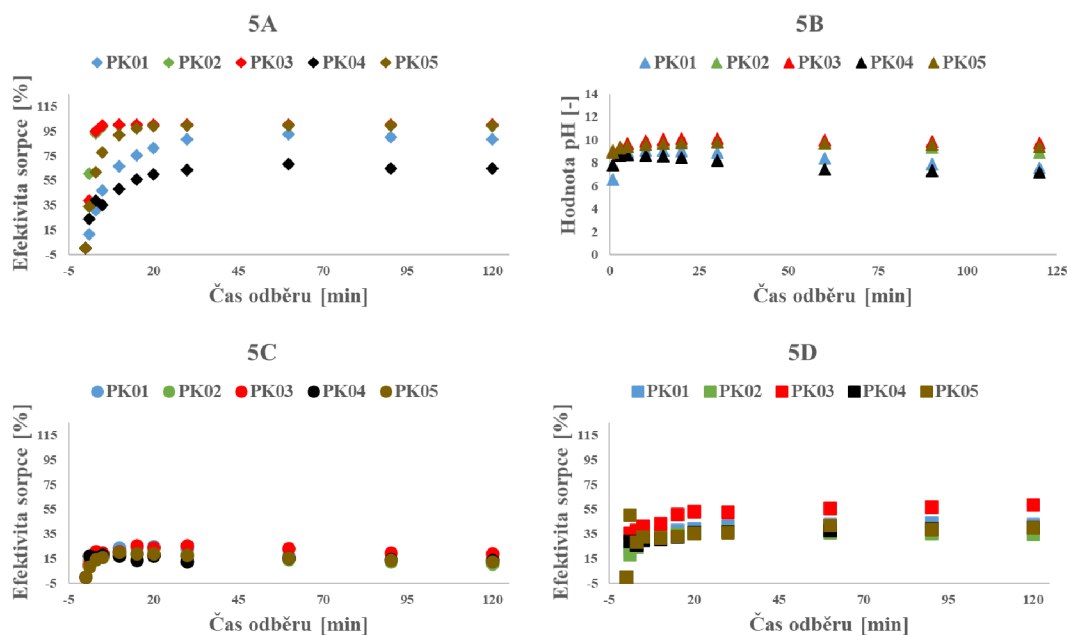
Nejlepších výsledků sorpce Cd bez udržování stálé hodnoty pH (Obrázek 16 – 4A) dosahoval materiál PK03, a to téměř 100 %. Naopak nejnižší hodnoty sorpce (72 %) vykazoval materiál PK04. Naměřené hodnoty pH při tomto experimentu (Obrázek 16 – 4B) ukázaly, že nejvyšších hodnot (až pH = 9,6) dosahoval materiál PK03. Naopak nejnižších hodnot pH dosahoval materiál PK04, ten dosahoval maximální hodnoty pH = 7,5. Rozmezí pH hodnot se pohybovalo mezi 7,5 a 9,6. Stejně jako v případě experimentů bez úpravy pH, i při udržování stálé hodnoty pH 5 dosahoval nejvyšších hodnot sorpce materiál PK03 (Obrázek 16 – 4C), a to maximální hodnoty 56 %. Naopak nejnižších hodnot sorpce Cd dosahoval materiál PK05, a to maximálně 35 %. Z grafu je patrný klesající trend sorpce během tohoto experimentu za kontrolovaného pH. Mezi 90. a 120. minutou však došlo k ustálení hodnot. Při měření efektivitu sorpce Cd při udržování stálé hodnoty pH 7 (Obrázek 16 – 4D) byla zjištěna největší sorpce Cd u materiálu PK03, kdy tento materiál vykazoval efektivitu sorpce Cd až 73 %. Nejnižších hodnot sorpce pak dosahovaly materiály PK04 a PK05.



Obrázek 16: Efektivita sorpce Cd bez kontroly pH (4A), hodnoty pH během experimentu bez kontroly pH (4B), efektivita sorpce Cd při pH 5 (4C) a při pH 7 (4D).

9.3.5 Sorpce Co

Nejvyšší efektivitu sorpce Co (až 100 %) při experimentu bez udržování stálé hodnoty pH (Obrázek 17 – 5A) vykazovaly materiály PK02 a PK03, kdy došlo ke kompletnímu odstranění Co již v prvních minutách experimentu. Delší čas k ustanovení rovnováhy (avšak stejně vysoké hodnoty efektivity sorpce) vykazoval materiál PK05. Nižších hodnot efektivity sorpce Co dosahoval materiál PK01 (92 %) a znatelně nejnižší hodnoty pak materiál PK04 (68 %). Naměřené hodnoty pH při tomto experimentu (Obrázek 17 – 5B) dosahovaly nejvyšších hodnot (pH = 9,7) u materiálu PK03. Nejnižší hodnotu (pH = 7,2) pak vykazoval materiál PK04. Maximálních hodnot pH dosahovaly všechny materiály do 30 minut měření (pH = 8,2 - 10,1), následně začaly hodnoty pH mírně klesat. Nejvyšší efektivita sorpce Co při udržování stálé hodnoty pH 5 (Obrázek 17 – 5C) dosahoval i v tomto případě materiál PK03 (26 %). Velmi podobné hodnoty efektivity sorpce Co (20 %) vykazovaly materiály PK02, PK04 a PK05. Efektivita sorpce Co při udržování stálé hodnoty pH 7 (Obrázek 17 – 5D) dosahovala nejvyšších hodnot u materiálu PK03 (až 59 %). Ostatní materiály (PK01, PK02, PK04, PK05) se pohybovaly v rozmezí maximálních hodnot efektivity sorpce 36-50 %.

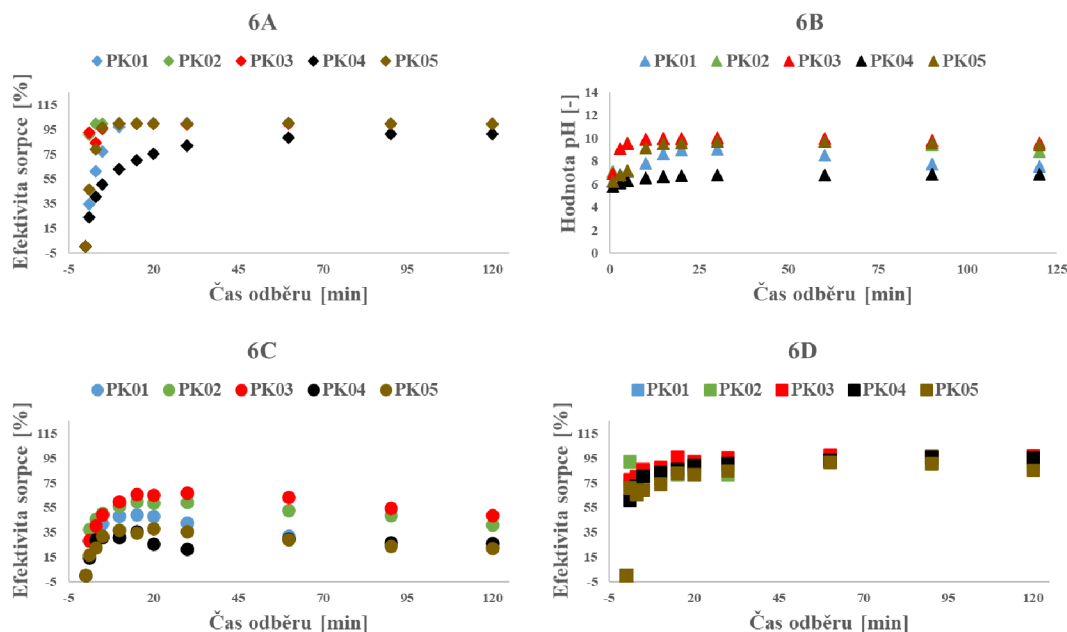


Obrázek 17: Efektivita sorpce Co bez kontroly pH (5A), hodnoty pH během experimentu bez kontroly pH (5B), efektivita sorpce Co při pH 5 (5C) a při pH 7 (5D).

9.3.6 Sorpce Cu

Efektivita sorpce Cu bez udržování stálé hodnoty pH (Obrázek 18 – 6A) dosahovala maximálních hodnot za použití materiálů PK01, PK02, PK03 a PK05, kdy všechny tyto materiály dosáhly efektivit 99 %, a to v prvních minutách měření. Nejnižší hodnoty efektivit sorpce Cu vykazoval materiál PK04 (91 %), u kterého je možné si povšimnout i pozvolného růstu sorpce Cu v čase, to znamená významně delšího času nezbytného k ustanovení rovnováhy. Hodnoty pH se pohybovaly v rozmezí 6,9–9,6. Nejvyšších hodnot pH při tomto měření (Obrázek 18 – 6B) dosahoval materiál PK03 (pH = 9,6), materiály PK02 a PK05 dosahovaly podobných hodnot pH a nejnižší hodnoty pH (pH = 6,9) vykazoval materiál PK04. Efektivita sorpce Cu při udržování stálé hodnoty pH 5 (Obrázek 18 – 6C) ukazuje, že při těchto podmínkách dosahoval nejvyšších hodnot materiál PK03 (67 %). Druhou nejvyšší efektivitu pak vykazoval materiál PK02 (60 %). Naopak nejnižší hodnoty efektivit sorpce Cu byly pozorovány u materiálů PK04 a PK05. U všech materiálů byl při této hodnotě pH patrný pokles efektivit sorpce po 40 minutách měření, kdy stejně jako v případě Cd došlo na konci časového rozmezí k ustálení hodnot. Vysoké hodnoty efektivit sorpce Cu při udržování stálé hodnoty pH 7 (Obrázek 18 – 6D) vykazovaly

všechny studované materiály. Nejvyšších hodnot (až 98 %) dosahoval materiál PK03 a nejnižších hodnot (92 %) pak dosahoval materiál PK05.

