



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**VYUŽITÍ CIHELNÉHO RECYKLÁTU PŘI PĚSTOVÁNÍ
UŽITKOVÝCH ROSTLIN**

UTILIZATION OF RECYCLED BRICK WASTE FOR GROWING THE AGRICULTURAL PLANTS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Barbora Šmírová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1513/2019 Akademický rok: 2019/20
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Bc. Barbora Šmírová**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **doc. Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Využití cihelného recyklátu při pěstování užitkových rostlin

Zadání diplomové práce:

Cihelný recyklát je druhotná surovina, která vzniká při výrobě a použití pálených cihel, jedná se o podrcené úlomky cihel, které lze dále dělit na sítěch nebo mlít. Tento materiál stejně jako cihly vyniká velmi vysokou porozitou. Diplomová práce se bude zabývat studiem možností využití některých vhodných velikostních frakcí cihelného recyklátu v oblasti pěstování rostlin. Diplomová práce navazuje na bakalářskou práci, která se zabývala sorpční kapacitou tohoto materiálu. Nyní budou prostudovány možnosti implementace podpůrných hnojivových složek do pórů separovaných zrn cihelného recyklátu. Laboratorně bude připraven cihelný recyklát s obsahem složek podporujících růst rostlin. Studováno bude množství podpůrných látek, jež lze do pórů recyklátu zabudovat. Následně bude sledována rychlost jejich uvolňování do okolního prostředí. Diplomová práce bude završena reálným testem na užitkových rostlinách.

Termín odevzdání diplomové práce: 29.5.2020:

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

Bc. Barbora Šmírová
student(ka)

doc. Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2020

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Diplomová práce navazuje na bakalářskou práci, která se zabývala sorpční kapacitou cihelného recyklátu. Cihelný recyklát, stejně jako cihly, vyniká velmi vysokou porozitou, proto se tato práce zabývá studiem možností implementace podpůrných růstových prostředků rostlin (hnojiv) na vnitřní povrch tohoto vysoce porézního materiálu.

Práce studuje možnosti laboratorní přípravy cihelného recyklátu s obsahem složek podporujících růst rostlin. Jde o materiál, který umí v půdě vázat vodu a současně vyživuje pěstované rostliny. Cílem práce je zjistit, jaké maximální množství podpůrných látek je možné do pórů cihelného recyklátu zabudovat tak, aby se následně tyto látky uvolňovaly zpět do okolního prostředí (půdy). Takto připravený recyklát byl přidáván v různých množstvích do definovaných substrátů, ve kterých byly pěstovány rostliny. Následně byl sledován růstový průběh, klíčivost a výnosy vybraných plodin. Bylo ověřeno, že materiál na bázi cihelného recyklátu obohacený o živiny zlepšuje distribuci živin v půdě a pozitivně ovlivňuje klíčivost, růst i výnosy testovaných hospodářských rostlin.

ABSTRACT

The master thesis follows up on previous bachelor thesis, which dealt with the sorption capacity of brick recycle. Brick recycle, as same as brick, excel with very high porosity. For this reason this work deals with possible implementation of plant growth aids (fertilizers) on the inside surface of such highly porous material

This thesis studies possibilities of preparation of brick recycle with the content of components supporting plant growth. It is a material, that is able to bind water in the soil and nourish cultivated plants at the same time. Aim of the work is to find out, what maximum amount of supporting substances, that later will be released back into surrounding enviroment (soil), is possible to incorporate into the brick recycle. Such prepared recycle was added in different amounts into predefined substrates, where plants were grown. Subsequently, the growth course, germination and yields of selected crops were monitored. It was verified that the material based on recycled brick enriched with nutrients improves the distribution of nutrients in the soil and positively affects the germination, growth and yields of tested crops.

KLÍČOVÁ SLOVA

výroba cihel, cihelný recyklát, sorpční kapacita, půda, hnojiva, výživa rostlin, užitkové rostliny

KEY WORDS

brick production, brick recycle, sorption capatity, soil, fertilizer, nutrients for plants, agricultural plants

ŠMÍROVÁ, Barbora. *Využití cihelného recyklátu při pěstování užitkových rostlin*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/124225>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Tomáš Opravil.

PROHLÁŠENÍ

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

Poděkování:

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Tomášovi Opravilovi Ph.D. a konzultantovi Ing. Jakubovi Palovčíkovi za odborné vedení, ochotu, věnovaný čas a cenné rady. Dále doc. Ing. Petru Škarpovi, Ph.D., za obětavou pomoc a odborné vedení při pokusech na Mendelově univerzitě. V neposlední řadě patří velké díky mé rodině za finanční zázemí, projevenou podporu a trpělivost při studiu.

