



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

POTENCIÁLNÍ VYUŽITÍ KALŮ NA BÁZI ŽELEZA PRO ODSTRAŇOVÁNÍ RIZIKOVÝCH KOVŮ Z ODPADNÍCH VOD

POTENTIAL UTILIZATION OF IRON-BASED SLUDGES FOR THE REMOVAL OF HAZARDOUS METALS
FROM WASTEWATER

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Valeriia Ulianova

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. Helena Doležalová Weissmannová, Ph.D.

BRNO 2024

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1996/2023 Akademický rok: 2023/24
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany
životního prostředí
Studentka: **Valeriia Ulianova**
Studijní program: Aplikovaná analytická,
environmentální a forenzní chemie
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Mgr. Helena Doležalová**
Weissmannová, Ph.D.

Název bakalářské práce:

Potenciální využití kalů na bázi železa pro odstraňování rizikových kovů z odpadních vod

Zadání bakalářské práce:

1. Analýza současného stavu poznání využití kalů jako sorbentů rizikových kovů z odpadních vod
2. Příprava vzorků, sorpční experimenty k odstranění rizikových kovů z vod, kvantifikace rizikových kovů metodami atomové absorpční spektrometrie (AAS)
3. Vyhodnocení a interpretace výsledků

Termín odevzdání bakalářské práce: 20.5.2024:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Valeriia Ulianova
studentka

Mgr. Helena Doležalová
Weissmannová, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Jozef Krajčovič, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2024

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá potenciálním využitím kalu na bázi železa pro odstraňování rizikových kovů z odpadních vod. Experimentální část zkoumala adsorpční schopnost aktivovaného a neaktivovaného kalu vůči olovu (Pb), niklu (Ni) a zinku (Zn). K vyhodnocení byla použita atomová absorpční spektrometrie (AAS) a analýza adsorpčních izoterm.

ABSTRACT

This bachelor's thesis deals with the potential use of iron-based sludge for the removal of heavy metals from wastewater. The experimental part investigated the adsorption capacity of activated and non-activated sludge towards lead (Pb), nickel (Ni) and zinc (Zn). Atomic absorption spectrometry (AAS) and adsorption isotherm analysis were used for evaluation.

KLÍČOVÁ SLOVA

Kal, kal na bázi železa, těžké kovy, adsorpce, odpadní voda, AAS

KEYWORDS

Sludge, iron-based sludge, heavy metals, adsorption, wastewater, AAS

ULIANOVA, Valeriia. *Potenciální využití kalů na bázi železa pro odstraňování rizikových kovů z odpadních vod* [online]. Brno, 2024 [cit. 2024-05-17]. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/156534>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí práce Helena Doležalová Weissmannová.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsou správně a úplně citovány. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

Ulianova Valeriia

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych touto cestou poděkovala paní Mgr. Heleně Doležalové Weissmannové, Ph.D., za její vedení, odborné rady a podporu v průběhu mé bakalářské práce. Velmi si vážím možnosti spolupracovat s ní a vděčím jí za poskytnutý čas a trpělivost.

Obsah

1	Úvod.....	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	Kaly	8
2.2	Problematika kalu	8
2.3	Složení kalů	8
2.4	Vlastnosti kalů	9
2.5	Typy kalu	9
2.6	Zpracování kalu	10
2.7	Využití kalu	11
2.7.1	Biochemická technologie. Anaerobní digesce	12
2.7.2	Pyrolýza	12
2.7.3	Zplyňování	13
2.7.4	Využití kalů v zemědělství.....	14
2.7.5	Spalování	15
2.8	Utilizace kalu	15
2.8.1	Skládování	15
2.8.2	Vypouštění odpadních vod do moře	15
2.8.3	Spalování	15
2.8.4	Kompostování	16
2.9	Přehled.....	17
2.10	Metody odstraňování těžkých kovů	18
2.11	Využití kalu jako adsorbentu	19
2.11.1	Kaly na bázi uhlíku.....	19
2.11.2	Kaly na bázi železa.....	21
2.11.3	Druhy železných strusek.....	22
2.12	Legislativa	23
2.13	Těžké kovy	25
2.14	Izotermy.....	26
2.14.1	Langmuierova izoterma	26
2.14.2	Freundlichova izoterma	26
2.14.3	Temkinova izoterma	27
2.15	Průzkum předchozích prací	27

3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	28
3.1	Chemikálie	28
3.2	Pomůcky a zařízení	28
3.3	Metody	28
3.3.1	Úprava kalu	28
3.3.2	Stanovení sušiny	28
3.3.3	Příprava vzorku	29
3.3.4	Příprava kalibrace	29
3.3.5	Analytické metody	30
3.3.6	Kalibrace	30
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	32
5	ZÁVĚR	38
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	39
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRAREK	43

1 ÚVOD

Kvalita vody a její vliv na životní prostředí se v dnešní době stávají stále důležitějšími tématy. Znečištění vody je závažný problém, který ovlivňuje nejen ekosystémy, ale i lidské zdraví. Hlavním zdrojem tohoto znečištění jsou těžké kovy, které se do vody dostávají především prostřednictvím průmyslových odpadů. Těžké kovy se mohou hromadit v živých organismech a mít toxické účinky, což vede k narušení biologických procesů a ohrožení biologické rozmanitosti.

Vzhledem k rostoucímu objemu průmyslové výroby a odpadů je naléhavě nutné vyvinout a zavést účinné metody odstraňování těchto škodlivých látek z odpadních vod. Jednou ze slibných metod je použití adsorpčních materiálů, mezi ně patří kaly na bázi železa, které vykazují perspektivní adsorpční vlastnosti. Cílem této bakalářské práce je analyzovat potenciál využití kalů na bázi železa pro odstraňování rizikových kovů z odpadních vod. K dosažení cíle byla použita analytická metoda atomové absorpční spektrometrie (AAS). Vyhodnocení adsorpčních procesů bylo provedeno pomocí adsorpčních izoterm.

Výsledky této práce mohou přispět k vývoji účinnějších metod úpravy vody a k lepšímu pochopení adsorpce těžkých kovů na kaly na bázi železa, což může vést k jejich širšímu využití v praxi.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Kaly

Kaly jsou pevné usazeniny nebo odpadní materiál, který vzniká jako vedlejší produkt při procesech čištění kapaliny, jako jsou odpadní nebo průmyslové vody. Tyto usazeniny obsahují různé látky, jako jsou nečistoty, sedimenty, organické a anorganické částice, mikroorganismy a další materiály, které jsou odděleny od kapaliny během čistícího procesu [1].

Kal z čištění odpadních vod obsahuje řadu složek, včetně organických a anorganických látek, těžkých kovů, pesticidů, zbytků léčiv a dalších znečišťujících látek. Jeho vznik je způsoben čistícími procesy, včetně mechanické filtrace, biologických procesů, chemických reakcí a koagulace.

2.2 Problematika kalu

Problémem kalů je nejen jejich vznik, ale také jejich likvidace a následný dopad na životní prostředí. Objem produkovaných kalů je značný a vyžaduje odpovídající nakládání, což se stává výzvou pro komunální a průmyslové podniky. Nevhodné nakládání s kaly může vést k jejich hromadění v přírodních vodních útvech, ke znečištění půdy a vody a k ohrožení zdraví lidí a ekosystémů.

Rostoucí objem kalů produkovaných čistírnami odpadních vod představuje významný problém, což lze ilustrovat na příkladu Číny. Tento rychlý nárůst je způsoben neustále rostoucím počtem obyvatel, což má za následek rozšiřování sítě čistíren odpadních vod a v důsledku toho i nárůst množství produkovaného kalu. Bohužel však pouze čtvrtina všech kalů je řádně zpracována a upravena pro recyklaci a opětovné použití.

V roce 2017 činila produkce čistírenských kalů v Číně přibližně 45 milionů tun suchého kalu. Tento objem odpovídá přibližně 2 miliardám obyvatel. Odhaduje se, že na jednoho člověka připadá 70 gramů suchého kalu denně. Tato čísla jsou jen odrazem rostoucího problému nakládání s kaly a jejich zpracování v zemi a ukazují na potřebu účinnějších metod likvidace, aby se minimalizovaly negativní dopady na životní prostředí a zajistila udržitelnost ekosystému [1].

2.3 Složení kalů

Složení kalu je složitá a různorodá matrice zahrnující různé složky. Převažují těkavé sloučeniny, které tvoří hlavní podíl kalů uvnitř. Popílek, který je druhou největší složkou, představuje hlavní anorganickou složku. Zbytkový uhlík a vlhkost se v kalu vyskytují v nízkém množství. Organické látky v kalu hrají klíčovou roli mezi těkavými sloučeninami. Zahrnuje bílkoviny, sacharidy a lipidy. Bílkoviny tvoří významnou část těkavých látek. Sacharidy, i když v menším množství než bílkoviny, představují rovněž významný podíl těkavých látek, v průměru 13,6 % až 26,0 %. Lipidy se vyskytují v nízkých koncentracích.

Z hlediska prvků obsahuje sraženina jako hlavní prvky C, H, O, N a S, přičemž C převažuje a pohybuje se v rozmezí od 24 % do 37 %. V kalu jsou obsaženy i další prvky, jako Ca, Si, K, P, Fe, Mn, Mo, B, Cr, Cu, Zn, Ni a Pb.

Je důležité si uvědomit, že přesné složení kalů podléhá změnám v závislosti na zdrojích odpadních vod, takže je obtížné zaručit homogenitu složení. Je to způsobeno různými zdroji odpadních vod, výchozími látkami, použitými metodami zpracování, nakonec vlastnostmi odpadních vod a podmínkami odběru vzorků, to vše dohromady vytváří jedinečný chemický profil každého vzorku kalu [12],[16].

2.4 Vlastnosti kalů

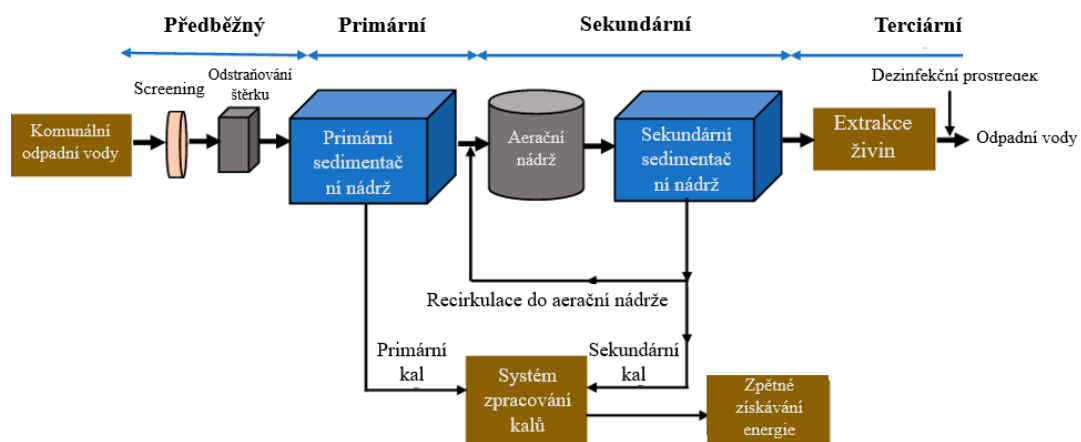
Kal či čistírenský kal, je složitá struktura tvořená agregáty obsahujícími různé složky, jako jsou funkční mikroby a extracelulární polymerní látky (EPS). Tyto složky tvoří vločky přítomné v suspenzi v odpadní vodě. Matrice těchto bioagregátů je úzce spojena s vodou, což určuje fyzikální vlastnosti kalu.

Kal vykazuje jako suspenze neneutronovské chování v důsledku přítomnosti vloček. Po odstranění vlhkosti se kal stává viskózním a elastickým. Vazebná energie mezi vodou a biomasou v kalu ovlivňuje jeho odvodňovací vlastnosti. Pokud vazebná energie překročí stanovenou hodnotu 70 kJ/kg, nelze vodu z odvodněného kalu zcela odstranit.

Díky těmto jedinečným vlastnostem je kal mobilní a vhodný pro různé metody zpracování v závislosti na cílech likvidace a neutralizace [1].

2.5 Typy kalu

V čistírnách odpadní voda prochází komplexním procesem čištění, který obvykle zahrnuje několik fází, v rámci nichž vzniká kal. Tyto fáze jsou známy jako primární, sekundární a terciární (doplňkové) čištění [2].



Obrázek 1 Produkce kalů v typických odpadních vodách, upraveno dle [5]

Cílem tohoto procesu je snížit koncentraci organických a anorganických znečišťujících látek v odpadní vodě. V důsledku použití různých metod čištění může mít výsledný kal rozdílné kvantitativní a kvalitativní vlastnosti.

V první fázi zpracování se do odpadních toků přidávají chemické látky jako koagulanty. Odpadní voda je poté vedena do sedimentačních, oxidačních a plovoucích nádrží. Cílem této fáze je odstranění pevných látek mechanickými metodami, jako jsou usazování, flotace, odstředování a gravitace. Pevné látky vzniklé v primárním stupni představují první generaci odpadního kalu, tzv. primární kal [5]. Primární kal se formuje v první fázi procesu čištění odpadních vod, která je známá jako mechanická separace [3]. Tento kal obsahuje usazené pevné částice [2].

V sekundárním stupni čištění se kapalný produkt z primární fáze odpadní vody posílá do dalšího stupně čištění, kde se odstraní biologicky rozložitelné a rozpustné organické látky. Tento stupeň využívá aerobní a anaerobní biologické procesy k účinnému rozkladu organických látek v odpadní vodě [5]. Sekundární kal, též nazývaný biologický kal, vzniká v druhé fázi procesu čištění odpadních vod. Tato fáze zahrnuje biologické procesy, jako jsou membránové bioreaktory, tricklingové filtry a rotační biologické kontaktéry [3]. Sekundární kal se skládá z biologického kalu a dalších usazených částic [2]. Na rozdíl od primárního kalu má nižší obsah tuku a celulózy a vyšší obsah dusíku, fosforu a bílkovin [16].