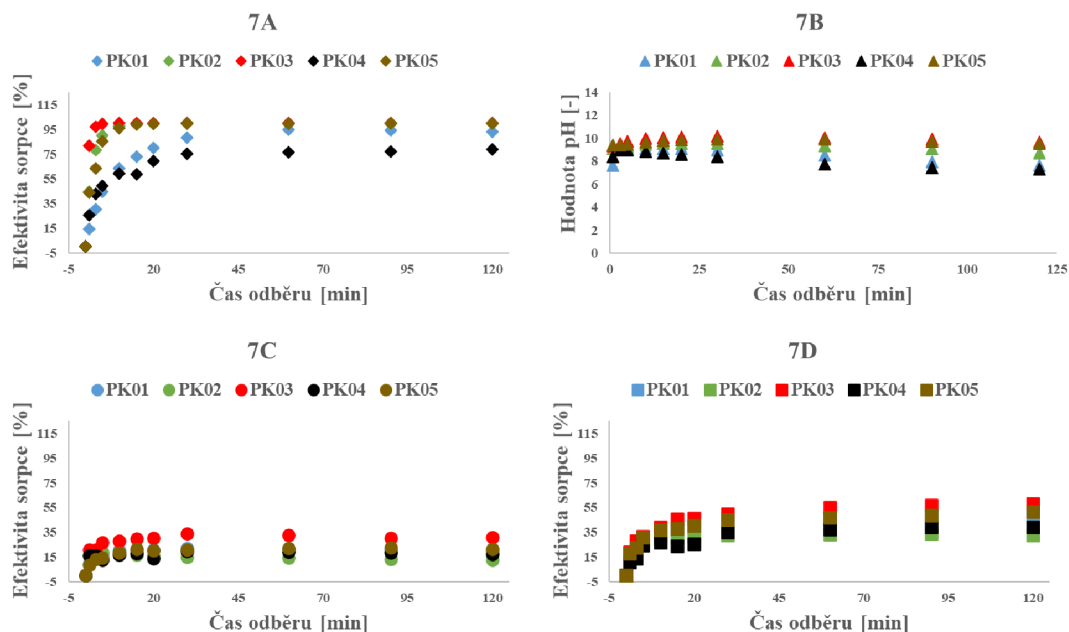


Obrázek 18: Efektivita sorpce Cu bez kontroly pH (6A), hodnoty pH během experimentu bez kontroly pH (6B), efektivita sorpce Cu při pH 5 (6C) a při pH 7 (6D).

9.3.7 Sorpce Ni

Při měření efektivitu sorpce Ni bez udržování stálé hodnoty pH (Obrázek 19 – 7A) dosahovaly materiály PK02, PK03 a PK05 maximálních hodnot (> 99 %), a to téměř ihned na začátku měření. Naopak u materiálů PK01 a PK04 lze pozorovat pozvolný růst efektivitu sorpce Ni v čase, kdy materiál PK04 vykazoval obecně nejnižší hodnoty efektivitu sorpce Ni (79 %). Nejvyšších hodnot pH během tohoto experimentu (Obrázek 19 – 7B) dosahoval materiál PK03 (pH = 9,7). Zatímco nejnižších hodnot (pH = 7,3) dosahoval materiál PK04. U všech materiálů došlo po 30 minutách k poklesu hodnot pH. Hodnota pH se ve 30. minutě pohybovala v rozmezí 8,4–10. Efektivita sorpce Ni při udržování stálé hodnoty pH 5 (Obrázek 19 – 7C) ukazuje, že nejvyšších hodnot efektivitu (až 34 %) dosahoval materiál PK03. Podobných hodnot dosahovaly materiály PK01 a PK05. Naopak nejnižší hodnoty efektivitu sorpce (19 %) vykazoval materiál PK02. Efektivita sorpce Ni při udržování stálé hodnoty pH 7 (Obrázek 19 – 7D) značí, že nejvyšších hodnot efektivitu sorpce (58 %) dosahoval materiál PK03. Všechny materiály vykazovaly rostoucí efektivitu

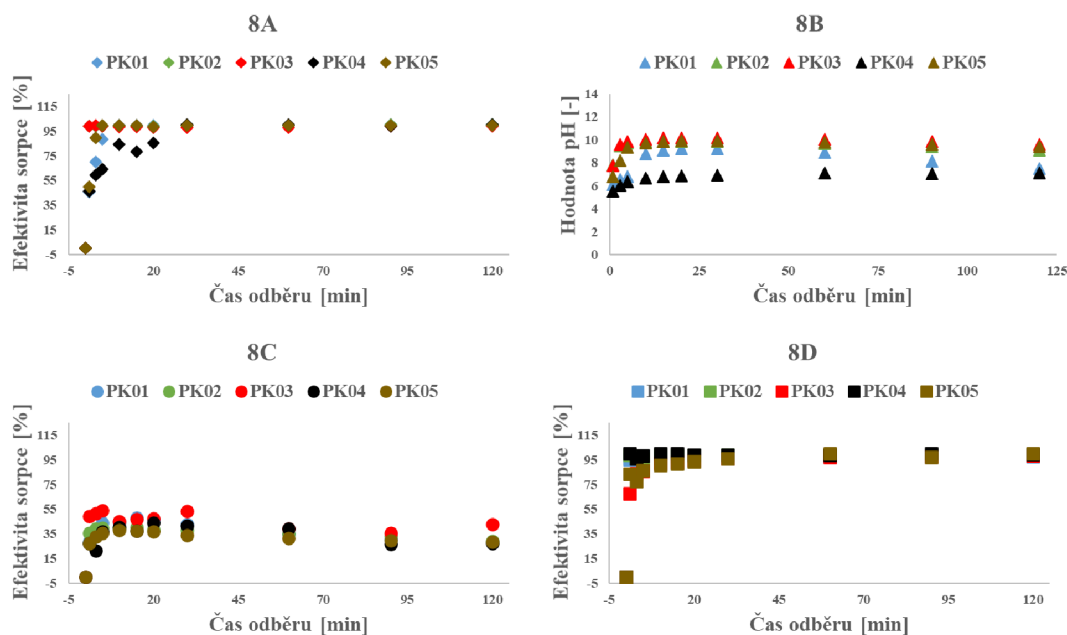
sorpce Ni v čase. Nejnižších hodnot efektivity sorpce Ni (34 %) pak dosahoval materiál PK02.



Obrázek 19: Efektivita sorpce Ni bez kontroly pH (7A), hodnoty pH během experimentu bez kontroly pH (7B), efektivita sorpce Ni při pH 5 (7C) a při pH 7 (7D).