OBSAH

1	Úvod	7
2	Teoretická část.....	8
2.1	Historie keramiky.....	8
2.2	Rozdělení keramiky	9
2.3	Suroviny a jejich směsi	10
2.3.1	Přírodní suroviny	10
2.3.2	Neplastické suroviny	12
2.3.3	Syntetické suroviny	12
2.4	Stavební keramika.....	12
2.5	Technologie výroby stavební keramiky	13
2.6	Fyzikálně-chemické procesy při výpalu	17
2.7	Pórovitost	19
2.8	Recyklace.....	20
2.8.1	Cihelný recyklát.....	20
2.9	Půda.....	21
2.9.1	Složení půdy	21
2.9.2	Charakteristika půd.....	22
2.10	Užitkové rostliny	22
2.11	Hnojiva	23
2.11.1	Jednotlivé prvky ve výživě rostlin	24
3	Experimentální část	26
3.1	Použité suroviny a chemikálie	26
3.2	Metoda rastrovací elektronová mikroskopie s energiově disperzním rentgenovým fluorescenčním spektrometrem (SEM-EDS).....	27
3.3	Metoda rentgenové difrakční analýzy.....	28
3.4	Metoda termogravimetrie a diferenční termické analýzy	29
3.5	Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem	30
3.6	Laboratorní metody analýzy	31
3.6.1	Sítová analýza – granulometrie	31
3.6.2	Stanovení objemové hmotnosti	31
3.6.3	Stanovení nasákavosti cihelného recyklátu	31
3.6.4	Stanovení přístupných živin podle Mehlicha III	32
3.6.5	Stanovení dusíku.....	32
3.6.6	Stanovení amonných iontů	32
3.7	Růstové testy	33
4	Výsledky a diskuze.....	34
4.1	Charakterizace cihelného recyklátu	34
4.2	Chemické složení vstupních surovin	36
4.2.1	Rentgenová difrakční analýza.....	36
4.2.2	Termická analýza.....	37
4.2.3	Analýza SEM-EDS.....	40
4.2.4	Přístupné živiny	45

4.3	Uvolňování přístupných živin.....	45
4.4	Růstové testy – rajčata	48
4.5	Růstové testy – kukuřice	55
5	Závěr.....	57
6	Seznam použitých zdrojů	58
7	Seznam zkratk.....	61
8	Seznam příloh.....	62
	Příloha 1.....	63
	Příloha 2.....	64

1 ÚVOD

Nejrozšířenějším produktem ve stavební keramice je pálená cihla, která se již několik stovek let používá ve stavebnictví. Vzhledem ke stále se rozvíjející společnosti, kde poptávka po pálených cihlách každý rok roste, tím dochází k maximalizaci v cihlářských výrobcích. Zvyšující se poptávka souvisí s rostoucí produkcí odpadů z výroby a následného zpracování cihel.

Nakládání s odpady je ošetřeno v dokumentu Nařízení vlády o Plánu odpadového hospodářství České republiky pro období 2015–2024 a vychází ze směrnice Evropského parlamentu a Rady 2008/98/ES o odpadech. Cílem je zvýšit do roku 2020 nejméně na 70 % hmotnosti míru přípravy k opětovnému použití a míru recyklace stavebních demoličních odpadů a jiných druhů, a zvýšit míru jejich materiálového využití, včetně zásypů, při nichž jsou materiály nahrazeny v souladu s platnou legislativou stavebním a demoličním odpadem [1].

Jako sekundární produkt při výrobě pálených cihel je cihelný recyklát, který vzniká při výrobě pálených cihel a jejich formátování. Ale větší množství odpadního cihelného recyklátu vznikne při bouracích pracích, který je dále upravován jednoduchými mechanickými operacemi, a to drcením, mletím nebo tříděním na sítích na požadovanou velikost. Nejčastěji se využívá cihelný recyklát jako antuka na úpravu ploch či hřišť, v malé míře pak jako pucolán pro speciální stavební hmoty a anorganická pojiva většinou na bázi portlandského cementu, případně na bázi alkalických aktivovaných pojiv.

Cihelný recyklát se vyznačuje velkou nasákavostí a smáčivostí, což může být nevýhodné z hlediska mrazuvzdornosti, ale žádané při potřebě zadržování kapalné složky. Vzhledem k dlouhodobému problému nedostatku vody, se nabízí možnost využití cihelného recyklátu v zemědělství k zadržování vody v půdách, která je jednou ze základních složek životního prostředí a následně ji zpět uvolňovat do okolního prostředí.

Složení půdy, které ovlivňuje obsah živin, půdní reakci, obsah organických látek, obsah živin přístupných pro rostlinu, mohou být vlivem klimatických změn a lidského faktoru nevhodné pro pěstování rostlin. Cihelný recyklát se díky těmto vlastnostem nabízí jako vhodný materiál pro obohacení o složky potřebné pro rostliny. Lze využít výborné vlastnosti cihelného recyklátu jako je smáčivost a nasákavost. Hnojiva obohacují půdu o mikro- a makro- živiny, které následně podporují klíčivost, růst a úrodu rostlin. Účinné užívání hnojiv a vody je velmi důležité pro trvalou zemědělskou výrobu.