Poslední stupeň úpravy vody, tzv. terciární úprava, zahrnuje použití různých technologií, včetně destilace, koagulace, dezinfekce a dalších metod, k odstranění mikroorganismů, živin a pevných látek. Výsledkem extrakce živin je tvorba terciárního kalu, který je konečným produktem procesu.

Primární, sekundární a terciární kaly se liší obsahem vody, energie a znečišťujících látek [5].

Chemické kaly vznikají při úpravě vody pomocí chemických látek a slouží k vysrážení a odstranění obtížně odstranitelných látek [2].

Kromě výše uvedených typů kalů existují také kal v tekuté formě, kompostovaný kal, vápenně ošetřený kal a kal z kanalizačního čištění [4].

Tyto různé formy kalu mohou vykazovat specifické vlastnosti a být vhodné pro různé účely v oblasti nakládání s odpady a recyklace.

2.6 Zpracování kalu

Kal je tvořen většinou zbytků po čištění odpadů v čistírně odpadních vod. Mohou to být těžké kovy, bakterie, funkční mikroby a jejich vylučované extracelulární polymerní látky a další (EPS) a této složky nesou nebezpečné účinky na člověka a způsobují znečištění půdy a vodních zdrojů.

V současné době se množství kalů produkovaných na celé planetě zvyšuje, a proto je třeba s nimi manipulovat a využívat je v různých oblastech. V závislosti na původu kalu existují různé způsoby jeho využití, například při čištění průmyslových a komunálních odpadních vod

vznikají toxické látky, které mohou být použity na zemědělské půdě, jiným způsobem kaly obsahující živiny mohou být použity jako hnojivo v zemědělství.

Na původu závisí také metody, které se používají pro vhodné zpracování kalů. Například pro kaly z čistíren se používají metody stabilizace vápnem, odvodňování, zahušťování, sušení, kompostování a aerobní metody.

Zpracování kalů se provádí za několika účely. Prvním je snížení objemu získaného kalu, druhým je zbavení se zápachu a zabránění nebezpečným účinkům na člověka a životní prostředí [4].

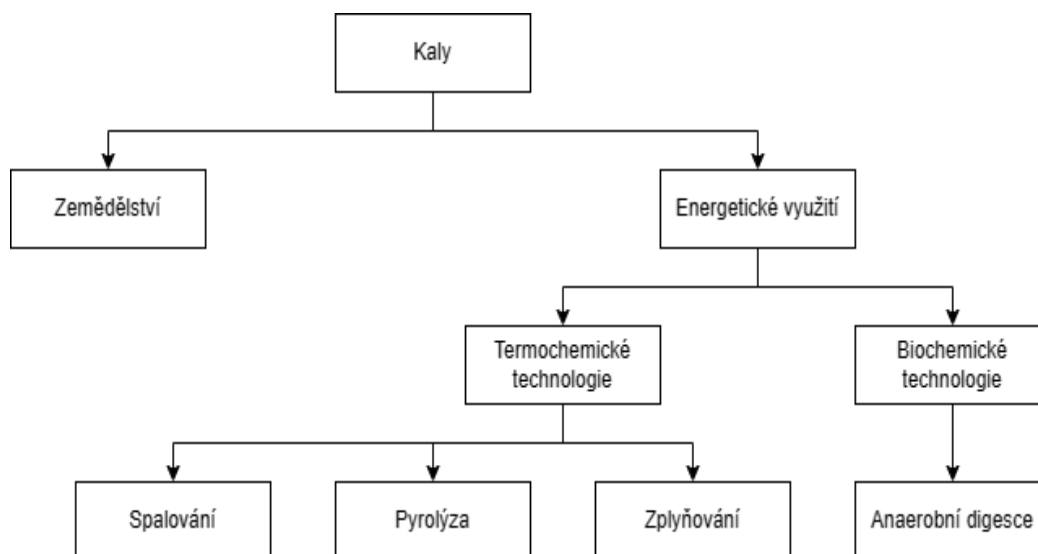
Hlavní fáze zpracování kalů zahrnují několik klíčových procesů, které zajišťují účinné nakládání s odpady a jejich využití. První fází je *zahušťování*, během čehož se kal zbaví vlhkosti, čímž se zmenšuje jeho objem a usnadňují se následné procesy zpracování [4]. Toho můžeme dosáhnout několika způsoby: gravitační zahušťování, vzduchová flotace a odstředování. Gravitační zahušťování je metoda založená na využití gravitace k oddělení pevných látek od kapalné fáze kalu, je nejlevnější a nejběžnější metodou zahušťování kalu. Vzduchová flotace je účinný proces čištění odpadních vod založený na použití malých vzduchových bublinek, které způsobují, že suspendované částice nebo znečišťující látky stoupají k hladině vody. Odstředování, při této metodě je odpadní voda vystavena gravitaci a odstředivé síle, což vede k oddělení vody od pevných látek [4]. Poté následuje *odvodnění*, při kterém se z kalu odstraní přebytečná vlhkost, čímž se kal stane stabilnějším a zvýší se koncentrace biologických pevných látek [2].

Dalším způsobem manipulaci s kaly je jejich likvidace, například spálením nebo zachováním na skládkách [2].

2.7 Využití kalu

V dnešním světě, kde se ekologické využití kalů stává stále větším problémem, je nutné najít metody účinného využití těchto zbytkových produktů. K dnešnímu dni existuje několik způsobů, jak toho dosáhnout. V tomto ohledu hraje klíčovou roli věda a technologie.

Zpracovaný kal z čištění odpadních vod je cenným zdrojem, který lze využít v celé řadě aplikací. Využití kalů v zemědělství a pro zlepšení kvality půdy. Existuje rozsáhlý seznam metod přeměny kalů na energii: biochemické a termochemické technologie. Biochemické technologie se zaměřují na procesy transformace organických látek v kalu. Jedním z hlavních přístupů je anaerobní fermentace. Termochemické technologie zahrnují procesy založené na teple a chemických reakcích. To zahrnuje spalování kalů, pyrolýzu a zplyňování [6] (obr. č. 2).



Obrázek 2 Metody využití kalů

2.7.1 Biochemická technologie. Anaerobní digesce

Kaly mohou sloužit jako surovina pro výrobu bioplynu, pro ten účel existuje metoda aerobního a anaerobního zpracování kalů [2]. Při tomto procesu aerobní a anaerobní mikroorganismy, rozkládají organické látky v kalu a mění je na bioplyn a biologicky stabilní sloučeniny. Tento proces se skládá ze čtyř kroků. Prvním je hydrolýza, při které dochází k anaerobnímu rozkladu kalů pomocí anaerobních bakterií. To představuje komplexní biochemický proces, kde mikroorganismy rozkládají organický materiál bez přítomnosti kyslíku na jednodušší sloučeniny. Během další fermentace se produkty hydrolýzy mění na mastné kyseliny tím, že jsou absorbovány buněčnou stěnou acidogenních bakterií. Následujícím krokem je acetogeneze, při níž vzniká acetát a vodík. Během tohoto procesu acetogenní bakterie absorbují kyslík přítomný v kalu, což vytváří anaerobní prostředí – ideální pro metanogenní bakterie. V poslední fázi se do procesu zapojují bakterie (tzv. metanogenní) schopné produkovat metan. Zdrojem energie pro ten krok jsou produkty vzniklé v předchozích fázích (acetát, oxid uhličitý a vodík) [4]. Výsledný bioplyn se skládá ze směsi plynů, kde je hlavní složkou metan a vedlejší jsou oxid uhelnatý (CO), vodík (H₂), sirovodík (H₂S), kyslík (O₂), dusík (N₂) a amoniak (NH₃). Bioplyn představuje významný alternativní obnovitelný zdroj energie, který nese s sebou mnoho výhod, například může být využit pro výrobu elektřiny a tepla, což přispívá ke snížení závislosti na fosilních palivech a minimalizaci emisí skleníkových plynů [5].

2.7.2 Pyrolýza

Pyrolýza kalů z odpadních vod je pokročilý proces termického rozkladu organických látek při vysokých teplotách a bez přístupu kyslíku [7], což zabraňuje úplnému spálení materiálu. Během procesu pyrolýzy probíhají tepelné krakování a kondenzační reakce, které mají klíčový vliv na vytváření produktů. Vzhledem k tomu, že pyrolýza je termochemický proces, je teplota důležitým faktorem určujícím její účinnost a stabilní provoz. S ohledem na zásadní vliv teploty na charakter pyrolýzy se optimální teplota pohybuje v rozmezí 450 až 500 stupňů

Celsia. Udržování teploty v tomto rozmezí zajišťuje úplnou přeměnu těkavých látek na kondenzáty. Tento specifický teplotní rozsah je vynucen potřebou zabránit možným závadám pyrolýzního zařízení. Při teplotách pod touto hranicí hrozí riziko vzniku lepkavých kapalin z těkavých látek. Tyto lepkavé kapaliny se mohou adsorbovat na povrchu biocharu nebo vyplnit meziprostor materiálu, což může způsobit poruchy zařízení a snížit účinnost pyrolýzního procesu [11].

Výsledkem pyrolýzy jsou rozmanité produkty, které lze rozdělit do tří hlavních kategorií: pyrolýzní plyn, pyrolýzní kapalina nebo olej a uhlí [6]. Pyrolýzní olej může být použit jako palivo pro různé procesy. Olej obsahuje různé organické sloučeniny, které představují výchozí materiály pro výrobu cenných chemických produktů [7]. Pyrolýza je jedním z ekologicky šetrnějších způsobů zpracování kalů, takže ve srovnání se spalováním během reakce uvolněné toxické látky zůstávají v uhlí. Je to hlavní výhodou pyrolýzy kalů [9].

2.7.3 Zplyňování

Zplyňování je tepelný proces, jehož cílem je přeměna pevných kalů na syntézní plyn či spalitelný plyn. Proces zplyňování vyžaduje určité podmínky, mezi něž patří: reaktivní atmosféra, omezené množství kyslíku nebo par, teplo a tlak.

Syntézní plyn (synplyn) je směs plynů, která obsahuje oxid uhličitý (CO), metan (CH₄) a zejména vodík (H₂) [6]. Výsledný syntézní plyn ze zplyňování poskytuje mnoho příležitostí pro různá průmyslová a energetická odvětví. Tento plyn lze efektivně využít v dopravě, také pro výrobu energie, tepla. Obsah vodíku v synplynu se může lišit, ale obvykle tvoří významnou část. Vodík je perspektivní a ekologické palivo, které je považováno za alternativu k tradičním ropným produktům, jako je benzin a nafta. Lze jej také použít ve vodíkových spalovacích motorech. Jak již víme, zplyňování je tepelný proces, při kterém má velký význam teplota. Zvýšení teploty je přímo úměrné tvorbě vodíku [8].

Použití metody zplyňování při zpracování kalů je inovativním přístupem, jehož cílem je komplexně zlepšit nakládání s odpady a snížit jejich negativní dopad na životní prostředí. Tato účinná metoda přispívá nejen ke stabilizaci kalů, ale přináší i řadu dalších výhod. Zaprvé, proces zplyňování pomáhá stabilizovat chemické složení kalu. Za druhé, zplyňování je schopno rozkládat organické látky v kalu. Kromě toho metoda poskytuje další bonus v podobě ničení patogenních mikroorganismů a konečně snižuje objem kalu [5].

Je však nutné rozlišovat mezi zplyňováním a pyrolýzou, ačkoli se jedná o dva tepelné procesy, tyto metody používají odlišné podmínky, např. při pyrolýze se používá inertní prostředí, zatímco při první metodě se používá reaktivní prostředí. Výsledkem těchto dvou procesů je kromě synplynu také výroba důležitého biocharu, který se často používá v zemědělství [7].

2.7.4 Využití kalů v zemědělství

Jedním ze způsobů recyklace je jeho využití jako hnojiva v zemědělství. Díky bohatému obsahu živin recyklovaný kal může zlepšit úrodnost půdy a výnosy plodin.

Biochar je stabilní forma uhlíku, která vzniká procesem známým jako pyrolýza viz kapitola 2.7.2. Tento materiál na bázi uhlíku má jedinečné vlastnosti, které z něj činí cennou složku v zemědělství a environmentálních aplikacích. Jednou z klíčových výhod biocharu je jeho schopnost zadržovat v půdě důležité rostlinné prvky, to pomáhá vytvářet příznivější podmínky pro růst rostlin. Kromě toho používání biocharu v zemědělství může přispět ke snížení emisí skleníkových plynů. Produkce této složky váže uhlík, který pak může být dlouhodobě uložen v půdě, čím pomáhá snižovat hladinu oxidu uhličitého v atmosféře, což je důležitý aspekt v boji proti změně klimatu [7].

V odvětví zemědělství je zvláštní pozornost věnována komunálním kalům, neboť tyto kalové frakce vykazují optimální obsah dusíku a fosforu, což z nich činí praktické hnojivo. Tato hnojiva představují řadu výhod, mezi něž patří návrat organických materiálů do biocyklu a nahrazují umělá hnojiva, takovým způsobem lze dosáhnout snížení energetických nákladů.

Je však třeba vzít v úvahu i opačnou stranu – odpady, zejména kaly, obsahují těžké kovy. Používání těchto odpadů jako půdního hnojiva může vést ke zvýšení koncentrace těchto toxických složek v půdním prostředí a tím zvyšuje negativní dopad na ekosystém a lidské zdraví [10].

Studium a pečlivé řízení obsahu těžkých kovů v kalech se stává klíčovým aspektem při zvažování jejich použití v zemědělství jako hnojiva. Je třeba vyvinout účinné metody úpravy a čištění kalů, které sníží obsah toxických látek na přijatelnou úroveň, a tím minimalizují negativní environmentální a zdravotní rizika. Nicméně v zájmu účinné kontroly a regulace používání čistírenských kalů v zemědělství zavedla řada zemí omezující normy, které stanovují maximální koncentrace toxických složek v půdě i v kalech a upravují četnost jejich aplikace. Příkladem je směrnice Evropské unie (86/278/EHS) [10].