9.3.8 Sorpce Pb

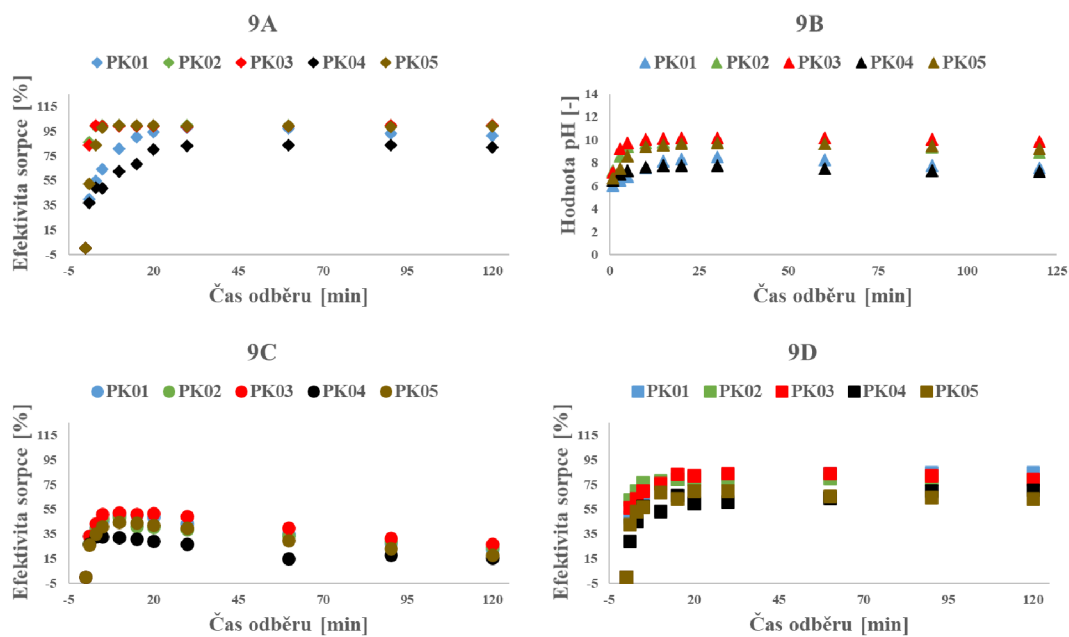
V případě sorpční efektivity Pb bez stálého udržování pH (Obrázek 20 – 8A) bylo patrné, že materiály PK02 a PK03 dosahovaly ihned po začátku měření vysokých hodnot (> 99 %). Maximální efektivity však s rostoucím časem postupně dosáhly i ostatní materiály. Hodnoty pH materiálů při tomto experimentu (Obrázek 20 – 8B) se pohybovaly v rozmezí 7,1–9,6. Nejvyšší hodnoty pH (pH = 9,6) vykazoval materiál PK03. Naopak absolutně nejnižších hodnot (pH = 7,1) dosahoval materiál PK04. Efektivita sorpce Pb při udržování stálé hodnoty pH 5 (Obrázek 20 – 8C) ukazuje, že nejvyšších hodnot efektivity sorpce Pb (až 54 %) dosahoval materiál PK03. Ostatní materiály vykazovaly hodnoty efektivity sorpce Pb mezi 27–48 %. Efektivita sorpce Pb při udržování stálé hodnoty pH 7 (Obrázek 20 – 8D) ukazuje, že všechny materiály vykazují vysokou efektivitu sorpce Pb (> 98 %). Materiály PK01, PK02 a PK04 dosahovaly vysokých hodnot (> 96 %) efektivity sorpce Pb ihned po začátku měření. Hodnoty efektivity sorpce Pb materiálů PK03 a PK05 naopak rostly pozvolně s časem.



Obrázek 20: Efektivita sorpce Pb bez kontroly pH (8A), hodnoty pH během experimentu bez kontroly pH (8B), efektivita sorpce Pb při pH 5 (8C) a při pH 7 (8D).

9.3.9 Sorpce Zn

Nejlepších výsledků při měření efektivit sorpce Zn bez udržování stálé hodnoty pH (Obrázek 21 – 9A) dosahovaly materiály PK02, PK03 a PK05. Všechny tyto materiály dosahovaly hodnot efektivit sorpce Zn vyšších než 99 %. U materiálů PK02 a PK03 lze pozorovat vysokou hodnotu efektivit ihned po započítí měření. U ostatních materiálů docházelo k pozvolnému navyšování efektivit sorpce Zn s rostoucím časem. Nejnižších hodnot efektivit (84 %) dosahoval materiál PK04. Zaznamenané hodnoty pH při tomto experimentu (Obrázek 21 – 9B) jasně ukazují, že nejvyšších hodnot (pH = 9,9) dosahoval materiál PK03. Naopak nejnižší hodnoty (pH = 7,2) vykazoval materiál PK04. Efektivita sorpce Zn při udržování stálého hodnoty pH 5 (Obrázek 21 – 9C) dosahovala nejvyšší hodnoty (až 52 %) v případě materiálu PK03. Naopak nejnižších hodnot (33 %) dosahoval materiál PK04. U všech materiálů lze pozorovat sestupný trend efektivit sorpce Zn v čase, kdy došlo k ustálení hodnot až na konci experimentu. Efektivita sorpce Zn při udržování stálé hodnoty pH 7 (Obrázek 21 – 9D) vykazovala u všech materiálů pozvolný nárůst efektivit sorpce Zn v čase. Nejvyšších hodnot (až 85 %) dosahovaly materiály PK01 a PK03, naopak nejnižších hodnot (70 %) dosahoval materiál PK05.



Obrázek 21: Efektivita sorpce Zn bez kontroly pH (9A), hodnoty pH během experimentu bez kontroly pH (9B), efektivita sorpce Zn při pH 5 (9C) a při pH 7 (9D).

10 Diskuse

10.1 Význam vlastností materiálů pro sorpci

Základní vlastnosti pyrolyzovaných kalů mohou zásadním způsobem ovlivnit následnou sorpci kontaminantů. Chen a kol. (2014) uvádí, že specifický povrch (S_{BET}) a kationtová výměnná kapacita (KVK) pyrolyzovaného čistírenského kalu jsou z hlediska zadržování znečišťujících látek důležitými faktory. Tabulka 4 v této diplomové práci udává hodnoty S_{BET} a KVK, ze kterých je patrné, že materiály jsou velmi rozdílné, což je potřeba zohlednit při následném hodnocení sorpčních efektivit. Hodnoty S_{BET} materiálů ve studii Chen a kol. (2014) byly v rozmezí 20,3–67,6 m²/g zatímco hodnoty našich materiálů byly téměř ve všech případech výrazně vyšší. V případě KVK dosahovaly některé materiály až několikasetnásobných hodnot oproti hodnotám pyrolyzovaných kalů v této diplomové práci a zároveň se hodnoty se pohybovaly ve větším rozmezí pro různé kaly. Břendová a kol. (2015) uvádí hypotézu, že nízký obsah popelovin má pravděpodobně vliv na snížení specifického povrchu, jak potvrdily výsledky uvedené v Tabulka 4. Materiál PK02 vykazoval nejnižší hodnotu A^{d} (51,3 hm. %v sušiny) a zároveň i velmi nízkou hodnotu S_{BET} (5,6 m²/g). Naopak ostatní materiály měly jak vysoký obsah A^{d} , tak i vyšší hodnotu S_{BET} . Studie Zielińska a kol. (2015) zaznamenává A^{d} a S_{BET} pyrolyzovaných čistírenských kalů, materiály této studie vykazovaly stejné vlastnosti, jako materiály PK01, PK03, PK04 a PK05 této práce tedy, že A^{d} i S_{BET} spolu souvisí.

Důležitou roli pro sorpci může hrát i přítomnost krystalických/amorfních Fe- a Mn- (oxo)hydroxidů, které mohou obecně zvyšovat počet aktivních adsorpčních míst (Fan a kol., 2019). Z výsledků SEM-EDX (kapitola 9.2) je patrné, že každý ze studovaných kalů obsahuje částice s obsahem Fe. Jejich podíl se ale mezi materiály výrazně liší. V různých studiích, které se zabývaly modifikací biocharu, u materiálů na bázi Fe docházelo k ovlivnění jeho fyzikálních (např. zlepšení struktury pórů a zvětšení specifického povrchu) a chemických (např. zavedení funkčních skupin nebo indikace aktivovaných forem kyslíku na povrchu) vlastností (Rajapaksha a kol., 2016). Příkladem pyrolyzovaného kalu s vyšším obsahem Fe je studie Yuan & Dai (2015), o pyrolyzovaném kalu s vyšším obsahem Ca pojednává článek Naamane a kol. (2022). Vliv na obsah prvků, jako jsou Fe a Ca v pyrolyzovaném kalu mají podmínky pyrolýzy, především pak její teplota (Chen a kol., 2014). Pyrolýza by zároveň měla

zajistit fixování rizikových kovů/metaloidů na uhlíkovou matici a potenciálně tak omezit jejich uvolňování (Agrafioti a kol., 2013), nicméně měnící se pH podmínky při sorpčních experimentech by mohly vést k vylouhování těchto rizikových kovů/metaloidů.

Naměřené hodnoty pH pro jednotlivé materiály odpovídají výsledkům pH pro biochary z rostlinné biomasy (Ding a kol., 2017). Podle Trakala a kol. (2016) je sorpční účinnost rizikových kovů/metaloidů závislejší na pH materiálu než na S_{BET} , tato studie zároveň tvrdí, že přítomnost Fe oxidů v původním materiálu zvýšila sorpční mechanismy a tím i celkovou sorpční účinnost materiálů. Tato práce se shoduje ve tvrzení o vlivu pH, avšak neshoduje se ve vlivu přítomnosti Fe. Důvodem je pravděpodobně odlišná forma Fe i celkový podíl Fe na povrchu pyrolyzovaného materiálu. Pro kompozity pyrolyzované biomasy se používají jako modifikace např. FeOx (Wang a kol., 2022), avšak Fe v kalech pochází z vysrážených nanočástic hydroxidů Mg/Fe, které se nacházejí na povrchu částic čistírenských kalů (Faisal a kol., 2022).