2 TEORETICKÁ ČÁST

Keramikou nazýváme obecně skupiny výrobků, připravených z vhodných keramických surovin a daným technologickým způsobem. Je definována jako anorganický, nekovový materiál, téměř nerozpustný ve vodě. Jedná se o heterogenní strukturu tvořenou krystalickými látkami o různém složení a uspořádání, jež mohou být prostoupeny skelnou fází. [2,3]

2.1 Historie keramiky

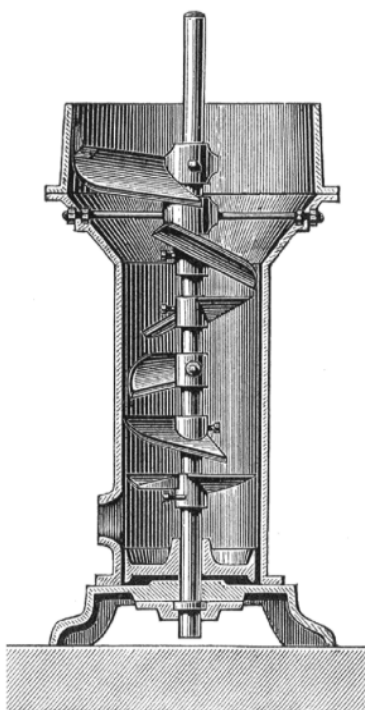
Keramika pochází z řeckého *keramos*, což značí původní název pro roh na pití. Nejstarší keramické nádoby pocházejí ze 7. tisíciletí před n.l., měly tvar košíčku a byly tvarovány z jílu s příměsí písku. Nejprve byly výrobky vysoušeny pouze na slunci a nebyly odolné vůči vodě. Později se zjistilo, že aby byly odolné vůči vodě a měly lepší mechanickou pevnost, je nutné dosáhnout teploty výpalu alespoň 700 °C. Vypalovaná keramika měla nižší poréznost než vysušená hlína, a proto již nepropouštěla vodu. [4]

Výraznou změnu do keramické technologie přinesl vynález hrnčířského kruhu v 3. tisíciletí před n.l. Od 4. tisíciletí před n.l. byly již keramické předměty zhotovovány pro obchodní účely. Vysoké řemeslné úrovně při zhotovování keramických nádob různého určení bylo dosaženo ve Starém Egyptě. Mezi 1. až 4. stoletím byla rozšířená červeně glazovaná a plasticky zdobená keramika zvaná „terra sigillata“. Tajemství její výroby nebylo dosud zcela objasněno. Znamé jsou také typické římské cihly. [5]

Výroba stavební keramiky, zejména barevně glazovaných cihel a fasádních obkladových tvarovek se rozvinula na Středním východě ve 2. tisíciletí před n.l. Ve druhé polovině 1. tisíciletí před n.l. byly postaveny mešity a paláce obložené tímto druhem keramiky, která je dodnes chloubou keramické výroby. [5]

Na našem území se znalost výroby keramiky a použití hrnčířského kruhu datuje 300 let před n.l. Teprve v 5. století došlo k rozvoji keramických výrobků, kde se začaly vyrábět nádoby, vázy různé velikosti a tvarů. V 19. století se začala vyvíjet i výroba stavební keramiky, zejména cihlářské výrobky. [5]

V roce asi 1854 Schlickeysen patentuje stroj na výrobu cihel a trubek (obrázek 1), v roce 1859 již patentuje lis s parním pohonem. Následoval rychlý vývoj mechanizace. V roce 1865 byl patentován horizontální šnekový lis a 1933 vakuový lis. Následovala i modernizace sušáren a pecí. Cihlářská výroba byla v našich klimatických podmínkách vždy sezónní. Modernizacemi se výrazně zvýšil výkon, ale kapacita cihlen byla limitována omezenými dopravními možnostmi. Výroba cihel postupně přechází z řemesla na průmyslovou výrobu. [5,6]



Obrázek 1: Horizontální šnekový lis na výrobu cihel 1856 [6]

2.2 Rozdělení keramiky

Vlastnosti keramiky jsou kromě chemického a fázového složení podmíněny především její mikrostrukturou, kterou můžeme ovlivnit čistotou a zrnitostí výchozích surovin a jejich technologickým zpracováním. Při aplikaci keramických materiálů jsou využívány především jejich vlastnosti mechanické, tepelné, elektrické, biologické, chemické a některé další. Cihlářské výrobky se používají ke stavebním účelům, které se řadí mezi keramické pórovité výrobky charakteristicky zbarvené následkem přítomnosti oxidů železa v surovinách. Ostatní keramiku můžeme rozřadit na základě několika hledisek. [4]

Podle výsledného minerálu: Keramika korundová (korund, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, romboedrická soustava), thialitová (Al_2TiO_5 – produkt syntézy $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$), forsteritová (forsterit, Mg_2SiO_4 , ortorombická soustava), cordieritová (cordierit, $(\text{MgFe})_2\text{Al}_3(\text{AlSi}_5\text{O}_{18})$, ortorombická soustava), steatitová (enstatit, $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, ortorombická soustava) ... [4]

Podle třídy chemických sloučenin: Keramika oxidová, zirkoničitá, titaničitá ... (ZrO_2 , TiO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZnO , MgO aj.) a neoxidová (SiC , Si_3N_4 , B_4C , BN , AlN aj.). [4]

Podle funkce a použití: Keramika tradiční/hrubá (stavební, zdravotnická, užitková, umělecká atd.) a keramika konstrukční/jemná (řezná, metalurgická, elektrotechnická, biokeramická, kosmetická atd.). Zatímco keramika tradiční využívá především přírodních surovin, keramika konstrukční vychází z velmi čistých a jemných syntetických prášků. [4]