Kaly, které obsahují řadu biologicky aktivních mikroorganismů, představují významný potenciál pro využití při úpravě kontaminovaných půd. Praktické využití této technologie umožňuje nejen zlepšit kvalitu půdy, ale také snížit negativní dopad na životní prostředí a ekosystémy jako celek. Kal, často biologického původu, představuje materiál obsahující značné množství účinných látek, které jsou schopny stimulovat a zlepšovat mikrobiologickou aktivitu půdního prostředí. Tento proces, řízený aktivitou mikroorganismů v kalu, podporuje účinný rozklad zbytkových organických znečišťujících látek a přeměňuje je na bezpečnější a stabilnější sloučeniny, jako je oxid uhličitý (CO_2) a voda (H_2O). Kal slouží jako důležitý zdroj různých mikroorganismů, včetně bakterií, hub a aktinomycet, které mají jedinečnou schopnost rozkládat znečišťující látky na méně toxické formy nebo je zadržovat v organické matici. Tento proces vede ke snížení toxicity škodlivých sloučenin [13].

2.7.5 Spalování

Spalování kalů je posuzováno ze dvou hlavních hledisek. Zaprvé je představeno jako metoda utilizace kalu, která umožňuje snížení objemu kalu a jeho přeměnu na stabilizovaný popel. Za druhé je chápáno jako tepelná metoda využití kalu, která umožňuje získat energii z kalu. Spalovací proces přeměňuje energetický obsah suchého kalu na tepelnou energii srovnatelnou s výhřevností hnědého uhlí [10].

2.8 Utilizace kalu

Ve současné průmyslové společnosti pozorujeme významný nárůst objemu produkce odpadů, včetně různých druhů kalů. Je důležité poznamenat, že navzdory trvalým snahám v oblasti ekologie, daleko ne všechny kaly mohou být podrobeny plnohodnotnému zpracování nebo využity s maximální efektivitou. Proto se větší procento kalů podrobuje procesu likvidace.

2.8.1 Skládání

Převážná část kalů se ukládá na speciálních skládkách. Při nakládání s odpady se používají dva hlavní způsoby: spoluskládání, kdy se odpad mísí s ostatním domovním odpadem, a monoskládání, kdy se kaly ukládají na oddělené místo. Doposud se ve velké míře upřednostňovala monoliquidace. Určité potíže však vznikají kvůli fyzikální nestabilitě kalu. V průběhu času se uvolňují plyny, jako je metan, což má za následek nepříjemný zápach. Řešením tohoto problému je předúprava, stabilizace a odvodnění kalu. To může rovněž vést ke kontaminaci podzemních vod. Dalším problémem je, že se snižuje počet skládek, na které lze kaly ukládat [10].

2.8.2 Vypouštění odpadních vod do moře

Vypouštění kalů do moře představuje závažný environmentální problém s negativními důsledky pro mořské prostředí. Jedním z hlavních negativních aspektů vypouštění kalů do moře je znečištění vodního prostředí. Chemické látky a toxiny obsažené v kalech mohou vést ke zhoršení kvality vody a následně k narušení vodních ekosystémů. V Evropě je tato praxe zakázána od roku 1998. Navzdory tomuto zákonnému omezení však tři země pokračují ve vypouštění odpadu do moře: Irsko, Spojené království a Španělsko [10].

2.8.3 Spalování

Čistírenské kaly jsou považovány za alternativní surovinu pro výrobu elektřiny spalováním. Při spalování kalů se uvolňuje teplo, které se následně využívá k přeměně na elektřinu [12].

Při analýze dvou předchozích způsobů likvidace kalů, tj. skládkování a vypouštění do moře, se třetí způsob, tj. spalování, jeví jako atraktivnější možnost vzhledem k řadě výhod. Jednou z hlavních výhod spalování je výrazné snížení objemu kalu za vzniku malého stabilizovaného popelu, který tvoří pouze 10 % objemu odvodněného kalu. Jak již bylo

zmíněno, počet dostupných míst pro ukládání kalů se snižuje a náklady na tento proces rostou. Proto je likvidace kalů spalováním výhodnější variantou. Proces spalování nejenže přináší výrazné snížení objemu odpadu, ale také možnost produkce stabilizovaného popela, což pomáhá zlepšit nakládání s odpady a snížit negativní dopad na životní prostředí [10]. Tento přístup využití kalů lze považovat za energeticky účinný způsob využití kalů [12].

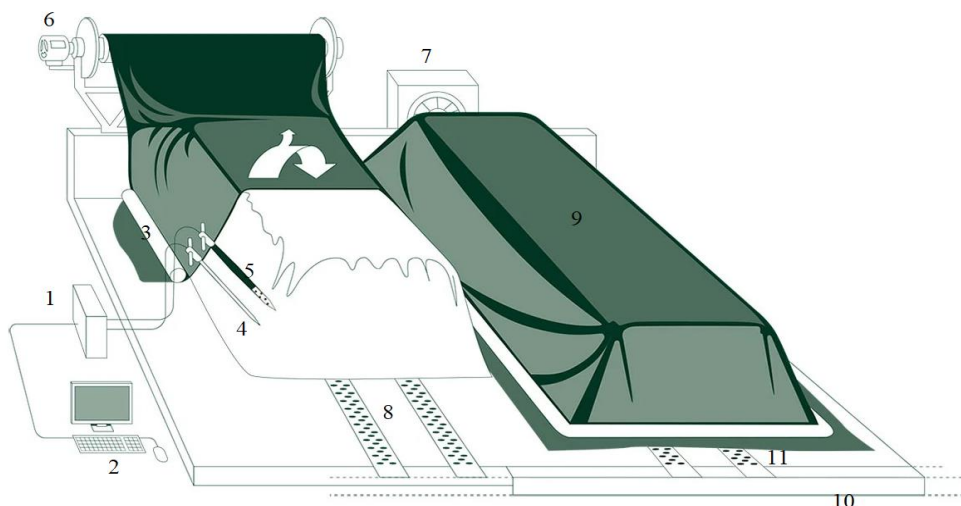
2.8.4 Kompostování

Kompostování je jednou z metod, jak využít kalů z čistíren odpadních vod. Tento proces představuje biologický rozklad organických odpadů za přítomnosti vzduchu, který je řízen člověkem s cílem vytvořit kompost [27]. Tato metoda umožňuje znovupoužití zdrojů obsažených v kalech, což činí atraktivnější alternativu k jejich recyklaci, na rozdíl od tradičních metod skladování nebo spalování. Výsledný kompost z kalů lze následně využít jako hnojivo. Během termofilní fáze kompostovacího procesu vzniká metabolické teplo, které efektivně ničí patogeny obsažené v čistírenských kalech, což umožňuje bezpečné využití tohoto materiálu v zemědělství.

Je však zásadní kontrolovat proces kompostování, zejména v závislosti na tom, jaké materiály budou přidávány do kalu. Tato variabilita ve složení kompostu může ovlivňovat mikrobiální růst, například kombinace čistírenských kalů s alkalickými materiály může inhibovat mikrobiální růst kvůli vysokému pH [28].

Zázemí pro kompostovací proces je postaveno na betonovém podkladu s mírným sklonem pro efektivní odvádění povrchového odtoku. Povrch je upraven speciálním nátěrem, který dokáže zabránit kontaminaci okolní půdy plynými látkami, které vznikají při procesu kompostování kalů. Všechny tyto látky se rozpouštějí v tenké vrstvě kondenzátu a poté stékají zpět

do materiálu, kde podléhají bakteriálnímu rozkladu. Během doby zdržení kalu dochází k provzdušňování vzduchem, aby byl mikroorganismům poskytnut kyslík. Tento proces kontroluje klíčové parametry, jako je hladina kyslíku a teplota [31]. Ilustrativní příklad kompostárny viz obr. 3.



Obrázek 3 Gore Cover System. Kompostárna: 1 – řídicí jednotka; 2 – centrální počítač; 3 – upínání krytu; 4 – sonda pro měření teplotního profilu; 5 – sonda pro měření teploty a obsahu kyslíku; 6 – mechanismus navíjení membrány; 7 – aerační jednotka; 8 – aerační potrubí; 9 – Kryt GORE® Cover; 10 – drenážní systém 11 – aerační žlaby, upraveno dle [31],[32]

Kompostování se skládá ze tří fází. První z nich je fáze rozkladu, kde dochází k aktivnímu rozkladu organických látek termofilními organismy. Tyto mikroorganismy zahajují proces rozkladu komplexních organických sloučenin na jednodušší anorganické látky, což vede ke zvýšení teploty hromady kompostu. Během této fáze se uvolňuje oxid uhličitý a další plynné produkty, což způsobuje snížení hmotnosti původních organických materiálů. Tato aktivita mikroorganismů spouští tepelný proces, kde teplota v hromadě kompostu rapidně stoupá, což je klíčovým momentem první fáze kompostování.

Ve druhé fázi kompostování nastává odlišný obrat ve srovnání s první fází, kdy dojde k postupnému snižování teploty. Termofilní mikroorganismy ustupují a místo nich se objevují jiné bakterie, houby a další mikroorganismy. Tyto nové mikroorganismy přebírají roli přetváření zbývající organické hmoty na stabilnější látky. Teplota hromady kompostu se stabilizuje a v této fázi se začínají tvořit humusové látky, což představuje stabilizovaný produkt této fáze kompostování. Během této změny se mění fyzikální charakteristiky kompostu, včetně barev, vůně a struktury. Dochází opět k poklesu celkové hmotnosti materiálu.

Třetí a poslední fáze je dozrávání. Kal se stabilizuje, ustálí se jeho teplota a hmotnost. Anorganické látky začnou vytvářet pevné vazby s organickými sloučeninami za vzniku kvalitního a stabilního humusu [29].

2.9 Přehled

Tabulka 1 uvádí produkci kalů v čistírnách odpadních vod (ČOV) v České republice a způsoby, jakými jsou tyto kalové látky zpracovávány nebo zneškodňovány. Měřítkem je množství suché hmoty v tunách. Z prvního pohledu je patrný trend produkce kalů v průběhu let. Produkce kalů zpracovaných v ČOV má významné fluktuace, ale obecně lze vidět nárůst

v produkci kalů od roku 2005 do roku 2022. V roce 2005 bylo vyprodukováno 171 888 tun suché hmoty kalů, zatímco v roce 2022 to činilo 197 991 tun.

Pokud jde o způsoby zneškodnění, přímá aplikace a rekultivace, kompostování, skladování, spalování a jiné metody jsou uvedeny jako hlavní způsoby zpracování kalů.

Z tabulky je zřejmé, že přímá aplikace a rekultivace byly významnými způsoby zpracování v letech 2005 až 2010, ale od té doby jejich význam výrazně klesl. Naopak, kompostování, skladování a spalování kalů získávají na významu. Zvláště kompostování se zvýšilo od roku 2010 do roku 2022, hodnoty vyrostli o 75,23 %, což naznačuje rostoucí trend v uplatňování této metody zpracování kalů. Od roku 2022 bylo zkompostováno 79,777 tun sušiny kalů. Na druhém místě použití je spalování. Od roku 2010 do 2022 hodnoty vyrostli o 215%.

Poslední sloupec, označený jako "jiné metody", naznačuje, že existují další metody, které nebyly specificky uvedeny. Je možné, že tyto další metody zahrnují nové inovace v oblasti zpracování kalů, které se rozvíjejí a mohou být významné pro budoucnost zneškodňování kalů.

Tab.1 Produkci kalů v ČOV [30]

Rok	Produkce kalů celkem (v t sušiny)	Způsob zneškodnění kalů				
		přímá aplikace a rekultivace	kompostování	skládkování	spalování	Jiné metody
2005	171,888	34,467	88,820	12,027	20,000	36,554
2010	170,689	60,639	45,528	6,177	3,336	55,009
2011	163,818	61,750	45,985	9,527	3,538	43,018
2012	168,190	51,912	53,222	9,340	3,528	50,188
2013	154,274	54,713	50,384	7,123	3,232	38,822
2014	159,162	47,830	60,511	5,236	3,400	42,185
2015	172,997	63,061	67,065	6,513	2,167	34,191
2016	173,709	62,551	65,163	10,183	4,814	30,998
2017	178,077	75,451	60,930	11,809	4,736	25,151
2018	202,358	88,883	64,515	17,728	19,440	11,792
2019	196,967	90,663	63,462	16,869	15,206	10,767
2020	192,393	63,064	84,747	15,225	21,330	8,027
2021	196,577	66,082	81,903	13,753	23,562	11,277
2022	197,991	63,260	79,777	19,444	25,100	10,410

2.10 Metody odstraňování těžkých kovů

Pro odstraňování těžkých kovů z vody byla navržena a vyvinuta řada metod, které se obecně dělí na dva hlavní typy: abiotické a biotické metody. Abiotické metody zahrnují různé

technologie, jako je membránová filtrace, chemické srážení, iontová výměna, reverzní osmóza a adsorpce. Z těchto metod je adsorpce často považována za nejúčinnější přístup v mnoha případech odstraňování těžkých kovů z vody.

Je však třeba poznamenat, že tyto technologie nejsou bez nevýhod a rizik pro životní prostředí. Zejména jsou často spojeny s vysokými náklady na energii a značnými ekonomickými náklady, což omezuje jejich široké použití a dostupnost. Kromě toho mohou některé metody vytvářet odpad nebo používat chemikálie, což může mít také negativní dopady na životní prostředí a lidské zdraví [14].

Čistírenský kal, produkovaný jako vedlejší produkt v procesech úpravy vody, představuje materiál s významným potenciálem jako adsorbent pro odstraňování různých kontaminantů z prostředí. Tento kal je složen z různorodých látek a částic, které vykazují schopnost interakce s rozličnými znečišťujícími látkami, včetně těžkých kovů. Díky svým adsorpčním vlastnostem má schopnost vázat škodlivé látky a umožňuje tak jeho využití v procesech úpravy a zlepšování vody. Procesy adsorpce, které kal poskytuje, jsou zásadní pro zachycení a odstranění kontaminantů, čímž přispívá k eliminaci škodlivých látek a zlepšení kvality vody.