10.2 Vliv pH na sorpci kontaminantů

Po určení základních charakteristik a vlastností studovaných materiálu byly provedeny experimenty sorpční kinetiky, které popisují záchyt rizikových kovů/metaloidů As, Sb, Cr, Cd, Co, Cu, Ni, Pb a Zn za různých podmínek pH. Tyto experimenty byly prováděny na všech materiálech ve třech provedeních, a to bez udržování stálé hodnoty pH, za stálé hodnoty pH 5 a za stálé hodnoty pH 7. Experimenty bez úpravy pH byly provedeny pro simulaci pseudo-reálných podmínek, tj. aby bylo možné pozorovat přirozený nárůst pH po aplikaci pyrolyzovaných kalů, jak bylo pozorováno např. ve studii Martinsen a kol. (2014), a efekt těchto změn pH na sorpční efektivitu materiálů. Obecně se záchyt kationtů s vyšším pH zvyšuje, a to jak díky záporně nabitému povrchu materiálů, tak i vlivem dalších mechanismů (např. srážení ve formě uhličitanů či hydroxidů; Bartoš a kol. 2011). Právě stálé hodnoty pH, tj. kontrolované hodnoty pH po celou dobu experimentu, byly zvoleny pro oddělení efektu adsorpce (záchytu na povrchu vlivem funkčních skupin) a precipitace (srážení) u rizikových kovů, která může nastat při vyšších hodnotách pH (ČSN EN 14997, 2015). Vliv srážení za dané koncentrace kovů lze zcela vyloučit při pH 5 (Šyc a kol., 2016), avšak při pH 7 lze již např. u Pb a Cu pozorovat vliv srážení (Esfandiar, 2022). V případě těchto podmínek pH tedy není zcela možné odlišit

vliv adsorpce na povrchu od srážení některých rizikových kovů. Vliv srážení může mít například za efekt velmi rychlé odstranění Pb při pH 7 pozorované v případě materiálů PK01, PK02, PK04 (Obrázek 20 – 8D). Naopak u aniontů lze pozorovat opačné chování, a to klesající adsorpci s rostoucí hodnotou pH vlivem záporně nabitého povrchu při vyšších hodnotách pH (Pitter, 2009). Zde tedy kontrolované hodnoty pH sloužily ke zhodnocení zlepšení sorpčního chování vlivem změn (snížení) hodnoty pH, které, jak již bylo zmíněno, dosahují v případě přidání pyrolyzovaného biocharu vysokých hodnoty, což obecně limituje záchyt aniontů (Havelcová a kol., 2009).

S ohledem na vysoké pH a výskyt aniontových forem As, Sb a Cr nebyl bez udržování stálé hodnoty pH očekáván významný záchyt těchto prvků. Tato predikce vycházející ze studie Vithanage a kol. (2013) byla v rámci této diplomové práce potvrzena (Obrázek 13 – 1A, Obrázek 14 – 2A, Obrázek 15 – 3A), jelikož všechny studované roztoky vykazovaly vysoké hodnoty pH (až 10,5). U rizikových kovů Cu, Co, Cd bylo podle studie Esfandiar a kol. (2022) očekáváno, že za vyššího pH dojde k jejich záchytu s ohledem na jejich výskyt v kationtové formě, jelikož kationty se ve většině případů za většího pH zachytávají lépe. Vliv však může hrát i precipitace, jak bylo již zmíněno výše. Produkty srážení se pravděpodobně vyskytovaly i v případě měření efektivity sorpce Ni, Pb, Zn (o srážení těchto prvků píše i Esfandiar a kol., 2022) bez udržování stálé hodnoty pH. U materiálů PK02, PK03 a PK05 (Obrázek 19 – 7A, Obrázek 20 – 8A, Obrázek 21 – 9A) naměřeny výrazně vysoké hodnoty pH. Avšak vliv na rychlý záchyt ihned po začátku měření může mít i vysoká afinita materiálů vůči těmto prvkům. Na nižší efektivitu zachycení rizikových kovů/metaloidů u materiálů PK01 a PK04 v této práci mohla mít vliv nižší hodnota pH. Rovnovážné pH materiálu PK01 během experimentů nabývalo hodnot 7,5–8,9, a u materiálu PK04 pak hodnot 6,9–8,1. Při porovnání pozorovaných vlastností a sorpčních výsledků je patrné, že existuje jasný vztah mezi nižší efektivitou a hodnotou pH během experimentu bez úpravy pH.

Zajímavý výsledek v případě kinetických experimentů za udržování stálé hodnoty pH 5 byl sledován u Cr, a to konkrétní znatelné navýšení záchytu Cr u všech sorpčních materiálů kromě PK05 (Obrázek 15 – 3C) naopak nejvyšší záchyt Cr byl pozorován u materiálu PK03 (72 %). O tomto chování Cr při nižší hodnotě pH pojednává například studie Fei a kol. (2022), kde byla pozorována efektivita sorpce Cr za použití čistírenského kalu s nízkomolekulárními organickými kyselinami.

V případě dalších prvků v aniontových formách (As, Sb) bylo pozorováno mírné navýšení záchytu As při použití materiálů PK01, PK03 a PK04 (Obrázek 13 – 1C). Absolutní hodnoty záchytu As však byly velmi nízké, kdy neúčinnější materiál dosahoval k 12% efektivitě sorpce. Zásadní odlišnost mezi As, Sb a Cr je také v tom, že Cr se řadí mezi kovy, zatímco As a Sb jsou metaloidy. U kovů Cd (Obrázek 16 – 4C), Co (Obrázek 17 – 5C) a Cu (Obrázek 18 – 6C) bylo po snížení pH na hodnotu 5 očekáváno omezení záchytu na povrchu sorpčních materiálů, avšak efektivita sorpce byla poměrně vysoká. Studie Chen a kol. (2014) pojednává o adsorpci Cd pomocí komunálních čistírenských kalů, která dosahovala nejlepších hodnot při pH = 8. Ve všech třech případech (Cd, Co, Cu) dosahoval nejvyšších hodnot záchytu rizikových kovů při udržování stálé hodnoty pH 5 materiál PK03, avšak nejméně byl zachycen rizikový kov Co. Při měření efektivitě sorpce Ni (Obrázek 19 – 7B), Pb (Obrázek 20 – 8B) a Zn (Obrázek 21 – 9B) a udržování stálé hodnoty pH 5 byla u Ni pozorována u všech materiálů po uplynutí 60. minuty stagnace záchytu, nejvyšších hodnot záchytu Ni opět dosahoval materiál PK03.

Při kontrolovaném pH 7 byla opětovně pozorována velmi nízká efektivita aniontových forem, což dále potvrdilo tvrzení Vithanage a kol. (2017), že sorpční efektivita aniontů se snižuje se zvyšujícím se pH. Naopak ve srovnání s experimentem bez úpravy pH, kdy pH dosahovalo mnohem vyšších hodnot, nebylo pozorováno téměř žádné zlepšení sorpční efektivitě, a to v případě všech aniontových forem As, Sb, Cr. Náznak zvýšení efektivitě sorpce byl patrný pouze u Cr (Obrázek 15 – 3D), kde byl neúčinnější materiál PK03. Elaigwu a kol. (2014) uvádí, že adsorpce kovů jako Cd a Pb, by se měla se zvyšujícím pH zvyšovat. Toto tvrzení bylo po srovnání výsledků při pH 5 a 7 v rámci této diplomové práce potvrzeno (Obrázek 16 – 4D, Obrázek 20 – 8D). V případě Cd vykazoval nejvyšší hodnoty efektivitě sorpce materiál PK03 (73 %) a v případě Pb vykazovaly všechny materiály velmi vysoké hodnoty efektivitě sorpce. Nejvyšší efektivitě sorpce dosáhl materiál PK04, a to až 100 %. Zde je nutné zmínit, že lze předpokládat, že za této hodnoty pH je již velmi pravděpodobné vysrážení Pb, jak uvádí i Tlustoš a kol. (2007). K navýšení efektivitě sorpce se zvyšujícím se pH došlo i u prvků Co (Obrázek 17 – 5D) a Cu (Obrázek 18 – 6D), zde docházelo k nevyšší efektivitě sorpce za použití materiálu PK03, naopak nejnižší hodnoty efektivitě sorpce vykazovaly materiály PK02 a PK05. Také Ni (Obrázek 19 – 7D) a Zn (Obrázek 21 – 9D) vykazovaly po navýšení pH na hodnotu 7 vyšší účinek

efektivitu sorpce. Materiál PK03 vykazoval nejvyšší hodnoty jak při měření efektivity sorpce Ni, tak Zn. V případě měření efektivity sorpce při udržování stálé hodnoty pH 5 bylo znatelné uvolňování Cd, Cu, Pb a Zn, které se ale časem ustálilo. Toto uvolňování mohlo být způsobeno obecným chováním některých prvků při pH 5–5,5, jak bylo pozorováno např. ve studii Hudcová a kol. (2018). K uvolňování rizikových prvků ale mohlo dojít i ze samotných materiálů, jelikož například prvky Cu a Zn dosahovaly vysokých hodnot již ve vstupním materiálu. Studií, které by se zabývaly komplexně takto širokou škálou kontaminantů a jejich sorpcí na pyrolyzovaný kal v závislosti na pH, je nedostatek. Některé výsledky (např. pro Co a Ni) nebylo proto možné dostatečně diskutovat s literaturou.