Pouze žáruvzdorná keramika tvoří samostatnou skupinu. Většinou se jedná o materiály na bázi žáruvzdorných oxidů (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , MgO , CaO , atd.), které jsou odolné při teplotě do 1 500 °C i vyšší. [2,4]

2.3 Suroviny a jejich směsi

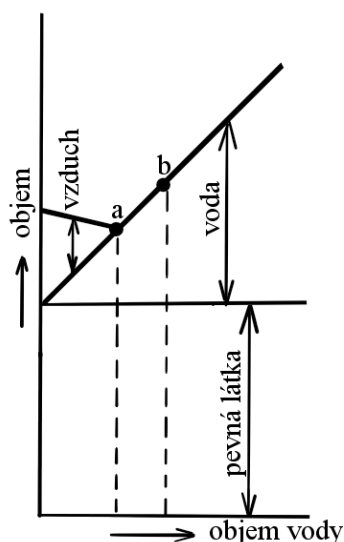
Pro výrobu keramických materiálů se používají anorganické, nekovové a ve vodě málo rozpustné látky s celkovým podílem krystalické fáze min. 30 %. Výsledný produkt má heterogenní vlastnosti. Keramické suroviny se zpracovávají za laboratorní teploty a můžeme je rozdělit podle různých hledisek. Podle původu se keramické suroviny rozdělují na přírodní, syntetické a druhotné (odpadní). [3,5]

Tradiční keramická výroba využívala především přírodní suroviny, v malé míře i odpadní suroviny (popílky, strusky, uhelné kaly) a syntetické. Moderní keramické technologie vyžadují především konstantní vlastnosti dodávaných surovin. [3,5]

2.3.1 Přírodní suroviny

Přírodní suroviny dělíme na plastické a neplastické. K typickým přírodním surovinám pro keramiku patří jílové plastické suroviny. Jejich charakteristickou vlastností po přidání vody je tvarovatelnost. Takové těsto je možné tvarovat bez porušení jeho celistvosti. [7]

Přidá-li se voda k jílové zemině, jež má v pórech uzavřený vzduch, voda jej postupně vytěsňuje a zaujímá jeho místo (viz obrázek 2). Přitom může dojít k částečnému uspořádání částic, a tím ke zmenšení objemu, neboť voda působí jako mazadlo. V bodě *a* je všechen vzduch nahrazen vodou. Do tohoto obsahu vody se směsí při následujícím sušení prakticky nesmršťují, neboť pevné částice zůstávají v těsné blízkosti i po zavedení vody. Teprve při vyšším obsahu voda vniká mezi styčná místa a oddaluje částice od sebe, mezi body *a–b* se získávají plastická těsta. V bodě *a* má směs vysokou mez toku a plastickou viskozitu. Směrem k *b* mez toku i viskozita klesají, ale zároveň vzrůstá smrštění sušením, neboť odstraněním vody se částice navzájem přibližují. Další přidávkou vody se dostáváme do oblasti tekutých suspenzí. [3,7]



Obrázek 2: Objemové poměry v soustavě [7]

Podmínkou plastičnosti jílových surovin je dostatečný obsah jílových minerálů v zemině. Destičkový charakter částic jílových minerálů podporuje plastické vlastnosti jílových surovin. Další podmínkou je vysoká disperznost částic zemin a schopnost iontové výměny na povrchu částic jílových minerálů. [7]

Nejvýznamnějšími jílovými minerály z hlediska keramické technologie jsou kaolinit, illit a montmorillonit. K méně významným je možné řadit halloysit. Protože tyto jílové minerály patří mezi tzv. vrstevnaté jednoduché minerály, je možné k nim řadit také mastek, slídy a pyrofylit, dále jsou rozdělené do tabulky 1. Chemické složení jednotlivých minerálů může být uváděno v oxidických nebo prvkových vzorcích.

Prvkové vzorce významných jílových minerálů:

- kaolinitu $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
- montmorillonitu $(\frac{1}{2}\text{Ca-Na})_{0,25-0,6}(\text{AlMg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- illitu $((\text{KH}_3\text{O})\text{Al}_2(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$. Jílové minerály jsou rozdělené do tabulky 1. [8]

Tabulka 1: Rozdělení jílovitých minerálů v jílovitých zeminách [8]

Jílovité zeminy	kaolinické a illitické	Nezpevněné	kaoliny, jíly, anorganické pigmenty
		Zpevněné	jílovce, lupky, jílové břidlice
	montmorillitické		bentonity
	illitické, chloritické, montmorillitické, kaolinitické	Nezpevněné	hlíny, vápenité jíly, slíny
		Zpevněné	hlínovce, jílovce

Plastické keramické suroviny jsou součástí zemin, tzv. jemnozemí. Základním kritériem pro třídění jemnozemí je jejich granulometrické složení. Jejich rozdělení je znázorněno na obrázku 3. [7]



Obrázek 3: Trojúhelníkový diagram zrnitosti půd (USDA) [9]