2.11 Využití kalu jako adsorbentu

Se zpřísněním právních předpisů upravujících nakládání s čistírenskými kaly, jejich likvidaci a s rostoucími náklady na metody zpracování kalů došlo k nárůstu produkce tohoto druhu odpadu. To vedlo k hledání alternativních strategií pro využití tohoto druhu odpadu, které jsou podrobněji popsány v kapitole 2.7. Jedním ze slibných přístupů, který přitahuje pozornost, je přeměna kalů na adsorbenty. To má potenciál zvýšit hodnotu a účinnost nakládání s kaly [16].

Adsorpce je proces, při kterém atomy rozpuštěných látek, kapalin a plynů ulpívají na povrchu prostřednictvím interakce různých sil mezi částicemi (atomy, molekuly, ionty) a povrchem adsorbentu. V závislosti na povaze vazeb existují 2 typy adsorpce: fyzikální a chemická.

Při fyzikální adsorpci působí slabé Van der Waalovy síly a v případě chemické adsorpce chemické vazby ve formě kovalentních nebo iontových vazeb [14].

Pro použití kalu jako adsorbentu je nutné provést jeho předaktivaci, kterou lze realizovat fyzikálními a chemickými metodami.

2.11.1 Kaly na bázi uhlíku

První způsob výroby adsorbentu je založen na potenciálu čistírenského kalu jako suroviny pro výrobu aktivního uhlí díky jeho uhlíkatému složení. Kvalita adsorbentu je určena jeho schopností zadržovat kontaminanty v jeho pórové struktuře, kterou lze měřit pomocí Brunauer, Emmetta a Tellera (BET) povrchu na základě příjmu dusíku. Významnou část sekundárního kalu tvoří mikroorganismy, které mají buněčné stěny tvořené převážně peptidoglykany a polysacharidy. Při karbonizaci vznikají z polysacharidů makropóry

a mezopóry, zatímco peptidoglykany tvoří mikropóry. Aktivaci chceme maximalizovat povrch BET pro zlepšení adsorpce kalu.

Při chemické aktivaci je několik důležitých faktorů: teplota aktivace, typ aktivátoru, koncentrace aktivátoru a přísadky [22].

Chemická aktivace může být provedena pomocí činidel, jako je HCl, KOH, ZnCl₂ a H₃PO₄, což pomáhá zvětšit povrch adsorbentů. Oplachování sraženiny HCl může snížit anorganický obsah. Různá činidla mají různé účinky na poréznost adsorbentů: kyselá činidla podporují vývoj pórů reakcí s funkčními skupinami kyslíku, zatímco báze, jako je KOH, reagují přímo s uhlíkem a zvětšují povrch [16].

V procesu aktivace kalu za účelem vytvoření uhlíkových materiálů hraje důležitou roli koncentrace aktivátoru. Zvyšování koncentrace aktivátoru často zvyšuje plochu pórů ve struktuře materiálu. Pokud však koncentrace aktivátoru překročí určité hodnoty, dochází k opačnému efektu, což vede k nežádoucím důsledkům. Důvodem je hyperaktivace, která vede k destrukci stěn pórů.

Je třeba poznamenat, že příliš nízká koncentrace aktivátoru nemusí stačit k výrazné změně vlastností uhlíkového materiálu. V některých případech použití nízké koncentrace aktivátoru může být účinek téměř nezatelný.

Pro určení optimální koncentrace aktivátoru je třeba vzít v úvahu vlastnosti a typ výchozí suroviny. Různé vstupní suroviny mohou vyžadovat různé koncentrace aktivátoru, aby bylo dosaženo požadovaných vlastností uhlíkového materiálu [22].

Pórovitost adsorbentu významně ovlivňuje jeho schopnost absorbovat nečistoty. Vysoká poréznost však nemusí být dostatečná, pokud chemické složení povrchu není vhodné pro cílové kontaminanty. Znalost chemie povrchů hraje klíčovou roli při určování účinnosti adsorbentu při absorpci určitých kontaminantů. Jedním z důležitých parametrů chemického složení uhlíkatých materiálů je pH. Ten parametr adsorbentu ovlivňuje jeho schopnost adsorbovat různé typy znečišťujících látek. Například kyselá nebo alkalická povaha uhlíku může přednostně ovlivňovat adsorpci alkalických nebo kyselých nečistot.

Fyzikální aktivace kalu je založena na spalování uhlíku a může také zvýšit poréznost uhlíku, ale obsah anorganických látek v kalu může tento proces omezovat [16].

Proces fyzikální aktivace kalů nebo materiálů na bázi uhlíku obvykle probíhá ve dvou po sobě následujících fázích. První fáze zahrnuje proces karbonizace, který probíhá při nízkých teplotách, často mezi 400 a 700 °C. Tato fáze podporuje rozbití příčných vazeb mezi atomy uhlíku a jejich reorganizaci za vzniku stabilnější struktury.

Druhá fáze, nazývaná aktivace plynem, začíná po karbonizaci při vyšších teplotách, často mezi 800 a 1 200 °C. V této fázi se k aktivaci uhlíkového materiálu používají různé plyny. Mezi nejčastěji používané aktivační plyny patří oxid uhličitý (CO₂), kyslík (O₂), dusík (N₂) a další. Právě tento krok hraje rozhodující roli při vytváření nebo zvyšování pórovitosti vnitřní struktury uhlíkových materiálů.

Použití různých plynů pro aktivaci ve druhé fázi je klíčovým faktorem při určování pórovitosti a celkové struktury uhlíkových materiálů. Tento proces ovlivňuje velikost, tvar

a počet pórů v materiálu, což zase může významně ovlivnit jeho konečné vlastnosti a schopnost adsorbovat různé látky [22].

Tímto způsobem se z čistírenských kalů získávají adsorbenty chemickou aktivací vysušeného kalu i jeho karbonizací [16].

2.11.2 Kaly na bázi železa

Další způsob využití kalu jako adsorbentu je založen na využití materiálů na bázi železa, zejména nanočástic, v oblasti sorpce [17]. Kaly na bázi železa jsou široce považovány za účinné materiály pro proces adsorpce těžkých kovů z prostředí. Tyto materiály mají vysokou adsorpční kapacitu, která je dána jejich složením na bázi železných částic. Právě díky vysokému specifickému povrchu a malé velikosti těchto částic je dosaženo požadovaného počtu aktivních center pro provádění adsorpční reakce [15]. Přírodní oxidy železa, například hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a magnetit (Fe_3O_4), jsou zvláště zajímavé díky svému velkému povrchu a snadné separaci od vody pomocí magnetů po sorpčním procesu. Jsou také dostupnějším sorbentem. Tyto typy adsorbentů jsou vysoce účinné při pohlcování těžkých kovů, zejména arsenu [17].

Získávání vysoce kvalitních a nákladově efektivních zdrojů železa představuje v průmyslových procesech významnou výzvu. Zároveň neustále vznikají obrovské objemy železných kalů, které jsou vypouštěny do čistíren podzemních vod, což představuje významný odpad z průmyslové činnosti. Použití těchto železných suspenzí jako materiálu pro adsorpční procesy se však stává důležitým kvůli jejich několika výhodám [15]. Ocelová struska – materiál pocházející z výroby oceli, vyniká schopností účinně adsorbovat těžké kovy z vodných médií. Tento účinek je dán jak složením, tak strukturními vlastnostmi strusky. Složení zahrnuje různé oxidy, např. oxid železitý (Fe_2O_3), oxid hlinitý (Al_2O_3), oxid vápenatý (CaO) atd. Tyto složky mají chemické vlastnosti, které umožňují interakci s těžkými kovy ve vodě a půdě. Kromě toho jsou na povrchu ocelové strusky pozorovány drsné struktury a nerovnoměrně rozložené jemné částice, což může být způsobeno nevyváženými termodynamickými podmínkami při její tvorbě viz obrázky 4 a 5. Tato nerovnoměrná mikrostruktura činí strusku poréznější, což přispívá k její dobré schopnosti adsorbovat kontaminanty z vody.

Důležitou podmínkou pro účinnou adsorpci těžkých kovů ocelovou struskou je její struktura. Vysoký obsah železa a malá velikost částic poskytují velký kontaktní povrch mezi struskou a vodou, což zvyšuje počet aktivních míst pro adsorpci kovů z vodného roztoku. Navíc adsorpční procesy, ke kterým dochází při interakci strusky s kontaminovanými vodami, mají další pozitivní vliv na životní prostředí. Kromě odstraňování nečistot může materiál snižovat kyselost vody díky jejímu alkalickému prostředí. Tím se zlepšuje ekologický stav nádrží a přispívá k celkovému zlepšení kvality vody, která je bezpečná pro živé organismy i člověka [33].

Kaly na bázi železa jsou díky své schopnosti odstraňovat těžké kovy významné při odstraňování arsenu z vodních zdrojů. Arzen, hlavní přírodní kontaminant ve vodě, pochází především z různých přírodních a antropogenních zdrojů. Mezi tyto zdroje patří horniny,

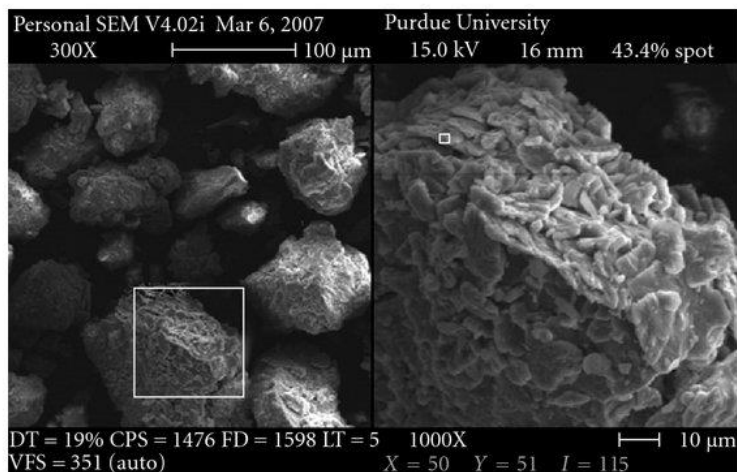
půda, různá průmyslová odvětví (včetně těžby, zpracování skla) a používání insekticidů a pesticidů, jakož i vyplavování ze skládek. Do přírodních vodních útvarů se prvek dostává především erozí a rozpouštěním.

Kromě svého původu představuje arsen vážnou hrozbu pro lidské zdraví. V přírodních vodách se vyskytuje jak v anorganické, tak v organické formě. Zvláště nebezpečná je anorganická forma, která může způsobit akutní otravu, k jejímž příznakům patří zvracení, průjem, celková slabost a v některých případech i ztráta vědomí a smrt. Vzhledem k jeho škodlivým vlastnostem je účinné odstraňování arsenu z vody zásadní pro zachování veřejného zdraví a bezpečnosti [18],[19].

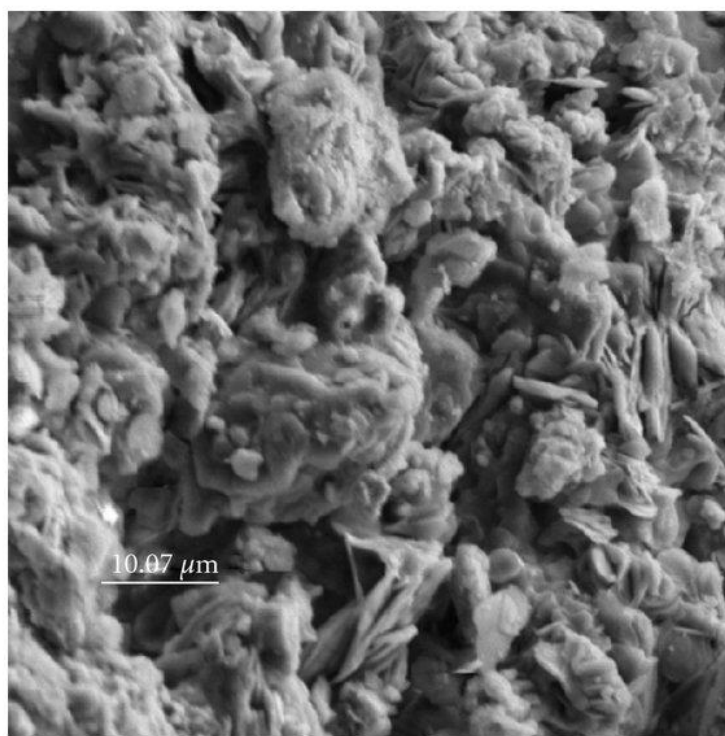
2.11.3 Druhy železných strusek

Kal na bázi železa je odpadní produkt vznikající při výrobě nebo zpracování železa nebo oceli. V tomto kalu mohou být přítomny různé druhy železného odpadu, včetně železných strusek vznikajících při procesu výroby oceli v různých typech pecí.

- Vysokopecní struska (BFS). Vyskytuje se při výrobě litiny ve vysokých pecích. BFS obsahuje několik hlavních složek, včetně oxidů křemíku (SiO_2), hliníku a železa ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$), vápníku (CaO) a hořčíku (MgO).
- Základní kyslíková struska (BOFS). Vzniká při přeměně litiny na ocel. Obsahuje také řadu oxidů (Fe_2O_3 , CaO , MgO , SiO_2).
- Struska z elektrické obloukové pece (EAFS). Vyskytuje se při výrobě oceli v elektrických obloukových pecích. Obsahuje vysoké procento železa. Jeho charakteristiky se mohou lišit v závislosti na koncentraci oxidu vápenatého (CaO): nízká koncentrace CaO charakterizuje redukční EAFS a vyšší koncentrace CaO charakterizuje oxidační EAFS.
- Struska z pánvové pece (LFS). Vyskytuje se při procesu čištění litiny v konvertorech pece na tavení legované oceli. Větší procento tvoří křemičitany vápenaté, dále hematit (Fe_2O_3), magnetit (Fe_3O_4), wüstit (FeO).
- Linecká-Donawitzská struska (LDS). Vzniká během procesu výroby oceli metodou Linz-Donawitz. Metoda se používá k čištění kovů od nečistot. Hlavními složkami strusky Linz-Donawitz (LDS) jsou obvykle oxidy kovů a další nečistoty, které byly odstraněny [34].



Obrázek 4 Mikrofotografie SEM vzorku strusky BOF [35].