10.3 Posouzení efektivity sorpce

Jak již bylo zmíněno, sorpční efektivita závisí na různých vlastnostech daného materiálu. Na základě výsledků analýz S_{BET} lze seřadit studované materiály vzestupně následovně: PK02 < PK05 < PK03 < PK04 < PK01. Nicméně toto pořadí na základě velikosti specifického povrchu nemusí mít žádný vliv na finální rozsah adsorpce, jak bylo pozorováno v případě studií Trakal a kol. (2016) a Hudcová a kol. (2022) zabývajících se vlivem specifického povrchu na sorpční vlastnosti pyrolyzované biomasy. Hodnoty KVK vstupních materiálů (Tabulka 4) lze seřadit následovně: PK02 \approx PK03 > PK04 > PK01 > PK05. Důvodem rozdílných hodnot KVK může být pravděpodobně obsah Ca, jehož koncentrace byla u materiálu PK05 nejnižší. Vysoký obsah Ca by mohl naznačovat, že kationtová výměna se významně podílí na sorpčním mechanismu kalů PK02 a PK03. Tabulka 5 zobrazuje hodnoty pH za použití deionizované H₂O, hodnoty pH jednotlivých materiálů lze seřadit následovně: PK02 \approx PK05 \approx PK03 > PK01 > PK04. Měření rovnovážného pH je zobrazeno na obrázcích 14–22 (označené písmenem B), materiály dosahovaly rozdílných hodnot pH. Materiály PK04 a PK01 vykazovaly nejnižší hodnoty pH při měření za použití deionizované H₂O, tak i v případě měření rovnovážného pH. Podle grafů efektivity sorpce lze soudit, že obecně nejhorších hodnot dosahovaly právě materiály PK04 a PK01, a to sorpce rizikových kovů/metaloidů bez úpravy pH. Při měření efektivity sorpce rizikových kovů/metaloidů při udržování hodnoty pH 5 vykazoval také materiál PK04 nejnižší hodnoty a při měření efektivity sorpce rizikových kovů/metaloidů při udržování hodnoty pH 7 sorbovaly nejhůře materiály PK04 a PK05. Z této diskuse vyplývá,

že za nejméně efektivní materiál můžeme označit materiál PK04. Materiál PK03 vykazoval téměř ve všech případech měření nevyšší hodnoty efektivity sorpce, proto může být právem označen za nejlepší u materiálů z pohledu této práce. Vysokých hodnot efektivity sorpce dosahoval ve všech případech měření ale i materiál PK02. Obecně se tedy dá říct, že materiály PK01, PK02, PK03 a PK05 jsou potenciálně vhodné pro další využití.

Dalo by se tedy shrnout, že nejdůležitějším faktorem ovlivňujícím sorpci rizikových kovů/metaloidů pomocí pyrolyzovaných čistírenských kalů jsou hodnoty pH vstupních materiálů. Zároveň je ale nutné podotknout, že pyrolyzované čistírenské kaly z různých zdrojů vykazují různé vlastnosti, které vždy neodpovídají přepokládaným sorpčním schopnostem materiálů.

11 Závěr

Pyrolyzované kaly studované v této diplomové práci byly detailně charakterizovány a byl sledován vliv pH na efektivitu sorpce rizikových kovů/metaloidů. Bylo zjištěno, že čistírenské kaly pocházející z různých zdrojů mají různé vlastnosti a obsahují různé koncentrace rizikových kovů/metaloidů, které ale mohou být pomocí pyrolýzy stabilizovány. Avšak některé vlastnosti pyrolyzovaného čistírenského kalu nekorelují se sorpčními schopnostmi. Výjimkou jsou hodnoty přirozeného pH materiálů, které se ukázalo jako klíčové pro záchyt kontaminantů. V této práci bylo zjištěno, že jako nejméně vhodný materiál pro sorpci rizikových kovů/metaloidů je ten, který vykazuje nízké hodnoty přirozeného pH a také nízké hodnoty pH při měření rovnovážných hodnot pH, tedy materiál PK04.

Pyrolyzované čistírenské kaly vykazovaly velmi slibné výsledky pro sorpci Cu, Pb a Zn, avšak ani u ostatních rizikových kovů/metaloidů nebyly hodnoty účinnosti sorpce zanedbatelné. Nejvyšší hodnoty efektivnosti sorpce vykazoval téměř ve všech případech materiál PK03. Materiály PK01, PK02, PK03 a PK05 se jeví jako vhodné materiály pro další testování.

Čistírenský kal obecně patří mezi materiály, které mají svůj potenciál k dalšímu využití. Jeho použití jako sorbentu připraveného pomocí pyrolýzy by mohlo najít uplatnění například při remediaci kontaminovaných půd rizikovými kovy/metaloidy. Je však nutné zohlednit zejména pH prostředí, vlastnosti materiálu a typ kontaminantu. Tato práce byla zaměřena na testování různých vstupních materiálů, různých kovů/metaloidů a podmínek pH právě kvůli posouzení sorpčních vlastností před jeho přímou aplikací do půdy.

12 Zdroje

12.1 Literární zdroje

- Agrafioti E., Bouras G., Kalderis D., Diamadopoulou E., 2013: Biochar Production by Sewage Sludge Pyrolysis *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 101. P. 72–78.
- Amini S., Ghadiri H., Chen C., Marschner P., 2015: Salt-affected soils, reclamation, carbon dynamics, and biochar: a review. *Journal of Soils Sediments* 16 (3). P. 939–953.
- Arán D., Antelo J., Fiol S., Macías F., 2016: Influence of feedstock on the copper removal capacity of waste-derived biochars. *Bioresource Technology*, Volume 212. P. 199–206. ISSN 0960-8524.
- Bartoš M., Šrámková J., Staněk V., 2011: *Analytická chemie*. Univerzita Pardubice, Pardubice, 204 s.
- Bastos A. C., Prodana M., Abrantes N., Keizer J. J., Soares A. M. V. M., Loureiro S., 2014: Potential risk of biochar-amended soil to aquatic systems: an evaluation based on aquatic bioassays. *Ecotoxicology* 23(9). P. 1784–1793. ISSN 0963-9292.
- Basu P., 2010: *Biomass Gasification and Pyrolysis – Practical Design and Theory*. Elsevier, Oxford, 2010, 376 p. ISBN 978-0-12-374988-8.
- Bencko V., Cikrt M., Lenert J., 1995: *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka*. Grada, Praha, 282 s. ISBN 80-7169-150-X.
- Bolan N., Kunhikrishnan A., Thangarajan R., Kumpiene J., Park J., Maino T., Kirkham M. B., Scheckel K., 2013: Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – To mobilize or to immobilize. *Journal of Hazardous Materials* 266. P. 141–166.
- Buss W., Graham M.C., Shepherd J.G., Masek O., 2016.: Risks and benefits of marginal biomass-derived biochars for plant growth. *Science of The Total Environment*, Volumes 569–570. P. 496–506.

- Cao X., Harris W., 2010: Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresource Technology*, Volume 101 (14). P. 5222–5228.
- Cao X., Ma L., Gao B., Harris W., 2009: Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine. *Environmental Science & Technology* 43 (9). P. 3285–3291.
- Carr H. M., Turekian K. K., 1961: The geochemistry of cobalt. *Geochemica et cosmochimica acta* 2 (1-2). P. 9–60.
- Carter M. R., Gregorich E. G., 2007: *Soil Sampling and Methods of Analysis*. CRC Press, Boca Raton, 1224 p. ISBN 978-0-8593-3586-0.
- Chen T., Zhang Y., Wang H., Lu W., Zhou Z., Zhang Y., Ren L., 2014: Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge. *Bioresource Technology* 164. P. 47–54.
- Chun Y., Sheng G. Y., Chiou C. T., Xing B. S., 2004. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars. *Environmental Science & Technology* 38 (17). P. 4649–4655.
- Cibulka J., 1991: *Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře*. Academia, Praha, 427 s. ISBN 80-200-0401-7.
- Ding Y., Liu Y., Liu S., Huang X., Li Z., Tan X., Zeng G., Zhou L., 2017: Potential Benefits of Biochar in Agricultural Soils: A Review. *Pedosphere*, Volume 27 (4). P. 645–661. ISSN 1002-0160.
- Ehlers G. A. C., Loibner A. P., 2006: Linking organic pollutant (bio)availability with geosorbent properties and biomimetic methodology: A review of geosorbent characterisation and (bio)availability prediction. *Environmental Pollution* 141(3). P. 494–512.
- El-Naggar A., El-Naggar A. H., Shaheen S. M., Sarkar B., Chang S. X., Tsang D. C. W., Rinklebe J., Ok Y. S., 2019: Biochar composition-dependent impacts on soil nutrient release, carbon mineralization, and potential environmental risk: a review. *Journal of Environmental Management*, Volume 241. P. 458–467.