2.3.2 Neplastické suroviny

Neplastické suroviny ovlivňují vlastnosti keramických směsí v závislosti na svém obsahu, granulometrickém složení, tvaru částic, vlastnostech materiálu, na způsobu zpracování směsi i na teplotě prostředí. Při běžné teplotě ovlivňují především tvarovací vlhkost směsi nebo tzv. rozdělovací vodu, plastičnost, zpracovatelnost a plastickou pevnost. Při sušení ovlivňují smrštění sušením, kritickou vlhkost a mechanickou pevnost během sušení i po vysušení. Při výpalu ovlivňují mechanické vlastnosti keramického materiálu, smrštění pálením pórovitost, rychlost slinování a optimální teplotu výpalu. Po výpalu ovlivňují zejména mechanické vlastnosti, jako tepelné, elektrické apod. Proto jsou nezbytnou součástí skoro všechny výrobní směsi, jejich použití je závislé na druhu výrobku a funkci. Neplastické suroviny v keramické směsi je možné rozdělit na tzv. ostřiva a taviva. [7]

Neplastické suroviny, zvané jako ostřiva mají ovlivnit reologické chování směsi za běžné teploty, smrštění a mechanické vlastnosti během jejího celého technologického zpracování. Ve srovnání s plastickými zeminami jsou poměrně hrubozrnné, obvykle neporézní nebo alespoň natolik stabilní, že se při vypalování nesmršťují. Ostřiva dělíme na křemičitá, zejména křemen. Dále hlinitokřemičitá, tj. šamot, vypálené střepy (hotový vypálený výrobek) a zvláštní, tj. karbid křemíku, korund a další materiály. [3,7]

Neplastické suroviny zvané jako taviva mají podobnou funkci jako ostřiva, ale jejich hlavní funkcí je vytvoření taveniny při výpalu. Při výpalu keramického materiálu tvoří taveninu, která spojuje krystalické fáze střepu, reaguje s nimi a často spolu působí při tvorbě nových krystalických fází. Po ochlazení tvoří základní nekystalickou skelnou fázi keramického střepu, tzv. matrix. Taviva používaná v keramických směsích je možné rozdělit na dvě hlavní skupiny. Základní skupina je tvořena tavivy přírodními a skly, další skupinu tvoří taviva eutektická. [3,7]

2.3.3 Syntetické suroviny

Mnoho novějších materiálů není vázáno na použití jílových surovin jako nositele tvárливosti. Tuto funkci plní buď vhodné organické látky (tzv. plastifikátory), nebo se používají jiné tvarovací postupy. Jedná se o keramiku, kde je kladen velký důraz na co nejvyšší hodnoty konkrétních charakteristik materiálu. Jsou to především oxidy hlinitý Al_2O_3 , titaničitý TiO_2 a zirkoničitý ZnO_2 a v menším rozsahu také např. oxid ytřitý Y_2O_3 , oxid křemičitý SiO_2 , oxid berylnatý BeO a další. Všechny tyto oxidy se vyznačují vysokým bodem tání. [3,7]

2.4 Stavební keramika

Cihlářská výroba vedle hrnčířství jsou nejstaršími obory keramické výroby datované tisíciletími. V současné době představují cihlářské výrobky klasický stavební materiál pro pozemní stavby, vyznačující se tradicí, estetikou a dobrými vlastnostmi. V tomto oboru cihlářské výroby zaujímají objemově i hodnotově největší podíl. [8]

Pod pojmem cihlářské výrobky rozumíme nežáruvzdorné výrobky s pórovitým střepem. Mají typické červené zbarvení, způsobené obsahem Fe_2O_3 a používají se ke stavebním účelům. Mohou být rozděleny do různých skupin na základě mineralogie – křemičité, zirkonové cihly, cihly z oxidu hlinitého, mullitové cihly, magnezitové a dolomitové cihly. [10,11,12]

Podmínkou je, aby suroviny neobsahovaly rozpustné soli, které by mohly způsobovat výkvěty (síran sodný, síran hořečnatý, sádrovec, sloučeniny chromu a vanadu). Výrobky bývají neglazované (vyjma např. střešních tašek), plné, nebo lehčené otvory, či póry. [13]

Třídění výrobků do čtyř kategorií je definováno normou s platností od 1. 9. 1990 ČSN 70 2 600 takto:

- prvky pro svislé konstrukce,
- prvky pro vodorovné konstrukce,
- výrobky pro pálenou krytinu,
- výrobky pro zvláštní účely. [14]

Fyzikální vlastnosti střepu cihlářských výrobků jsou proměnlivé v závislosti na složení suroviny, způsobu tváření a intenzitě výpalu. Reprezentativní hodnoty vlastností cihelného střepu jsou v tabulce 2. Velkou výhodou je dostatečná pevnost při poměrně vysoké pórovitosti a dlouhá životnost výrobků. [11]

Tabulka 2: Vlastnosti cihelného střepu [11]