Obrázek 5 Mikrofotografie SEM vzorku strusky EAF [35].

2.12 Legislativa

Sedimentární kaly z procesů úpravy vody mohou obsahovat toxické látky, které představují potenciální hrozbu pro životní prostředí a lidské zdraví. Je třeba poznamenat, že tvorbě kalů nelze zcela zabránit, protože jde o nedílný proces při úpravě vody. Důležitým aspektem je omezení vnosu nebezpečných látek do odpadních vod. Důležitou strategií je však minimalizovat množství vznikajícího kalu.

V dnešní společnosti jsou požadavky na zpracování kalů stále přísnější a složitější kvůli přísnějším ekologickým normám. Metody likvidace kalů byly popsány v kapitole 2.8, některé z nich jsou v některých zemích zakázány. Je důležité poznamenat, že v České republice je zakázáno ukládat kaly na skládky [23].

Zákon č. 541/2020 Sb., známý také jako Zákon o odpadech, představuje v České republice klíčový legislativní dokument, který reguluje problematiku nakládání s odpady.

Odstavec 68 uvádí o úpravě kalů před použitím na zemědělské půdě. První odstavec říká o povinnosti provozovatele čistírny odpadních vod, který nezpracovává kaly, převést kaly určené k použití na zemědělské půdě do zařízení na zpracování kalů. Druhý odstavec uvádí o tom, že osoba, která provedla úpravu kalu, je povinna po úpravě kalu vypracovat program použití kalů a předložit ho ke schválení Ústřednímu kontrolnímu a zkušebnímu ústavu zemědělskému před prvním předáním upraveného kalu k využití na zemědělské půdě. Třetí odstavec stanovuje podmínky pro smíchání kalů určených pro zemědělskou půdu, uvádí, že směs kalů může provádět pouze osoba, která kal upravila, s jiným upraveným kalem nebo s látkami vymezenými ministerstvem. Tato směs musí splňovat všechny požadavky na využití kalů na zemědělské půdě, včetně mikrobiologických kritérií a ověření koncentrací rizikových látek stanovených ministerstvem. Čtvrtý a pátý odstavec uvádí povinnost osoby, která upravila kal, předat tento kal osobě uvedené ve schváleném programu použití kalů nebo do zařízení ke skladování kalů uvedených v programu použití kalů. Dále se zmiňuje, že upravený kal může být skladován a dočasně uložen za podmínek stanovených ministerstvem.

V odstavci 69 se uvádí, že použití kalů na zemědělské půdě podléhá povinnostem. První odstavec definuje podmínky pro použití kalů na zemědělské půdě. Upozorňuje, že kaly by měly být upraveny s ohledem na výživu rostlin a musí být v souladu se schváleným programem použití kalů. Dále se zdůrazňuje, že použitím kalů nesmí dojít k degradaci kvality půdy ani kvality povrchových a podzemních vod. Navíc se určuje, že kal smí využít na zemědělské půdě pouze právnická nebo podnikající fyzická osoba, která tuto půdu užívá. Druhý odstavec stanovuje podrobné technické podmínky pro používání upravených kalů na zemědělské půdě. Zohledňuje přípustné množství kalů na hektar, mezní hodnoty koncentrací rizikových látek a těžkých kovů stanovené ministerstvem. Uvádí se, že splnění podmínek pro použití kalů posuzuje se zvlášť pro každý zdroj kalů ve vztahu k určitému území. Třetí odstavec upřesňuje oblasti, kde je použití kalů zakázáno na zemědělské půdě, včetně chráněných území přírody a krajiny, lesních porostů, ochranných pásmech vodních zdrojů a dalších lokalit. Dále stanovuje kritéria, při nichž je zakázáno použití kalů, jako je obsah rizikových látek, pH půdy, nebo mikrobiologická kritéria. Čtvrtý odstavec zmiňuje, že ministerstvo vydá vyhlášku s mezními hodnotami koncentrací rizikových látek v zemědělské půdě, mezními hodnotami koncentrací těžkých kovů, které mohou být přidány do půdy za 10 let, a s postupy analýzy kalů a půdy, včetně metod odběru vzorků [24].

Kal může být efektivním hnojivem, přestože je důležité si uvědomit potenciální rizika spojená s jeho používáním pro hnojení půdy. Využití kalů může způsobit kontaminaci jak půdních, tak vodních zdrojů. Z tohoto důvodu je nezbytné stanovit koncentrační limity pro kontaminující látky obsažené v kalu. Do roku 2017 v České republice byla platná vyhláška

č. 382/2001 Sb., která se zaměřovala na regulaci používání organických hnojiv, zejména kalů, v zemědělství. Tato vyhláška stanovovala technické, organizační a kvalitativní požadavky, jež musí být respektovány při aplikaci těchto hnojiv. V České republice je v současné době platná vyhláška č. 474/2000 Sb. o stanovení požadavků na hnojiva. Jedná se o legislativní dokument, jenž stanovuje limity a požadavky na obsah různých látek v hnojivech s cílem minimalizovat riziko negativních vlivů na půdu, vodu a celkové životní prostředí, a to v důsledku možné kontaminace. Vyhláška specifikuje podmínky, za kterých je povoleno využít kal nebo jiné organické hnojivo v zemědělství. Dále stanovuje kritéria pro hodnocení jejich kvality vzhledem k obsahu kontaminantů, včetně mikrobiální kontaminace. Důraz je kladen na používání stabilizovaných kalů jako jediného povoleného typu pro aplikaci v zemědělských oblastech, s cílem minimalizovat riziko kontaminace a negativní vlivy na půdu a rostliny pěstované v těchto oblastech [25],[26],[38].

2.13 Těžké kovy

Tab. 2 Limity výskytu kovů a těžkých kovů ve vodě, upraveno dle [21]

Kovy a těžké kovy	Povolený limit
arsen	10 µg/l
rtuť	0,001 mg/l
kadmium	0,001 mg/l
zinek	5 mg/l
měď	0,1 mg/l
beryllium	0,0002 mg/l
stříbro	0,05 mg/l
chrom	0,05 mg/l
vanad	0,1 mg/l
hliník	0,2 mg/l

Těžké kovy, které jsou emitovány z různých zdrojů, představují závažný environmentální problém, který má negativní dopad na vodní ekosystémy. Tato forma znečištění má škodlivé následky na životní prostředí, zasahuje do života rostlin a živočichů a má i dopad na lidské zdraví. Představují mimořádnou hrozbu pro vodní organismy i při malých koncentracích. Důležité je si uvědomit, že těžké kovy vykazují schopnost perzistence v životním prostředí. Tito znečišťující látky mají také tendenci k bioakumulaci a biomagnifikaci v potravních řetězcích, což vytváří závažné riziko pro ekosystémy. Jejich přítomnost v nepatrných množstvích ve vodním prostředí může mít mimořádně toxické účinky na člověka a další druhy organismů, což představuje vážné zdravotní riziko. Stupeň toxicity kovu je ovlivněn různými faktory, včetně jeho chemického složení, biologických funkcí a doby expozice organismu. Způsob, jakým se těžké kovy chovají v prostředí a jejich schopnost hromadit

se v organismech, zvyšuje rizika pro lidské zdraví a biologickou rozmanitost vodních ekosystémů [20]. Mezi tyto kovy patří Cu, Zn, Cd, Hg, Pb, Cr, Ni a polokovy: As a Se.

Stanovení limitů pro těžké kovy a další kovy ve vodě je důležitým aspektem zajištění bezpečnosti viz tab. 2. Existují maximální přípustné limity a normy pro těžké kovy ve vodě stanovené speciálními organizacemi.

2.14 Izotermy

2.14.1 Langmuierova izoterma

Langmuierova izoterma je nejjednodušší izoterma, která se používá k popisu adsorpce. Tato modelová představa předpokládá, že adsorbát tvoří na povrchu adsorbentu jednovrstvý povlak. Jinými slovy, adsorpce probíhá v jedné vrstvě na povrchu adsorbentu. Druhým předpokladem Langmuierovy izotermy je homogenita povrchu adsorbentu, což znamená, že energie adsorpce je stejná pro všechna adsorpční místa [36].

Rovnice izotermy:

$$q_e = \frac{Q_0 \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$$

q_e je množství adsorbovaného kovu na gram adsorbentu v rovnovážném stavu (mg/g)

Q_0 je maximální krycí schopnost monovrstvy (mg/g)

K_L je Langmuierova izotermická konstanta (L/mg)

C_e je rovnovážná koncentrace adsorbátu (mg/l)

Parametr R_L je znám jako separační faktor.

Pokud je $R_L > 1$, není adsorpce příznivá.

Pokud je $R_L = 1$, je adsorpce lineární, což znamená, že adsorbát je rovnoměrně adsorbován na celém povrchu adsorbentu.

Pokud $0 < R_L < 1$, znamená to příznivé adsorpční podmínky.

Je-li $R_L = 0$, znamená to, že adsorpce je nevratná [37].

$$R_L = \frac{1}{1 + (1 + K_L \cdot C_0)}$$

kde C_0 je počáteční koncentrace.

2.14.2 Freundlichova izoterma

Předpokládá nehomogenní adsorpci a povrchovou heterogenitu [37].

Rovnice izotermy:

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$$

kde Q_e je množství adsorbovaného kovu na gram adsorbentu v rovnovážném stavu (mg/g)

K_f je Freundlichova izotermická konstanta (mg/g)

n je intenzita adsorpce

Parametr K_f popisuje adsorpční kapacitu adsorbentu a charakterizuje adhezi mezi sorbentem a sorbátem. Parametr $1/n$ je funkcí síly adsorpce v adsorpčním procesu a ukazuje nehomogenitu povrchu. Pokud je n v rozmezí jedna až deset, znamená to příznivý sorpční proces.

Pokud $0 < \frac{1}{n} < 1$, znamená to příznivé adsorpční podmínky.

Pokud $\frac{1}{n}$ se blíží nule, což svědčí o heterogennějším povrchu.

Pokud $\frac{1}{n} > 1$ ukazuje na kooperativní adsorpci [36],[37].

2.14.3 Temkinova izoterma

Tato izoterma popisuje interakci mezi adsorbátem a adsorbentem. Předpokládá, že adsorpční energie molekul klesá lineárně. Předpokládá také, že všechna aktivní centra mají stejnou adsorpční energii [37].

Rovnice izotermy:

$$q_e = \frac{R \cdot T}{B} \cdot \ln(A_T \cdot C_e)$$
$$B = \frac{R \cdot T}{b_T}$$

kde R je univerzální plynová konstanta (8,314 J/mol/K)

T je teplota (298 K)

A_T je rovnovážná vazebná konstanta Temkinovy izotermy (L/g)

b_T je Temkinova izotermická konstanta

B je konstanta vztažená k sorpčnímu teplu (J/mol)

2.15 Průzkum předchozích prací

Podobný experiment, který jsem provedl pro svou diplomovou práci, již byl proveden v minulosti. Výzkum provedený Michalem Hegedusem a jeho kolegy zahrnoval experiment, ve kterém byl použit kal na bázi železa jako sorbent k odstraňování těžkých kovů z průmyslových odpadních vod. Výsledky ukázaly, že materiál připravený z tohoto kalu při teplotě 500 °C má vysokou účinnost při odstraňování As(V), jednoho z těžkých kovů. Maximální koncentrace As(V) zachycená materiálem bez předchozí úpravy odpadních vod dosáhla 700 µg/g. To svědčí o potenciálu využití kalu založeného na železe jako sorbentu k čištění průmyslových odpadních vod od těžkých kovů [17].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Chemikálie

Kalibrační standard roztoku olova ($c = 1 \pm 0,002 \text{ g/dm}^3$), ANALYTIKA, spol. s r o.

Kalibrační standard roztoku zinku ($c = 1 \pm 0,002 \text{ g/dm}^3$), ANALYTIKA, spol. s r o.

Kalibrační standard roztoku chromu ($c = 1 \pm 0,002 \text{ g/dm}^3$), ANALYTIKA, spol. s r o.

Kalibrační standard roztoku niklu ($c = 1 \pm 0,002 \text{ g/dm}^3$), ANALYTIKA, spol. s r o.

Kyselina dusičná HNO_3 (65 % p.a.), PENTA

Kyselina chlorovodíková (35%), PENTA

Kal na bázi železa (dodáno jako zkušební sorbent GEOTEST Brno)

3.2 Pomůcky a zařízení

Atomový absorpční spektrofotometr (SolarAA), Thermo s příslušným software Solaar32

Analytické váhy, Scaltec

Třepačka, Merci

Sušárna, Memmert

3.3 Metody

3.3.1 Úprava kalu

Úprava kalu zahrnovala několik kroků. Začalo se odebráním přibližně 150 g kalu, který byl následně vysušen v sušárně při teplotě $105 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 3 hodin. Poté byl kal rozemlet pomocí třecí misky a tyče a následně sušen po dobu 24 hodin při laboratorní teplotě.

Dalším krokem bylo odebrání 20 g suchého kalu, který byl rozdělen do dvou láhví s šroubovacím uzávěrem (po 10 g do každé). Do každé láhve bylo přidáno 200 ml předem připravené 3M kyseliny chlorovodíkové. Láhve byly následně třepány na třepačce po dobu 24 hodin. Tím byla provedena aktivace kalu.

Po aktivaci následovala filtrace za sníženého tlaku pomocí nůče s fritou. Nakonec filtry byly nechány vyschnout za laboratorní teploty po dobu 24 hodin. Na závěr bylo získáno 20 g aktivovaného kalu. Dále bylo provedeno stanovení sušiny.

3.3.2 Stanovení sušiny

Do dvou vysoušecích misek bylo vloženo přibližně 3 g vzorku kalu. Vzorky byly zváženy společně s víčkem na analytických váhách. Poté byly vysušeny při teplotě $105 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu čtyř hodin. Po skončení sušení byly misky s vzorky ihned uzavřeny víčkem a nechány zchladnout v exsikátoru. Po vychlazení byly oba vzorky znovu zváženy v misce s víčkem. Nakonec bylo provedeno stanovení sušiny a hmotnostní vlhkosti.