- Elaigwu S. E., Rocher V., Kyriakou G., Greenway G. M., 2014: Removal of Pb²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution using chars from pyrolysis and microwave-assisted hydrothermal carbonization of *Prosopis africana* shell. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Volume 20 (5). P. 3467–3473. ISSN 1226-086X.
- Elsässer T., Houdková L., Boráň J., Sponar J., Stehlik P., 2006: Thermal dependences of physical aspects of sewage sludge. 17th International Congress of Chemical and Process Engineering P5, 66 p. ISBN 80-86059-45-6.
- Esfandiar N., Surj R., McKenzie E. R., 2022: Competitive sorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn from stormwater runoff by five low-cost sorbents; Effects of co-contaminants, humic acid, salinity and pH, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 423 (A). 126938. ISSN 0304-3894.
- Faisal A. A. H., Ramadhan Z. K., Al-Ansari N., Sharma G., Naushad M., Bathula Ch., 2022: Precipitation of (Mg/Fe-CTAB) - Layered double hydroxide nanoparticles onto sewage sludge for producing novel sorbent to remove Congo red and methylene blue dyes from aqueous environment. *Chemosphere*, Volume 291 (1). 132693. ISSN 0045-6535.
- Fan Z., Zhang Q., Li M., Sang W., Qiu Y., Xie C., 2019: Activation of persulfate by manganese oxide-modified sludge-derived biochar to degrade Orange G in aqueous solution. *Environmental Pollutants and Bioavailability* 31 (1). P. 70-79.
- Fei Y., Li M., Ye Z., Guan J., Huang Z., Xiao T., Zhang P., 2022: The pH-sensitive sorption governed reduction of Cr (VI) by sludge derived biochar and the accelerating effect of organic acids. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 423 (B). 127205. ISSN 0304-3894.
- Filella M., Belzile N., Yu-Wei Ch., 2002: Antimony in the environment: a review focused on natural waters I. Occurrence, *Earth-Science Reviews* 57. P. 125–176.
- Greenwood N. N., Earnshaw A., 1993: *Chemie prvků 2. díl*. Informatorium, Praha 793 s. ISBN 80-85427-38-9.

- Grofová Z., 2007: *Nutriční podpora (praktický rádce pro sestry)*. Grada, Praha, 248 s. ISBN 978-80-247-1868-2.
- Han R., Liu J., Zhang Y., Fan X., Lu W., Wang H., 2012. Dewatering and granulation of sewage sludge by biophysical drying and thermo-degradation performance of prepared sludge particles during succedent fast pyrolysis. *Bioresource Technology* 107. P. 429–436.
- Harvey O. R., Herbert B. E., Rhue R. D., Kuo L. J., 2011: Metal interactions at the biochar–water interface. Energetics and structure-sorption relationships elucidated by flow adsorption microcalorimetry. *Environmental Science & Technology* 45 (13). P. 5550–5556.
- Havelcová M., Mizera J., Sýkorová I., Pekař M., 2009: Sorption of metal ions on lignite and the derived humic substances. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 161 (1). P. 559–564.
- Holleman A. F., Wiberg E., Wiberg N., 2007: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. De Gruyter, Berlin, 2149 p. ISBN 9783110177701.
- Horák J., Linhart I., Klusoň P., 2004: *Úvod do toxikologie a ekologie pro chemiky*. VŠCHT, Praha, 188 s. ISBN 80-708-0548-X.
- Hossain M. K., Strezov V., Chan K. Y., Ziolkowski A., Nelson P. F., 2011: Influence of Pyrolysis Temperature on Production and Nutrient Properties of Wastewater Sludge Biochar. *Journal of Environmental Management* 92 (1). P. 223–228.
- Hu M., Ye Z., Zhang H., Chen B., Pan Z., Wang J., 2021: Thermochemical conversion of sewage sludge for energy and resource recovery. *Environmental Pollutants and Bioavailability* 33. P. 145–163.
- Hudcová B., Fein J. B., Tsang D. C. W., Komárek M., 2022: Mg-Fe LDH-coated biochars for metal(loid) removal: Surface complexation modeling and structural change investigations. *Chemical Engineering Journal*, Volume 432. 134360. ISSN 1385-8947.
- Hudcová B., Veselská V., Filip J., Číhalová S., Komárek M., 2017: Sorption mechanisms of arsenate on Mg–Fe layered double hydroxides: A combination of adsorption modeling and solid state analysis. *Chemosphere* 168. P. 539–548.

- Hudcová B., Veselská V., Filip J., Číhalová S., Komárek M., 2018: Highly effective Zn (II) and Pb (II) removal from aqueous solutions using Mg–Fe layered double hydroxides: Comprehensive adsorption modeling coupled with solid state analyses. *Journal of Cleaner Production* 171. P. 944–953.
- Hussian M., Farooq M., Nawaz A., Al-Sadi A. M., Solaiman Z. M., Alghamdi S. S., Ammara U., Ok Y. S., Sissique K. H.M., 2017: Biochar for crop production: potential benefits and risks. *Journal of Soils and Sediments* 17(3). P. 685–716. ISSN 1439-0108.
- Ibs K.H., Rink L., 2003: Zinc-Altered Immune function. *The Journal of Nutrition*, Volume 133. P. 1452–1456.
- Inyang M. I., Gao B., Yao Y., Xue Y., Zimmerman A., Mosa A., Pullammanappallil P., Ok Y. S., Cao X., 2015: A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal. *Critical Reviews Environmental Science and Technology*, Volume 46 (4). P. 406–433.
- Jindo K, Suto K., Matsumoto K., Gacia C., Sonoki T., Sancher-Mondero M. A., 2012: Chemical and biochemical characterisation of biocharblended composts prepared from poultry manure. *Bioresource Technology*, Volume 110. P. 396–404.
- Junga P., Vítěz T., Vítězová M., Gerlš M., 2015: *Technika pro zpracování odpadů II*. Mendelova univerzita v Brně, Brno, 154 s. ISBN 978-80-7509-208-3.
- Kalač P., Tříška J., Kolář L., Jírovcová E., 2010: *Chemie životního prostředí. 2*. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, České Budějovice, 171 s. ISBN 978-80-7394-232-8.
- Krishnakumar, S., Rajalaksjmi, A.G., Balaganesh, B., Manikandan, P., Vinoth, C., Rajendran, V., 2014: Impact of biochar on soil health. *International Journal of Advanced Research* 2 (4). P. 933–950.
- Kyselová V., Jílková L., Ciahotný K., Kusý J., Valeš J., Anděla L., 2018: Pyrolýza čistírenských kalů. *Paliva* 10 (3). S. 75-84. ISSN 1804-2058.
- Lehmann J., da Silva Pereira, Jr, J., Steiner C., Nehls T., Zech W., Glaser B., 2003: Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a

- Ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. *Plant Soil* 249. P. 343–357.3
- Lehmann J., Joseph S., 2009: *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*. Earthscan, London, 438 p. ISBN 978-1-84407-658-1.
- Leng L., Huang H., 2018: An overview of the effect of pyrolysis process parameters on biochar stability. *Bioresource Technology* 270. P. 627–642.
- Liu T., Liu B., Zhang W., 2014: Nutrients and Heavy Metals in Biochar Produced by Sewage Sludge Pyrolysis: Its Application in Soil Amendment. *Polish Journal of Environmental Studies* 23 (1). P. 271–275.
- Liu W. J., Jiang H., Yu H. Q., 2015: Development of Biochar-Based Functional Materials: Toward a Sustainable Platform Carbon Material. *Chemical reviews* 115 (22). P. 12251–12285.
- Lu H., Zhang W., Yang Y., Huang X., Wang S., Qiu R., 2012: Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge-derived biochar. *Water Research* 46 (3). P. 854–862.
- Makovníková J., Barančíková G., Dlepa P., Dercová K., 2006: Anorganické kontaminanty v pôdnom ekosystéme. *Chemické Listy* 100. S. 424–432.
- Malý K., Hlavínek P., 1996: *Čištění průmyslových odpadních vod*. NOEL 2000, Brno, 255 s. ISBN: 80-86020-05-3.
- Martínez-Ballesta M. C. del, Silva C., López-Berenguer C., Cabañero F. J., Carvajal M., 2006: Plant Aquaporins: New Perspectives on Water and Nutrient Uptake in Saline Environment. *Plant biology* 8 (5). P. 535–546.
- Martinsen V., Alling V., Nurida N. L., Mulder J., Hale S. E., Ritz C., Rutherford D. W., Heikens A., Breedveld G. D., Cornelissen G., 2015: pH effects of the addition of three biochars to acidic Indonesian mineral soils. *Soil Science and Plant Nutrition* 61 (5). P. 821–834.
- Moško J., Pohořelý M., Cajthaml T., Jeremiáš M., Robles-Aguilar A. A., Skoblia S., Beňo Z., Innemanová P., Linhartová L., Michalíková K., Meers E., 2021: Effect of pyrolysis temperature on removal of organic pollutants present in anaerobically stabilized sewage sludge. *Chemosphere*, Volume 265, 129082, ISSN 0045-6535.