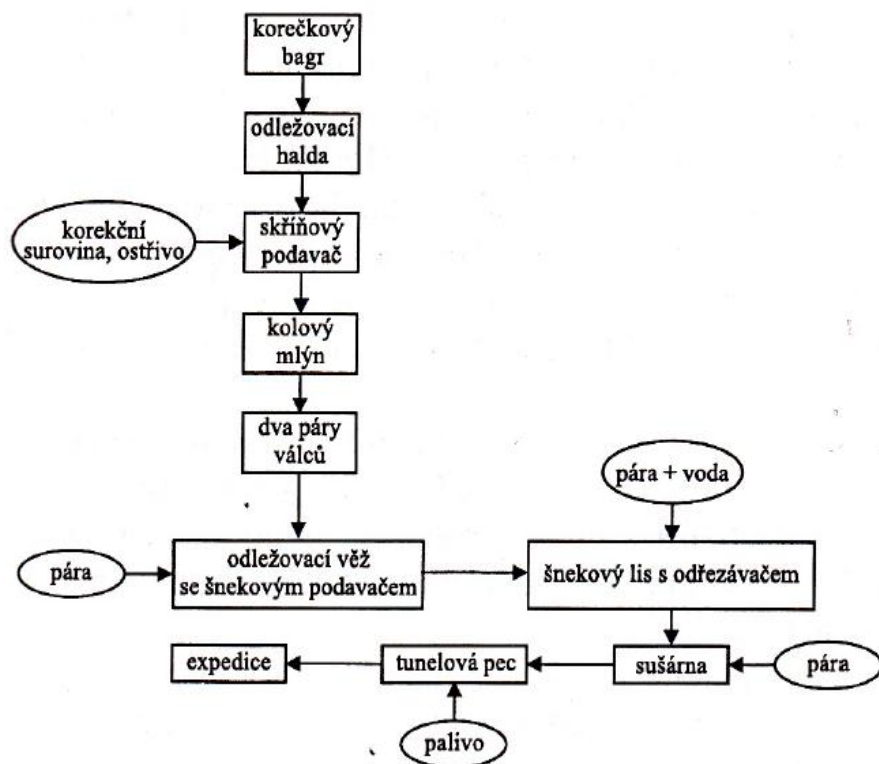
Vlastnosti	Hodnota	Měrná jednotka
Hustota	2600–2700	P [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]
Objemová hmotnost (suchý stav)	1600–2200	ρ_v [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]
Hmotnostní nasákavost	20–25	n_m [%]
Objemová nasákavost	36–55	n_v [%]
Modul pružnosti	8000–12000	E [MPa]
Součinitel tepelné vodivosti	0,65–0,80	λ [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
Měrná tepelná kapacita	0,9–1,1	c [$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
Součinitel teplotní délkové roztažnosti	$5,0\cdot 10^{-6}$	α [K^{-1}]

2.5 Technologie výroby stavební keramiky

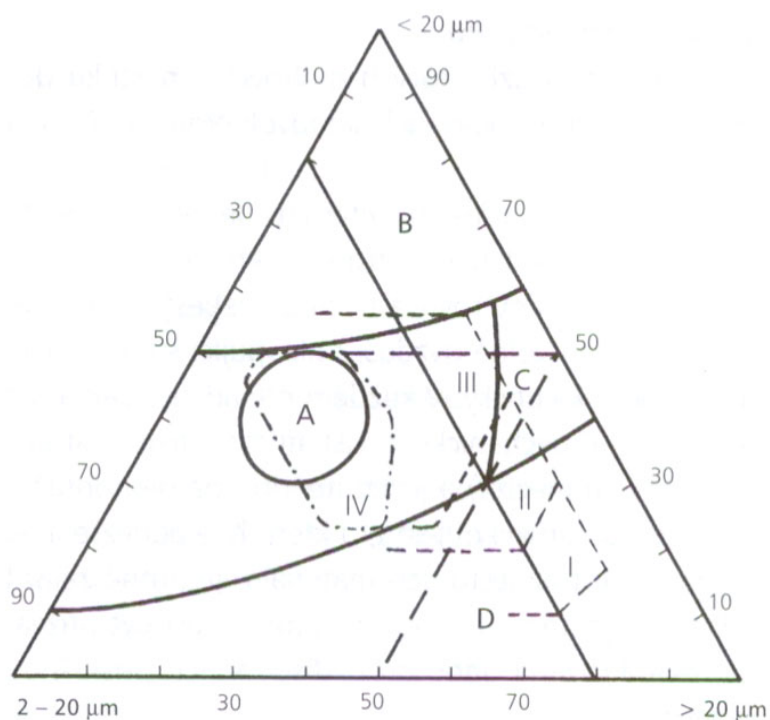
Cihlářská výroba se odlišuje od ostatních keramických výrobních oborů tím, že se vyznačuje velkým objemem výroby. Hlína vytvarovaná do určitých pravidelných tvarů se ukázala být vhodným stavebním materiálem nejen pro svoji dostupnost, ale také pro výhodné vlastnosti, a to již v suchém stavu. Příklad základního technologického schématu cihlářské výroby je uveden na obrázku 4. [8,10]

Cihlářská technologie zpracovává cihlářské jíly a hlíny zpravidla těžené v blízkosti cihlářských závodů. Velmi rozšířené cihlářské suroviny obsahují často relativně nízké a proměnlivé množství jílových minerálů (kaolinitu, illitu, montmorillonitu, chloritu a jejich smíšených struktur) a převládající podíl zeminy tvoří prachová zrna křemene, slídy a úlomků různých hornin včetně karbonátových. Obsahují také rozptýlený oxidický železitý pigment. Některé druhy cihlářských surovin doprovázejí také velké krystaly nebo zrna sádrovce $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a kalcitu CaCO_3 . [6]