V tabulce č. 3 a 4 jsou uvedeny hmotnosti vzorku kalu před a po sušení a vypočítané sušiny pro každý vzorek.

Tab. 3 Hmotnosti vzorku kalu před a po sušení

č. vzorku	Hmotnost (g)	
	před sušení	po sušení
1	3,1226	1,9056
2	3,1220	1,9840

Tab. 4 Sušina vzorků kalu (%)

č. vzorku	sušina (%)
1	38,97393
2	36,4510

Vypočet sušiny byl vypočítán podle rovnice:

$$\text{sušina} = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m_1} (\%)$$

kde m_1 je hmotnost vzorku před sušením, m_2 je hmotnost vzorku po sušení.

3.3.3 Příprava vzorku

Pro provedení experimentu zaměřeného na adsorpci těžkých kovů byly připraveny vzorky prvků jako olovo (Pb), zinek (Zn) a nikl (Ni) s použitím aktivovaného a neaktivovaného kalu.

První část experimentu zahrnovala přípravu sady vzorků pro každý prvek s aktivovaným kalem. Na začátku pomocí analytických vah bylo cca 0,12 g aktivovaného kalu přeneseno do šesti plastových lahviček. Poté byla připravena koncentrační řada o hodnotách 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7 mg/l pro každý prvek. Každý vzorek byl dále zředěn 3 % kyselinou dusičnou. Připravené vzorky byly umístěny do třepačky a třepány po dobu 24 hodin.

Ve druhé části experimentu byl pro každý prvek použit neaktivovaný kal. Postup byl shodný s první částí. Celkově bylo připraveno 12 vzorků pro každý prvek, přičemž každý vzorek byl připraven s použitím dvou typů kalů (aktivovaný a neaktivovaný) a různými koncentracemi.

3.3.4 Příprava kalibrace

Pro kalibrační křivky byly připraveny koncentrační řady z kalibračních standardních roztoků těžkých kovů o koncentraci $1,000 \pm 0,002 \text{ g/dm}^3$. Každý roztok byl ředěn 3 % kyselinou dusičnou. Nejprve bylo do odměrných baněk připraveno 100 ml zásobního roztoku

o koncentraci 0,1 g/l, ze kterého byly následně připraveny kalibrační roztoky o koncentraci: 0,2; 0,3; 0,5; 0,6; 0,7 mg/l.

3.3.5 Analytické metody

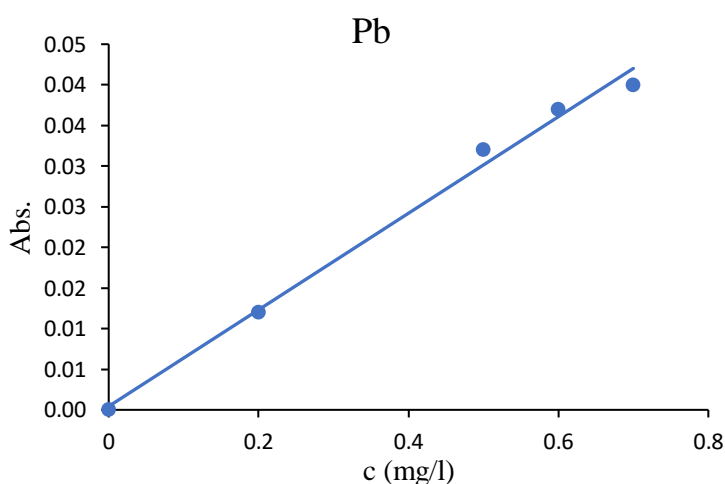
Pro stanovení vybraných kovů v rámci experimentu byla použita metoda atomové absorpční spektrometrie s plamenovou atomizací (AAS), a nastavení metod bylo provedeno pomocí softwaru Solaar32. V tabulce č.5 jsou uvedeny parametry pro měření roztoků prvků. Pro analýzu byla použita směs acetylenu a vzduchu jako plyn pro hoření. Během procesu měření byla nejprve nastavena metoda a výbojka v souladu s kovem, který byl analyzován. Poté byl změřen blank a následně kalibrační roztoky, jejichž výsledky byly použity k sestavení kalibračních křivek pro stanovení koncentrací jednotlivých prvků. Výsledky analýzy byly zpracovávány v programu Excel.

Tab. 5 Parametry pro stanovení vybraných kovů

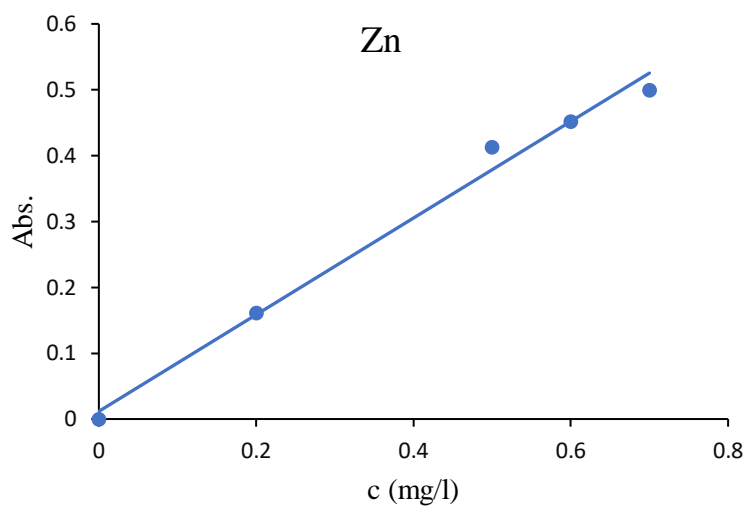
-	Pb	Zn	Ni
Vlnová délka (mm)	217,0	213,9	232,0
Výška hořáku (mm)	7,0	7,0	7,0
Průtok plynu (l/min)	1,1	1,2	0,9

3.3.6 Kalibrace

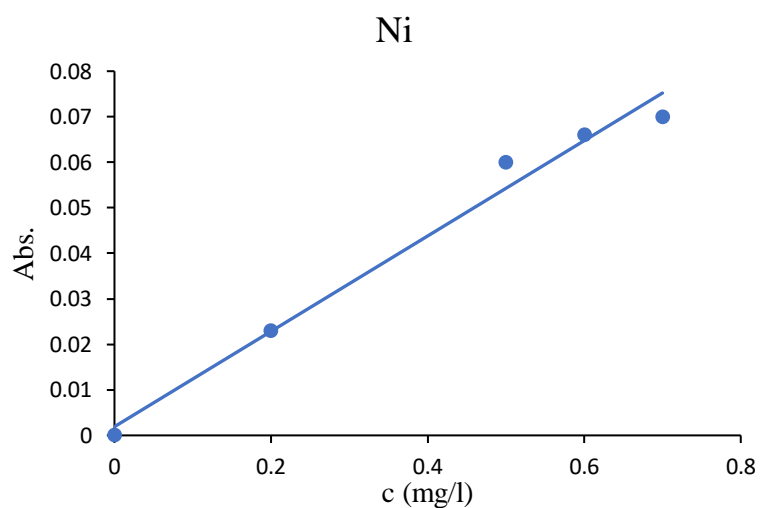
Dole jsou uvedeny grafy kalibrační závislosti naměřeného signálu na koncentraci analytu. Tato závislost je vyjádřena v podobě matematické rovnice regrese $y = ax + b$, která umožňuje stanovit koncentraci analytu ve vzorku.



Graf 1 Kalibrační křivka pro Pb



Graf 2 Kalibrační křivka pro Zn



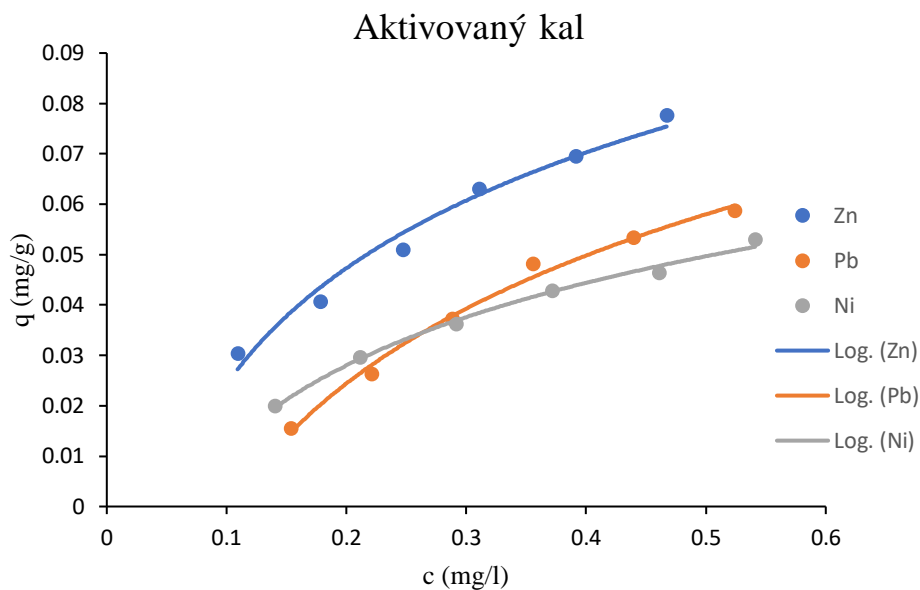
Graf 3 Kalibrační křivka pro Ni

Tab. 6 Rovnice regrese odvozené z kalibračních křivek pro různé prvky

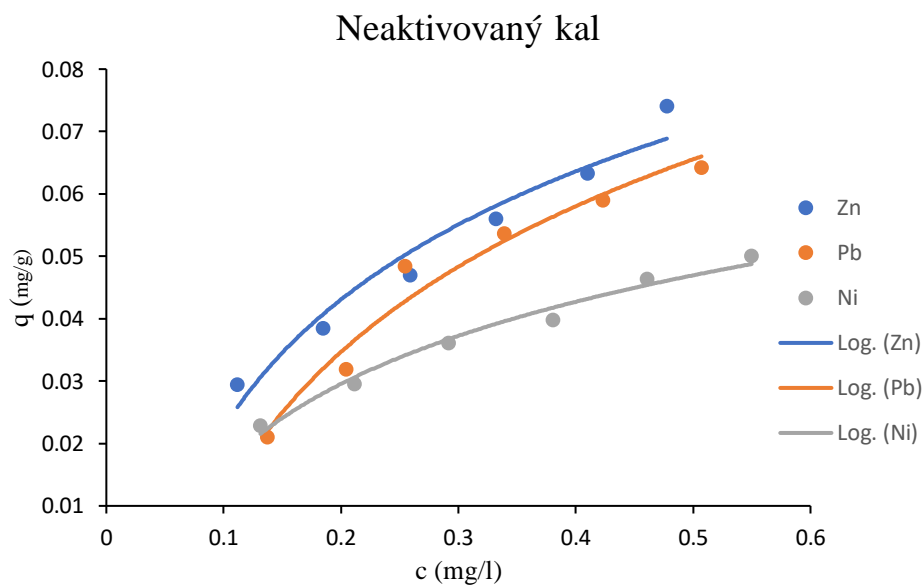
Kov	Rovnice regrese	R ²	LOD (mg/dm ³)
Pb	$y=0,05941(\pm 0,18907)x+0,00087(\pm 0,00139)$	0,9988	0,0220
Zn	$y=0,76789(\pm 0,25623)x+0,06022(\pm 0,11602)$	0,9549	0,2004
Ni	$y=0,11228(\pm 0,03773)x+0,00826(\pm 0,01708)$	0,9624	0,2065

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Sorpční křivky pro jednotlivé kovy (Zn, Pb, Ni) ukazují rozdílné chování sorpce na aktivovaném a neaktivovaném kalu.

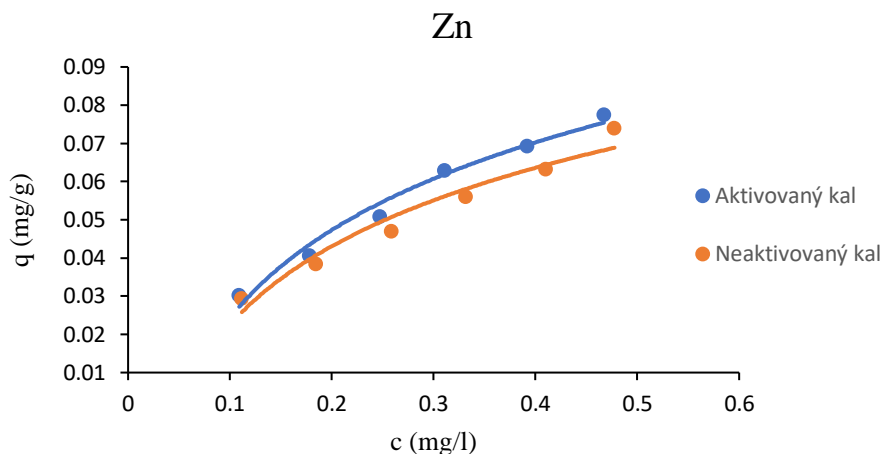


Graf 4 Adsorpční izotermy pro Zn, Pb, Ni s aktivovaným kal

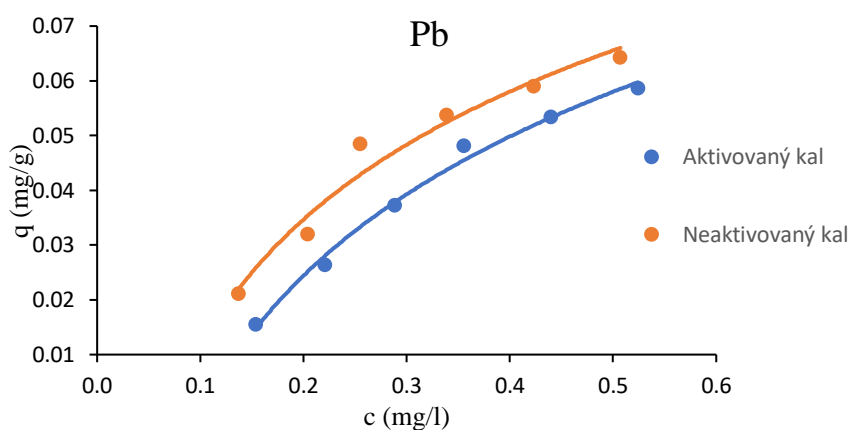


Graf 5 Adsorpční izotermy pro Zn, Pb, Ni s neaktivovaným kal

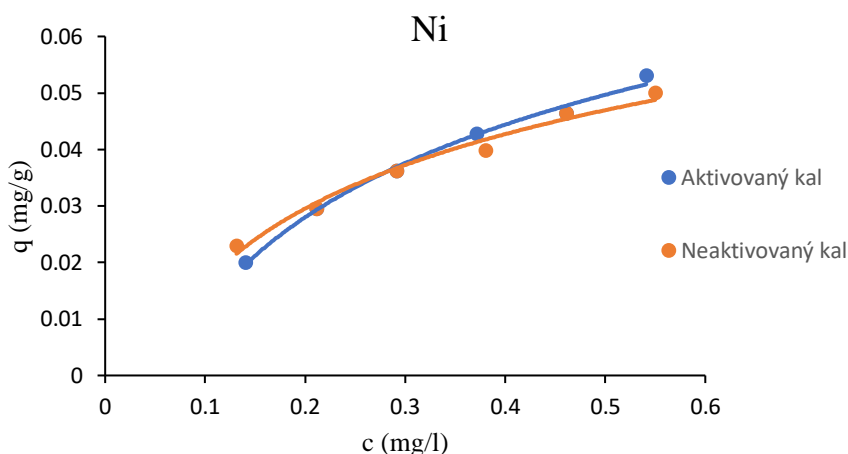
Pro lepší porovnání výsledků jsou uvedeny adsorpční izotermy y aktivovaného a neaktivovaného kalu pro každý prvek.