- Naamane S., Alaoui M. S. H., Taleb M., Haboubi K., Rais Z., 2022: Leachability of cement mortars containing sewage sludge ash. *Materials Today: Proceedings*. ISSN 2214-7853.
- Ng J., Gomez-Camirero A. & ICPS (International Programme on Chemical Safety), 2001: Arsenic and arsenic compounds. *Environmental health criteria* 224, 114 p. ISBN 978-92-4-157224-8.
- Nipattummakul N., Ahmed I., Kerdsuwan S., Gupta A. K., 2010: High temperature steam gasification of wastewater sludge. *Apply Energy* 87 (12). P. 3729–3734.
- Ochodek T., Koloničný J., Branc M., 2007: Technologie pro přípravu a energetické využití biomasy. VŠB – Technická univerzita Ostrava, Ostrava, 228 s. ISBN 978-80-248-1426-1.
- Pavlovský J., 2014: Toxikologie učební text / scénáře/ testy, VŠB – Technická univerzita Ostrava, číslo: CZ.1.07.2.2.00/28.0304, 290 s.
- Pedroza, M. M., Sousa, J. F., Vieira, G. E. G., Bezerra, M. B. D., 2014: Characterization of the products from the pyrolysis of sewage sludge in 1 kg/h rotating cylinder reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 105. P. 108–115.
- Peralta-Videa J. R., Lopez M. L., Narayan M., Saupe G., Gardea-Torresdey J., 2009: The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: Implications for the food chain. *The International Journal of Biochemistry* 41 (8-9). P. 1665–1677.
- Pitter P., 1999: *Hydrochemie*. VŠCHT, Praha, 568 s. ISBN 80-7080-340-1.
- Pitter P., 2009: *Hydrochemie*. VŠCHT, Praha, 580 s. ISBN 978-80-7080-701-9.
- Qian K., Kumar A., Zhang H., Bellmer D., Huhnke R., 2015: Recent advances in utilization of biochar. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 42. P. 1055–1064. ISSN 13640321.
- Rajapaksha A. U., Chen S. S., Tsang D. C. W., Zhang M., Vithanage M., Mandal S., Ok Y. S., 2016: Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: Potential and implication of biochar modification. *Chemosphere* 148. P. 276–291.

- Rangabhashiyam S., Santos Lins P. V. dos, Magalhães Oliveira L. M.T. de, Sepulveda P., Ighalo J. O., Rajapaksha A. U., Meili L., 2022: Sewage sludge-derived biochar for the adsorptive removal of wastewater pollutants: A critical review. *Environmental Pollution* 293–118581. ISSN 0269-7491.
- Rossoff I. S., 2002: *Encyclopedia of clinical toxicology*. The Parthenon Publishing Group, New York. P. 1528. ISBN 1-84214-101-5.
- Satarug S., Garrett S. H., Sens M. A., Sens D., A., 2010: Cadmium, Environmental Exposure, and Health Outcomes. *Environmental Health Perspectives*, Volume 118 (2). P. 182–190. ISSN 0091-6765.
- Sharma A. D., 2013: Low Nickel Diet in Dermatology. *Indian Journal of Dermatology* 58 (3). P. 240. ISSN 0019-5154.
- Singh B., Singh B. P., Cowie A. L., 2010: Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment. *Australian Journal of Soil Research* 48 (7). P. 516–525.
- Sun K., Kang M., Zhang Z., Jin, J., Wang Z., Pan Z., Xu D., Wu F., Xing B., 2013: Impact of deashing treatment on biochar structural properties and potential sorption mechanisms of phenanthrene. *Environmental Science & Technology* 47 (20). P. 11473–11481.
- Trakal L., Veselská V., Šafařík I., Vítková M., Číhalová S., Komárek M., 2016: Lead and cadmium sorption mechanisms on magnetically modified biochars. *Bioresource Technology*, Volume 203. P. 318–324, ISSN 0960-8524.
- Uexküll O. V., Skerfving S., Doyle R., Braungart M., 2005: Antimony in brake pads—a carcinogenic component?. *Journal of Cleaner Production* 13 (1), P. 19–31.
- Velíšek J., 2009: *Chemie potravin 2*. OSSIS, Tábor, 644 s. ISBN 978-80–86659-16-9.
- Vithanage M., Herath I., Joseph S., Bundschuh J., Bolan N., Ok Y. S., Kirkham M. B., Rinklebe J., 2017: Interaction of arsenic with biochar in soil and water: A critical review. *Carbon*, Volume 113. P. 219–230. ISSN 0008-6223.
- Vithanage M., Rajapaksha A. U., Dou X., Bolan N. S., Yang J. E., Ok Y. S., 2013: Surface complexation modeling and spectroscopic evidence of antimony adsorption on iron-oxide-rich red earth soils. *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 406. P. 217–224.

- Voet E., Guinée J., Udo De Haes H., Bergh J. C., 2000: Heavy metals: a problem solved?: Methods and models to evaluate policy strategies for heavy metals. Kluwer Academic Publishers, Boston, 242 p. ISBN 07-923-6192-X.
- Wagner A., Kaupenjohann M., Hu Y., Kruse J., Leinweber P., 2015: Biochar-induced formation of Zn-P-phases in former sewage field soils studied by PK-edge XANES spectroscopy. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 178 (4). P. 582–585.
- Wang L., Guan H., Su S., Hu J., Wang Y., 2022: Magnetic FeOX/biomass carbon composites with broadband microwave absorption properties. *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 903. 163894. ISSN 0925-8388.
- Wang L., Ok Y. S., Tsang D. C. W., Alessi D. S., Rinklebe J., Wang H., Mašek O., Hou R., O'Connor D., Hou D., 2020: New trends in biochar pyrolysis and modification strategies: feedstock, pyrolysis conditions, sustainability concerns and implications for soil amendment. *Soil Use Management* 36 (3). P. 358–386.
- Wang Z., Liu G., Zheng H., Li F., Ngo H. H., Guo W., Liu C., Chen L., Xing B., 2015: Investigating the mechanisms of biochar's removal of lead from solution. *Bioresource Technology*, Volume 177. P. 308–3017. ISSN 0960-8524.
- Xu X., Cao X., Zhao L., Zhou H., Luo Q., 2014: Interaction of organic and inorganic fractions of biochar with Pb(II) ion: further elucidation of mechanisms for Pb(II) removal by biochar. *RSC Advances* 4 (85). P. 44930–44937.
- Xu X., Zhao Y., Sima J., Zhao L., Mašek O., Cao X., 2017: Indispensable role of biochar-inherent mineral constituents in its environmental applications: A review, *Bioresource Technology*, Volume 241. P. 887–899, ISSN 0960-8524.
- Yin D., Wang X., Chen C., Peng B., Tan C., Li H., 2016: Varying effect of biochar on Cd, Pb and As mobility in a multi-metal contaminated paddy soil. *Chemosphere*, Volume 152, P. 196–206. ISSN 0045-6535.
- Yuan H., Lu T., Huang H., Zhao D., Kobayashi N., Chen Y., 2015: Influence of pyrolysis temperature on physical and chemical properties of biochar made from sewage sludge. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 112. P. 284-289. ISSN 0165-2370.

- Zhang P., Sun H., Yu L., Sun T., 2013.: Adsorption and catalytic hydrolysis of carbaryl and atrazine on pig manure-derived biochars: impact of structural properties of biochars. *Journal of Hazardous Materials*, Volumes 244–245. P. 217–224.
- Zhong Z. W., Song B., Zaki M.B.M., 2010: Life-cycle assessment of flash pyrolysis of wood waste. *Journal of Cleaner Production* 18(12). P. 1177-1183.
- Zhou W., Apkarian R., Wang Z. L., Joy, D., (2007): *Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM)*. Springer, New York, 1-40 p. ISBN: 978-0-387-39620-0.
- Zielińska A., Oleszczuk P., Charmas B., Skubiszewska-Zięba J., Pasieczna-Patkowska S., 2015: Effect of sewage sludge properties on the biochar characteristic. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 112. P. 201-213. ISSN 0165-2370.

12.2 Internetové zdroje

- Břendová K., Tlustoš P., Száková J., Bohuněk M., 2015: Využití biouhlí (biocharu) k úpravě půdních vlastností (online) [cit. 2022-03-13], dostupné z: <<https://biom.cz/cz/odborne-clanky/vyuziti-biouhli-biocharu-k-uprave-pudnich-vlastnosti>>. ISSN 1801-2655.
- Dohányos M., 2006: Efektivní využití a likvidace čistírenských kalů (online) [cit. 2021-09-01], dostupné z: <<https://biom.cz/cz/odborne-clanky/efektivni-vyuziti-a-likvidace-cistirenskych-kalu>>. ISSN: 1801-2655.
- FuturENVITO, 2014 (online) [cit. 2022-02-22], dostupné z: <<https://futurenviro.es/en/nuevo-proceso-de-tratamiento-de-fangos-de-aguas-residuales-municipales-basado-en-la-pirolisis-la-recuperacion-de-energia-y-la-valorizacion-del-biochar/>>.
- Jakubes J., Bellingová H., Šváb M., 2006: Moderní využití biomasy, technologické a logistické možnosti (online) [citace 2021-12-20], dostupné z: <<http://www.mpo-efekt.cz/dokument/02.pdf>>.
- Jeníček P., Dohányos M., 2009: Kalové hospodářství čistíren odpadních vod (online) [cit. 2021-09-07], dostupné z: <<https://docplayer.cz/20131465-Kalove-hospodarstvi-cistiren-odpadnich-vod.html>>.