Způsob klasifikace vhodnosti cihlářských jílu a hlín pro jednotlivé cihlářské výroby na základě jejich granulometrického složení je zřejmý z Winklerova trojúhelníkového diagramu. [15]



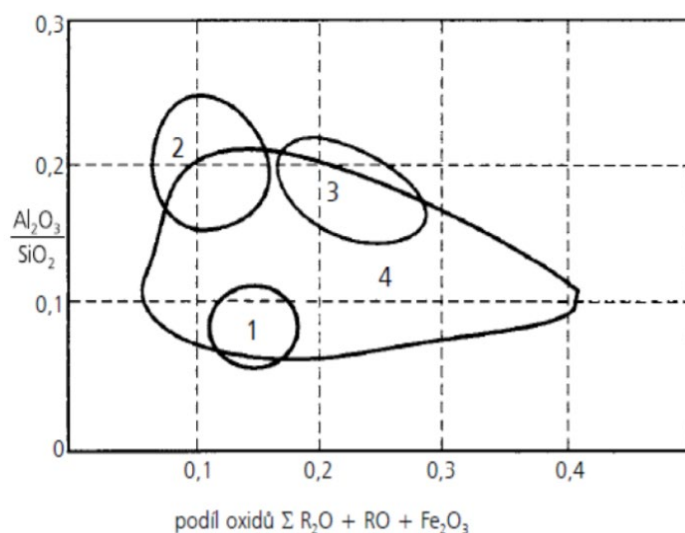
Obrázek 4: Schéma uspořádání cihlářské linky na výrobu plných, podélně nebo příčně děrovaných cihel [587]



Obrázek 5: Winklerův diagram znázorňující použitelnost cihlářských zemín s různou granulometrií [15Chyba! Záložka není definována.]

Z obrázku 5 zjistíme granulometrické složení suroviny vhodné k výrobě: I – plných cihel, II – děrovaných cihel, III – krytiny, IV – tenkostěnných cihlářských výrobků (hurdisek, stropních vložek). Uvnitř diagramu jsou dále vyznačeny poměry surovin, které ovlivňuje pevnost a plasticita: A – nejhutnější skladba zrn (dobrá zpracovatelnost suroviny, dobrá kvalita střepu), B – oblast vysokého smršťování sušením ($>8\%$, velká citlivost k sušení, vysoký obsah jíloviny, potřeba většího množství rozdělovací vody), C – oblast malé pevnosti střepu (chybějí střední frakce zrn), D – oblast nízké plastické pevnosti těsta (malá soudržnost těsta, nedostatek jíloviny $< 2\ \mu\text{m}$ k vazbě zrn). [8,15]

Další možnou analýzou vhodnosti užití zeminy je rozdělení z chemického pohledu, tedy podle složení oxidů v zemině obsažených. Na obrázku 6 je možné vidět diagram, kde je na ose x vynesena podíl oxidů alkalických kovů (R_2O), oxidů kovů alkalických zemin (RO) a oxidu železitého (Fe_2O_3), na ose y je podíl oxidu hlinitého (Al_2O_3) a křemičitého (SiO_2). Uvnitř diagramu jsou vyznačeny oblasti složení vhodné pro: hutné a slinuté výrobky (1), terakotu a hrnčířinu (2), pálenou krytinu (3) a zdicí prvky (4). [8,15]



Obrázek 6: Vhodnost surovin po chemické stránce [15]

Použitelnost cihlářských surovin pro různé výrobky definuje norma ČSN 72 1 564. Tato norma definuje požadovanou kvalitu surovin a zároveň i jednotné způsoby testování. [16]

Prvním krokem je těžba vstupních surovin, který se provádí pomocí korečkových bagrů a kolesových rypadel těženy v tzv. hliništích. Nejčastěji se používá korečkové rypadlo, ale pro selektivní těžbu je vhodné kolesové rypadlo. Rekultivace je nezbytnou součástí těžebního procesu a úzce souvisí s tvorbou životního prostředí, kde se střetávají zájmy ekonomické (těžba suroviny pro výrobní proces) se zájmy ekologickými (poškození litosféry, změna morfologie krajiny). [8,15]

Těžba a nakládka surovin je prováděná tak, aby se suroviny důkladně promísily. Z hliniště se suroviny převáží na odležovací haldu, kde dochází k dalšímu mísení a homogenizaci. Poté se surovina přesouvá do přípravny, kde materiál podstupuje další homogenizaci a korekci možnými přísadami (lehčiv, ostřiv, korekční suroviny). Dále se upraví zpracovatelnost a konzistentní složení pro další kroky. Význam doby působení vody spočívá v tvorbě mikrostruktury těsta. [15,17,18]

Materiál setrvává několik dní v homogenizační věži a dochází k poslednímu promíchávání materiálu. Mezi vodou a jílovinou nastávají reakce tvorby micel a bobtnání jílových minerálů. Agregovaná zrna se rozpadají, zvětšuje se reakční povrch. Odleželá směs je již dávkovacím šnekovým podavačem dávkována do propařovacího mísidla, kde je materiál pomocí suché vodní páry zpracován na plastickou hmotu o teplotě 40–45 °C a vlhkosti 19–22 hm. %. [8,17,18]