Graf 6 Adsorpční izoterma pro Zn



Graf 7 Adsorpční izoterma pro Pb



Graf 8 Adsorpční izoterma pro Ni

V analýze grafů 6-8 byla pozorována významná variabilita v sorpční kapacitě aktivovaného kalu v porovnání s neaktivovaným kalem, přičemž jednotlivé těžké kovy prokázaly odlišné chování. Zvláště vysoká sorpční kapacita byla zaznamenána pro zinek (Zn) a nikl (Ni) při použití aktivovaného kalu, což naznačuje jeho výraznou afinitu k těmto kovům. Naopak, sorpce olova (Pb) vykazovala vyšší hodnoty při použití neaktivovaného kalu. Graf č. 4 dále potvrzuje, že aktivovaný kal je účinnější pro sorpci zinku (Zn) než pro olovo (Pb), přičemž

nejnižší sorpční kapacita byla zaznamenána pro nikl (Ni). Graf č. 5 naznačuje, že neaktivovaný kal má podobné chování jako aktivovaný kal, avšak s výraznějším rozdílem v sorpčních křivkách pro olovo (Pb) a nikl (Ni).

Pro porozumění interakcí mezi sorbentem a sorbátem byly využity tři různé izotermické modely (Langmuirova, Freundlichova, Temkinova izotermy), které umožnily získání komplexního pohledu na různé aspekty sorpčních procesů, včetně homogenity nebo heterogenity sorpčních míst, afinity mezi sorbentem a sorbátem. Z regresních přímků jejich linearizovaných tvarů byly vypočteny jejich parametry.

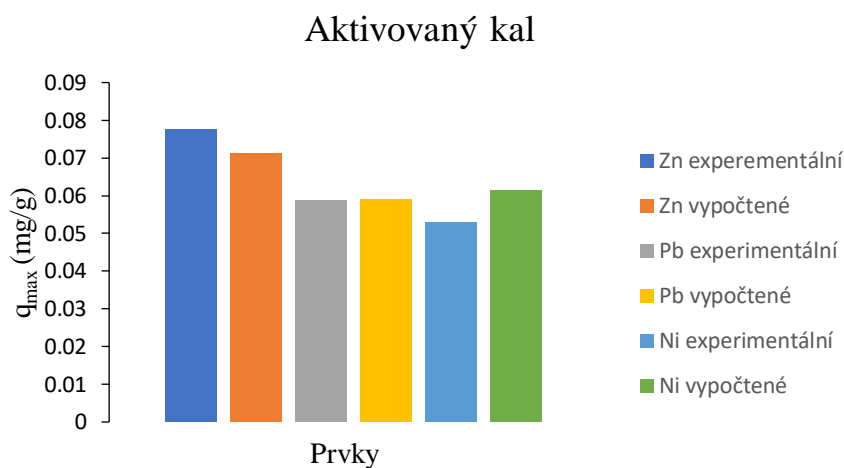
Tab. 7 Parametry adsorbčních izoterm

	aktivovaný kal			neaktivovaný kal		
Langmuir	Zn	Pb	Ni	Zn	Pb	Ni
q_{\max} (mg/g)	0,071267	0,058881	0,061343	0,069431	0,062222	0,047069
K_L (L/mg)	4,077972	1,320348	2,626958	3,900835	3,994674	3,950287
R_L	0,269875	0,388433	0,320725	0,275152	0,272329	0,273657
R	0,952288	0,970608	0,985655	0,917802	0,979769	0,952915
R^2	0,906852	0,942080	0,971516	0,84236	0,959947	0,908047
Freundlich						
1/n	1,512724	0,907203	1,432651	1,601206	1,173819	1,824509
n	0,661059	1,102289	0,698007	0,624529	0,85192	0,548093
K_f (mg/g)	0,130005	0,134388	0,082885	0,112524	0,126944	0,069629
R	0,997412	0,982429	0,992706	0,996349	0,962876	0,997999
R^2	0,994830	0,965166	0,985465	0,992712	0,927131	0,996001
Temkin						
A_t (L/g)	1,105851	1,086973	1,06701	1,094992	1,092952	1,061964
b_T	0,033124	0,036648	0,02634	0,029625	0,033679	0,018998
B (J/mol)	74044,64	66924,01	103694,6	82790,38	72823,74	129100,1
R	0,989181	0,99578	0,996683	0,975954	0,981957	0,990401
R^2	0,978479	0,991579	0,993378	0,952485	0,96424	0,980895

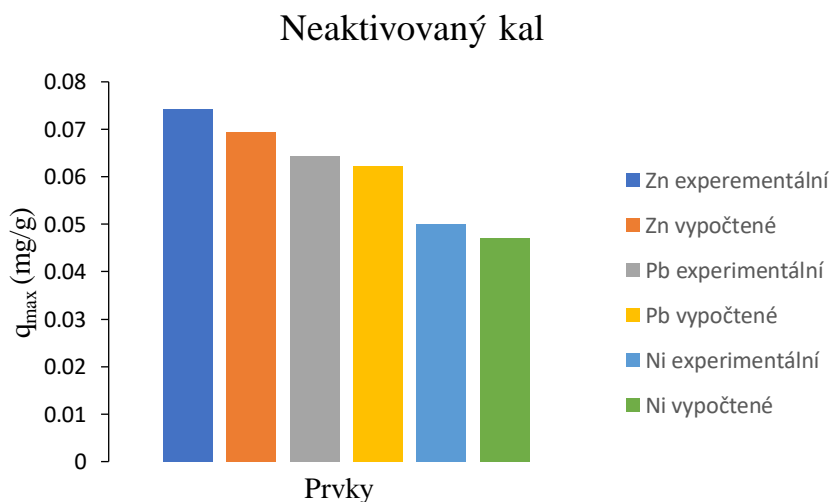
Tab. 8 Maximální množství adsorbované látky stanovené experimentálně

	aktivovaný kal			neaktivovaný kal		
Experimentální data	Zn	Pb	Ni	Zn	Pb	Ni
q_{\max} (mg/g)	0,07759	0,05867	0,05301	0,07412	0,06428	0,05004

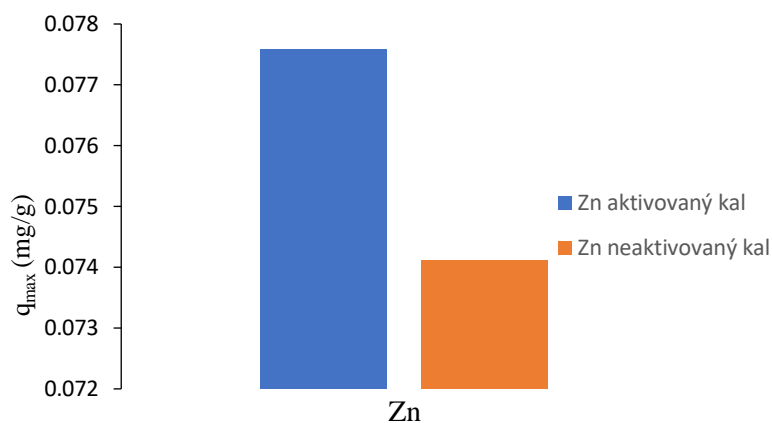
Výpočty parametrů z lineárních tvarů izoterm byly provedeny analogicky i pro Pb a Ni. Pomocí Langmuirových izoterm byly vypočítány parametry sloužící k popisu adsorpce na povrchu adsorbentu. Parametr q_{\max} (mg/g) udává maximální množství adsorbované látky na jednotku hmotnosti adsorbentu. Čím vyšší hodnota, tím vyšší kapacita adsorpce. Aktivovaný kal má vyšší maximální adsorpční kapacitu pro všechny zkoumané kovy a je účinnější pro Zn. Nejmenší hodnota q_{\max} se vyskytuje u niklu s neaktivovaným kalem.



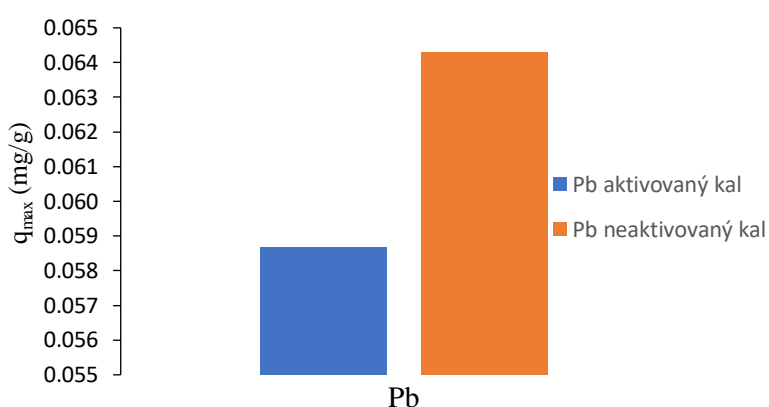
Graf 9 Porovnání experimentálních a vypočtených výsledků pro každý prvek s aktivovaným kalem



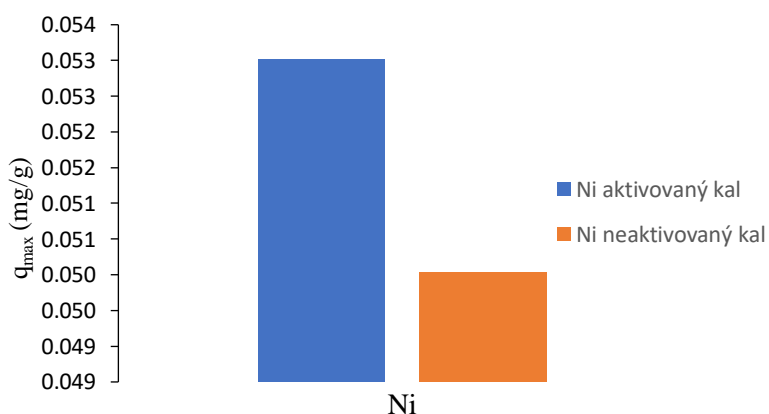
Graf 10 Porovnání experimentálních a vypočtených výsledků pro každý prvek s neaktivovaným kalem



Graf 11 Porovnání q_{\max} u aktivovaného a neaktivovaného kalu pro Zn



Graf 12 Porovnání q_{\max} u aktivovaného a neaktivovaného kalu pro Pb



Graf 13 Porovnání q_{\max} u aktivovaného a neaktivovaného kalu pro Ni

Vypočtené hodnoty q_{\max} jsou srovnatelné s experimentálně zjištěnými hodnotami, což ukazuje na dobrou shodu, to potvrzuje spolehlivost získaných výsledků. Rozdíl mezi vypočtenými a experimentálními hodnotami q_{\max} u aktivovaného kalu vypadá tak: Zn se liší o 8,15 %, Pb je vyšší o 0,36 %, Ni je vyšší o 15,72 %. Oproti tomu výsledky u neaktivovaného kalu liší se: Zn o 10,52 %, Pb je vyšší o 6,05 %, Ni je nižší o 11,21 %.

Hodnota K_L je vyšší pro aktivovaný kal u Zn, ale nižší u Pb a Ni. U neaktivovaného kalu jsou hodnoty přibližně stejné.

Parametr R_L je znám jako separační faktor. Všechny hodnoty R_L jsou mezi 0 a 1, což naznačuje, že adsorpce je příznivá pro oba typy kalu.

U Freundlichových izoterm byly stanoveny parametry n a $1/n$. Všechny hodnoty $1/n$ jsou vyšší než 1, což může znamenat, že povrch adsorbentu není homogenní a existují různé druhy míst pro adsorpci, které mají různé energie pro interakci s adsorbátem. Pokud $1/n$ se blíží nule, to svědčí o heterogenním povrchu. Hodnoty $1/n$ jsou nižší u aktivovaného kalu, což naznačuje, že má heterogennější povrch než neaktivovaný kal. Intenzita adsorpce je reprezentována parametrem n . Jestliže hodnoty n jsou v rozmezí jedna až deset, znamená to příznivý sorpční proces. V našem případě je hodnota $n > 1$ pouze u olova (Pb) s aktivovaným kalem.

Temkinova izoterma popisuje interakci mezi adsorbátem a adsorbentem. Podle izotermy byly vypočteny parametry B , tato konstanta udává průměrnou energii adsorpce na adsorpčním místě. Vyšší hodnoty B indikují, že energie adsorpce je vyšší. Pro každý prvek parametr B je více než 0, což svědčí o exotermickém charakteru adsorpce.