- Jevič P., Malat'ák J., 2006: Přehled pyrolýzních technologií pro zpracování biomasy (online) [citace 2021-12-20], dostupné z: <<http://odpady.tf.czu.cz/p/pz.pdf>>.
- Lyčková B., Fečko P., Kučerová R., 2008: Multimediální učební texty zaměřené na problematiku zpracování kalů (online) [cit. 2021-09-06], dostupné z: <<http://hgf10.vsb.cz/546/ZpracovaniKalu/charakter.html>>.
- Ministerstvo životního prostředí ČR (MŽP), 2004: Integrovaný registr znečištění životního prostředí – Souhrnná zpráva za rok 2004 (online) [cit. 2022-01-12], dostupné z: <[https://www.mzp.cz/web/edice.nsf/6C2F5EB1829A4B46C1257156003AD04E/\\$file/IRZ-Souhrnna_zprava_2004.pdf](https://www.mzp.cz/web/edice.nsf/6C2F5EB1829A4B46C1257156003AD04E/$file/IRZ-Souhrnna_zprava_2004.pdf)>.
- Ministerstvo životního prostředí ČR (MŽP), 2011: Vodohospodářský věstník 2010. (online) [cit. 2022-01-16], dostupné z: <http://heis.vuv.cz/data/webmap/datovesady/dokumenty/vestnik/vestnik_2010.pdf>.
- Richter R.: 2004: Těžké kovy v půdě (online) [cit. 2022-01-20], dostupné z: <https://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/html/agrochemie_pudy/puda_tk.htm>.
- Richter R., 2004: Sorpční schopnost půdy (online) [cit. 2022-02-20.], dostupné z <http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/html/agrochemie_pudy/sorpce.htm#mechanick%C3%A1%20sorpce>.
- Rosemann R., 1998: Substantielle Charakterisierung von Produkten einer Abfallpyrolyseanlage (online) [cit. 2021-12-20], dostupné z: <https://publikationsserver.tubraunschweig.de/servlets/MCRFileNodeServlet/dbbs_derivate_00001024/Document.pdf>.
- Rusek V., 2001: Základy toxikologie a úvod do problematiky hygieny a bezpečnosti práce v chemické laboratoři. VŠCHT Pardubice, 125 s. (online) [cit. 2022-01-12], dostupné z: <<https://dokumen.tips/reader/f/rusek-zaklady-toxikologie-2001>>.

Six J., 2014: Biochar: is there a dark side?. In: Eidgenössische Technische Hochschule (online) [cit. 2022-01-06], dostupné z: <<https://ethz.ch/en/news-and-events/eth-news/news/2014/04/biochar-is-there-a-dark-side.html>>.

Šyc M., Kruml M., Pohořelý M., Svoboda K., Punčochář M., 2016: Recyklace fosforu z popelu po spalování čistírenských kalů (online) [cit. 2022-03-06], dostupné z: <<http://www.odpadoveforum.cz/TVIP2016/prispevky/304.pdf>>.

Tlustoš P., Száková J., Šichorová K., Pavlíková D., Balík J., 2007: Rizika kovů v půdě a agroekosystémech v ČR. (online) [cit. 2022-03-06], dostupné z: <http://www.phytopsanitary.org/projekty/2007/VVF_08_2007.pdf>.

WHO (WORLD HEALTH ORGANISATION), 2010: Arsenic (online) [cit. 2022-01-12], dostupné z: <<https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/arsenic>>.

12.3 Legislativní materiály

ČSN EN 14997: Charakterizace odpadů – Zkouška vyluhovatelnosti – vliv pH na vyluhování s kontinuálním řízením pH. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, Praha, 2015. 48 s.

ČSN EN 15933: Kaly, upravený bioodpad a půdy – Stanovení pH. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, Praha, 2013. 12 s.

EPA 3051A: Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Oils. Revision 1, Washington, DC, 2007. 30 p.

Vyhláška č. 273/2021 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady.

Zákon č. 541/2020 Sb., o odpadech.

Seznam obrázků

Obrázek 1: Blokové schéma standardní technologické linky čistírny městských odpadních vod (Junga a kol., 2015).	4
Obrázek 2: Schéma procesu pyrolýzy (Moško a kol., 2021).	9
Obrázek 3: Pyrolyzovaný čistírenský kal (FuturENVIRO, 2014).	11
Obrázek 4: Měření pH suspenze pyrolyzovaného čistírenského kalu s deionizovanou vodou (foto: Kunteová, 2021).	22
Obrázek 5: Promíchávání pyrolyzovaného čistírenského kalu s BaCl ₂ o koncentraci 0,1 M (foto: Kunteová, 2021).	23
Obrázek 6: Experimentální uspořádání pro stanovení sorpční kinetiky (foto: Kunteová, 2021).	25
Obrázek 7: Filtrace vzorků sorpční kinetiky (foto: Kunteová, 2021).	26
Obrázek 8: Detailní snímek materiálu PK01 vytvořen pomocí SEM.	30
Obrázek 9: Detailní snímek materiálu PK02 vytvořen pomocí SEM.	30
Obrázek 10: Detailní snímek materiálu PK03 vytvořen pomocí SEM.	31
Obrázek 11: Detailní snímek materiálu PK04 vytvořen pomocí SEM.	32
Obrázek 12: Detailní snímek materiálu PK05 vytvořen pomocí SEM.	32
Obrázek 13: Efektivita sorpce As bez kontroly pH (1A), hodnoty pH během experimentu bez kontroly pH (1B), efektivita sorpce As při pH 5 (1C) a při pH 7 (1D).	34
Obrázek 14: Efektivita sorpce Sb bez kontroly pH (2A), hodnoty pH během experimentu bez kontroly pH (2B), efektivita sorpce Sb při pH 5 (2C) a při pH 7 (2D).	35
Obrázek 15: Efektivita sorpce Cr bez kontroly pH (3A), hodnoty pH během experimentu bez kontroly pH (3B), efektivita sorpce Cr při pH 5 (3C) a při pH 7 (3D).	36
Obrázek 16: Efektivita sorpce Cd bez kontroly pH (4A), hodnoty pH během experimentu bez kontroly pH (4B), efektivita sorpce Cd při pH 5 (4C) a při pH 7 (4D).	37
Obrázek 17: Efektivita sorpce Co bez kontroly pH (5A), hodnoty pH během experimentu bez kontroly pH (5B), efektivita sorpce Co při pH 5 (5C) a při pH 7 (5D).	38
Obrázek 18: Efektivita sorpce Cu bez kontroly pH (6A), hodnoty pH během experimentu bez kontroly pH (6B), efektivita sorpce Cu při pH 5 (6C) a při pH 7 (6D).	39
Obrázek 19: Efektivita sorpce Ni bez kontroly pH (7A), hodnoty pH během experimentu bez kontroly pH (7B), efektivita sorpce Ni při pH 5 (7C) a při pH 7 (7D).	40
Obrázek 20: Efektivita sorpce Pb bez kontroly pH (8A), hodnoty pH během experimentu bez kontroly pH (8B), efektivita sorpce Pb při pH 5 (8C) a při pH 7 (8D).	41
Obrázek 21: Efektivita sorpce Zn bez kontroly pH (9A), hodnoty pH během experimentu bez kontroly pH (9B), efektivita sorpce Zn při pH 5 (9C) a při pH 7 (9D).	42

Seznam tabulek

Tabulka 1: Hmotnosti miliekvivalentů sledovaných kationtů.	24
Tabulka 2: Celkové chemické složení jednotlivých pyrolyzovaných kalů.	27
Tabulka 3: Mezní hodnoty koncentrací vybraných rizikových prvků v kalech (Vyhláška č. 273/2021 Sb.).....	27
Tabulka 4: Základní vlastnosti studovaných materiálů.....	28
Tabulka 5: Naměřené pH hodnoty suspenzí materiálu s deionizované H ₂ O a s roztoky KCl, CaCl ₂	28
Tabulka 6: Jednotlivé koncentrace prvků (analýza EDX) na charakteristických místech materiálu PK01.....	30
Tabulka 7: Jednotlivé koncentrace prvků (analýza EDX) na charakteristických místech materiálu PK02.....	31
Tabulka 8: Jednotlivé koncentrace prvků (analýza EDX) na charakteristických místech materiálu PK03.....	31
Tabulka 9: Jednotlivé koncentrace prvků (analýza EDX) na charakteristických místech materiálu PK04.....	32
Tabulka 10: Jednotlivé koncentrace prvků (analýza EDX) na charakteristických místech materiálu PK05.	33