Koeficienty korelace R a R^2 pro každou izotermu jsou vysoké, což ukazuje na dobrou shodu mezi experimentálními daty a modely izoterm.

Porovnání výsledků mé práce s předchozím experimentem provedeným Hegedusem a jeho kolegy ukazuje odlišné výsledky v adsorpčním chování kalu na bázi železa při odstraňování těžkých kovů. Výzkum Hegedüsa prokázal vysokou účinnost při odstraňování As(V) s maximální koncentrací 700 $\mu\text{g/g}$, zatímco moje výsledky ukazují, že aktivovaný kal vykazuje vyšší maximální adsorpční kapacitu pro zinek, na druhém místě pro nikl a nejnižší pro olovo. Maximální nasorbované množství zinku na aktivovaný kal dosahuje hodnoty 71,267 $\mu\text{g/g}$.

5 ZÁVĚR

Analýza provedená v rámci této bakalářské práce poskytla důležité poznatky o využití kalu na bázi železa jako sorbentu k odstraňování rizikových kovů z odpadních vod. Nejprve byla provedena literární rešerše studií týkajících se kalů, jejich vzniku, vlastností a použití. Poté byly stanoveny laboratorní podmínky a vypočtena vhodná řada koncentrací pro experiment. Kvantifikace rizikových kovů byla stanovena pomocí atomové absorpční spektrometrie (AAS). Hodnocení výsledků bylo provedeno pomocí linearizovaných tvarů třech izoterm (Langmuir, Freundlich, Temkin).

Aktivovaný kal prokázal vyšší účinnost při sorpci zinku a niklu, zatímco neaktivovaný kal byl účinnější při sorpci olova. Maximální nasorbované množství zinku na aktivovaný kal dosahovalo hodnoty 71,267 $\mu\text{g/g}$. Celkově jsou výsledky sorpce aktivovaného a neaktivovaného kalu srovnatelné, ale vyšší hodnoty vykazuje aktivovaný kal, z čeho vyplývá klíčová významnost aktivace kalu pro zvýšení účinnosti sorpce specifických kovů.

Na základě výše uvedených výsledků lze konstatovat, že aktivace kyselinou chlorovodíkovou zvýšila pórovitost povrchu adsorbentu a odstranila organické kontaminanty. Kal na bázi železa je díky svému složení úspěšnou surovinou pro sorpci těžkých kovů. Jeho chemické vlastnosti umožňují efektivní interakci s těžkými kovy, což z něj činí vysoce účinný materiál pro odstraňování těchto kontaminantů z prostředí.

V závěru tohoto experimentu lze konstatovat, že kal na bázi železa má potenciál pro odstranění rizikových kovů z odpadních vod. Výsledky experimentu mohou přispět k ochraně životního prostředí tím, že poskytnou účinnou metodu odstraňování nebezpečných kovů z odpadních vod, což vede ke snížení kontaminace vodních zdrojů a ke zlepšení kvality vody. Tímto způsobem lze chránit ekosystémy a lidské zdraví před negativními účinky těžkých kovů.

Pokračování ve výzkumu kalu na bázi železa pro sorpci dalších rizikových kovů by mohlo rozšířit možnosti využití kalu a přispět k efektivnějším metodám čištění odpadních vod.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] ZHANG, Quanguo; HU, Jianjun; LEE, Duu-Jong; CHANG, Yingju a LEE, Yu-Jen. Sludge treatment: Current research trends. Online. *Bioresource Technology*. Article 1159-1172. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.070>. [cit. 2024-05-17].
- [2] SHUOKR QARANI, Aziz a JWAN S., Mustafa. Wastewater sludge characteristics, treatment techniques and energy production. Online. Dostupné z: <https://doi.org/10.5937/ror2201009A>. [cit. 2023-11-20].
- [3] TUROVSKIY, Izrail S. a MATHAI, P. K. *Wastewater Sludge Processing*. Online. ISBN 9780471791614. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/047179161X> [cit. 2023-11-20].
- [4] RAJPUT, Vishnu D.; NATH YADAV, Ajar; SINGH JATAV, Hanuman; KUMAR SINGH, Kumar SinghSatish a MINKINA, Tatiana. Sewage Sludge Treatment and Involvement of Microbes. Online. *Sustainable Management and Utilization of Sewage Sludge*. S. 165–181. ISBN 978-3-030-85225-2. Dostupné z: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-030-85226-9_8 [cit. 2023-11-20].
- [5] NWABUNWANNE, Lilian Enebe; CHINYERE, Blessing Chigor; KECHRIST, Oibileke; SHARIFF LAWAL, Mohammed a CHEKWUBE ENEBE, Matthew. Biogas and Syngas Production from Sewage Sludge: A Sustainable Source of Energy Generation. Online. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/methane2020014> [cit. 2023-11-20].
- [6] SAMOLADA, M.C. a ZABANIOTOU, A.A. Comparative assessment of municipal sewage sludge incineration, gasification and pyrolysis for a sustainable sludge-to-energy management in Greece. Online. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.11.003>. [cit. 2023-11-20].
- [7] MASSAHI, Tooraj; HOSSINI, Hooshyar; PARNOON, Kimya; ATASHKAR, Sheida; SHARAFI, Maryam et al. Future of Sludge Management. Online. *Sludge Management Systems - The Gutter-to-Good Approaches*. Dostupné z: <https://doi.org/10.5772/intechopen.112984>. [cit. 2023-11-20].
- [8] NIPATTUMMAKUL, Nimit; AHMED, Islam I.; KERDSUWAN, Somrat a GUPTA, Ashwani K. Hydrogen and syngas production from sewage sludge via steam gasification. Online. *International Journal of Hydrogen Energy*. S. 11738-11745. ISSN 0360-3199. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.08.032>. [cit. 2023-11-20].
- [9] FOLGUERAS, M.B.; ALONSO, M. a DÍAZ, R.M. Influence of sewage sludge treatment on pyrolysis and combustion of dry sludge. Online. *Energy*. S. 426-435. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.03.063>. [cit. 2023-11-20].
- [10] WERTHER, J. a OGADA, T. Sewage sludge combustion. Online. *Progress in Energy and Combustion Science*. S. 55-116. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(98\)00020-3](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(98)00020-3). [cit. 2023-11-20].
- [11] LIU, Xiaoji; CHANG, Fengmin; WANG, Cuiping; JIN, Zhengyu; WU, Jing et al. Pyrolysis and subsequent direct combustion of pyrolytic gases for sewage sludge

- treatment in China. Online. *Applied Thermal Engineering*. S. 464-470. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.08.091>. [cit. 2023-11-20].
- [12] LI, Meiyang; XIAO, Benyi; WANG, Xu a LIU, Junxin. Consequences of sludge composition on combustion performance derived from thermogravimetry analysis. Online. *Waste Management*. S. 141-147. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.10.004>. [cit. 2023-11-20].
- [13] SÁNCHEZ, M.E.; ESTRADA, I.B.; MARTÍNEZ, O.; MARTÍN-VILLACORTA, J.; ALLER, A. et al. Influence of the application of sewage sludge on the degradation of pesticides in the soil. Online. *Chemosphere*. S. 673-679. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.07.023>. [cit. 2023-11-20].
- [14] GÜNDOĞDU, Ayşe a TÜRK ÇULHA, Saniye. The Use of Algae in Removal of Heavy Metal Ions from Wastewater. Online. *Pioneer and Contemporary Studies in Agriculture, Forest and Water Issues* Publisher: Duvar Publishing. S. 107-130. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/372109591_The_Use_of_Algae_in_Removal_of_Heavy_Metal_Ions_from_Wastewater. [cit. 2023-11-20].
- [15] ZENG, Huiping; ZHAO, Weihua; SUN, Siqi; SUN, Xiao; ZENG, Yuwei et al. Facile preparation of maghemite based on iron sludge for arsenic removal from water. Online. *Science of The Total Environment*. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167575>. [cit. 2023-11-20].
- [16] SMITH, K.M.; FOWLER, G.D.; PULLKET, S. a GRAHAM, N.J.D. Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications. Online. *Water Research*. S. 2569-2594. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.02.038>. [cit. 2023-11-20].
- [17] HEGEDŮS, Michal; BEKÉNYIOVÁ, Alexandra; HARČÁROVÁ, Katarína; LACINA, Petr; DANKOVÁ, Zuzana et al. Simple iron-based sludge processing for low-cost, efficient heavy metal adsorbent (the case study). Online. Dostupné z: <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25773>. [cit. 2024-05-16].
- [18] JEONG, Youngran; FAN, Maohong; SINGH, Shilpi; CHUANG, Chia-Line; SAHA, Basudeb et al. Evaluation of iron oxide and aluminum oxide as potential arsenic(V) adsorbents. Online. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. S. 1030-1039. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2007.05.004>. [cit. 2023-11-20].
- [19] *Kontaminace kovy*. Online. In: WikiSkripta: the free encyclopedia. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation. Dostupné z: [Kontaminace kovy — WikiSkripta](https://wiki-skripta.cz/wiki/Kontaminace_kovy). [cit. 2023-10-31].
- [20] HAMEED, Mehvish; KHURSHID, Zulaykha; AHMAD BHAT, Rouf a QAYOOM, Irteza. Concerns and Threats of Heavy Metals' Contamination on Aquatic Ecosystem. Online. *Bioremediation and Biotechnology, Vol 4, Techniques for Noxious Substances Remediation*. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/978-3-030-48690-7_1. [cit. 2023-11-20].
- [21] *Limity látek ve vodě*. Online. EuroClean. Dostupné z: <https://euroclean.cz/clanky/limity-latek-ve-vode/>. [cit. 2023-11-20].

- [22] XU, Guoren; YANG, Xin a SPINOSA, Ludovico. Development of sludge-based adsorbents: Preparation, characterization, utilization and its feasibility assessment. Online. *Journal of Environmental Management*. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.08.001>. [cit. 2023-11-20].
- [23] *Kaly z čistíren odpadních vod*. Online. Ministerstvo životního prostředí. Dostupné z: https://www.mzp.cz/cz/kaly_cistiren_odpadnich_vod. [cit. 2023-11-21].
- [24] Zákon č. 541/2020 Sb.: Zákon o odpadech. In.: 2020.
- [25] ROZKOŠNÝ, Miloš; HUDCOVÁ, Hana; PLOTĚNÝ, Miroslav; NOVOTNÝ, Radek a MATYSÍKOVÁ, Jana. Kvalita kalů a odpadů z domovních a malých ČOV a možnosti jejich využití v zemědělství. Online. Dostupné z: <https://doi.org/10.46555/VTEI.2015.09.006>. [cit. 2023-11-21].
- [26] Vyhláška č. 382/2001 Sb.: Vyhláška Ministerstva životního prostředí o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě. In.: 2002.
- [27] *Průvodce kompostováním*. Online. Dostupné z: <https://www.eazk.cz/wcd/projekty-eu/spolocne/pruvodce-kompostovanim.pdf>. [cit. 2023-11-21].
- [28] WONG, Jonathan W.C a FANG, Min. Effects of lime addition on sewage sludge composting process. Online. *Water Research*. S. 3691-3698. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00116-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00116-0). [cit. 2023-11-21].
- [29] *Kompostování čistírenských kalů malých producentů*. Online. Dostupné z: <https://core.ac.uk/download/pdf/30288461.pdf> [cit. 2023-11-21].
- [30] *Statistická ročenka České republiky - 2023*. Online. Český statistický úřad. Dostupné z: <https://www.czso.cz/csu/czso/3-zivotni-prostredi-j1dmk5f1c8>. [cit. 2023-11-21].
- [31] ТЕПЛИХ, С. Ю. a ТОПОЛОВА, В. В. TECHNOLOGY FOR COMPOSTING SLUDGE DEPOSIT OF TREATMENT FACILITIES. Online. Dostupné z: <https://doi.org/10.17673/Vestnik.2022.01.19>. [cit. 2023-11-21].
- [32] *GORE COVER SYSTEM*. Online. NET ZERO WASTE. Dostupné z: <https://www.netzerowaste.com/gore-cover>. [cit. 2023-11-21].
- [33] GAO, Wenhao; ZHOU, Wentao; LYU, Xianjun; LIU, Xiao a SU, Huili. Comprehensive utilization of steel slag: A review. Online. *Powder Technology*. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2023.118449>. [cit. 2023-11-21].
- [34] SAHU, J.N.; KAPELYUSHIN, Y.; PRASAD MISHRA, Devi; GHOSH, Prabir; SAHOO, B.K. et al. Utilization of ferrous slags as coagulants, filters, adsorbents, neutralizers/stabilizers, catalysts, additives, and bed materials for water and wastewater treatment: A review. Online. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138201>. [cit. 2024-05-16].
- [35] YILDIRIM, Irem Zeynep a PREZZI, Monica. Chemical, Mineralogical, and Morphological Properties of Steel Slag. Online. Dostupné z: <https://doi.org/10.1155/2011/463638>. [cit. 2024-05-16].
- [36] SAADI, Reyhaneh; SAADI, Zahra; FAZAELI, Reza a ELMİ FARD, Narges. Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous

media. Online. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11814-015-0053-7>. [cit. 2024-05-16].

- [37] DADA, Adewumi Oluwasogo; OLALEKAN, Abiodun Paul; OLATUNYA, Ayomadewa a DADA, Olusola Olatunde. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn ²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. Online. Dostupné z: <https://doi.org/10.9790/5736-0313845>. [cit. 2024-05-16].
- [38] Vyhláška č. 474/2000 Sb.: Vyhláška Ministerstva zemědělství o stanovení požadavků na hnojiva. In.: 2000.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRAREK

EPS Extracelulární polymerní látky

BET Brunauer, Emmett and Teller

AAS Atomovou absorpční spektrometrie

BFS Blast Furnace Slag (vysokopeční struska)

BOFS Basic Oxygen Furnace Slag (základní kyslíková struska)

EAFS Electric Arc Furnace Slag (struska z elektrické obloukové pece)

LFS Ladle Furnace Slag (struska z pánvové pece)

LDS Linecká-Donawitzská struska

SEM Scanning Electron Microscopy

LOD Limit of Detection