Samotné tvarování cihel je prováděno ve vakuových šnekových lisech, které zajišťují kontinuální výrobu, a z těsta se během protlačení odvádí vzduch. Tlak v ústí lisu se nastavuje na 1,5 kPa. Tvar cihly je dán sadou trnů v ústí lisu. Na konci je odřezávací struna, která upravuje výrobek na požadovanou velikost. [17,18]

Poté plastická tělesa putují do komorových nebo tunelových sušáren. V sušárnách jsou přibližně 35 hodin při teplotě 80 °C. V důsledku snížení vlhkosti z 20 hm. % na 1 hm. % dojde až k 5% smrštění. S rozměrovou kontrakcí při sušení a výpalu je počítáno už při lisování a výlisek má proto o několik mm větší rozměr, než finální cihly. Vysušené tvarovky projíždějí na pálcích vozech skrz tunelové pece, kde jsou při teplotách 860–960 °C po dobu 24–35 hodin vypalovány na finální cihlářský produkt. Vypálené cihly jsou následně broušeny na požadovaný rozměr za pomoci diamantových brusných kotoučů. [17,18]



Obrázek 7: Výrobní závod společnosti HELUZ [17]

2.6 Fyzikálně-chemické procesy při výpalu

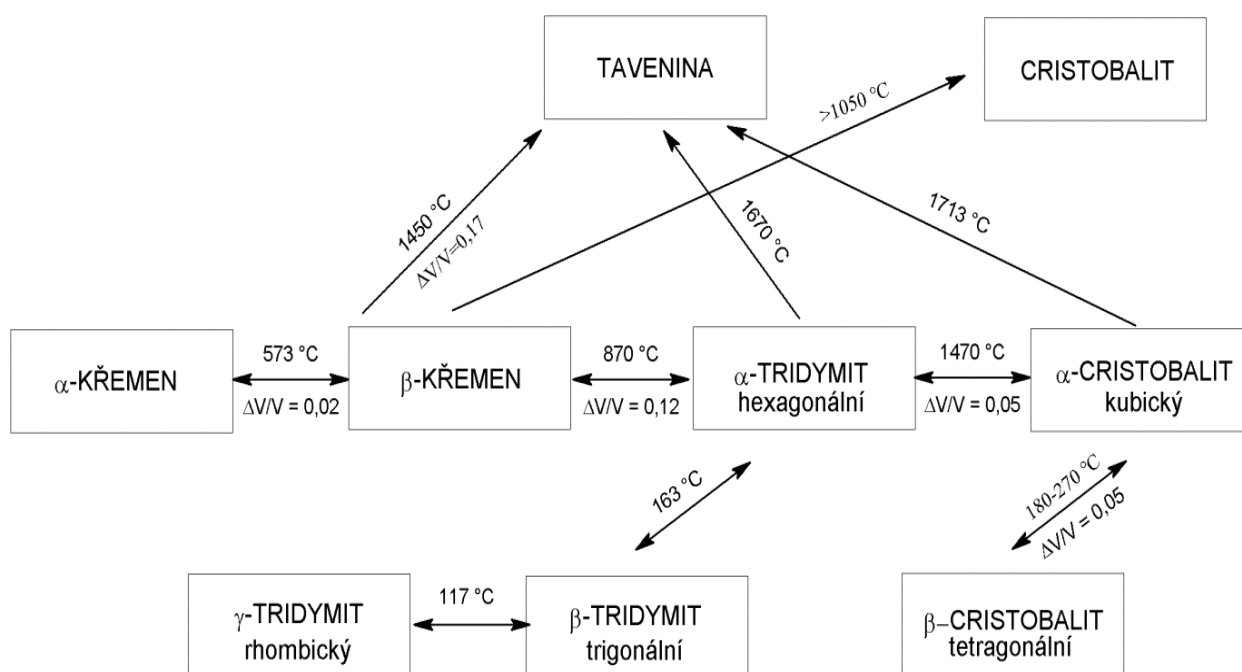
V cihlářství se uplatňuje výpal většinou do 1 000 °C a dochází, podobně jako u jiných keramických výrobků k přeměně mikrostruktury střepe z výsušku do vypáleného stavu. Tím získává cihelný střepe své charakteristické vlastnosti jako stálost tvaru, pevnost, vzhled, barvu, odolnost proti povětrnosti, agresivním látkám apod. Zpevňování se děje pochodem, který nazýváme slinování. Slinování je odpovídající proces, ke kterému dochází v materiálu, konkrétně se jedná o fyzikálně-chemické procesy v keramickém střepe, které vedou ke zpevnění látky. Účinkem teploty dochází k částečnému vzniku sklovité taveniny, která umožňuje spojování zrn, aniž by se látka celá musela roztavit. Tomuto spojení říkáme keramická vazba. Probíhající procesy lze pro lepší přehlednost rozdělit do několika kategorií. [8,11,19]

1. Dehydratace

Výsušek obsahuje vodu v podobě adsorbované na povrchu částic, krystalickou i strukturně vázanou. Adsorbovaná voda se odpařuje v teplotním rozmezí 80–120 °C. Voda, která je vázána krystalicky, se uvolňuje při teplotách 60–250 °C. Odchod strukturně (chemicky) vázané vody je závislý na typu daného minerálu, pohybuje se v rozmezí 600–800 °C. [8,19]

2. Změna modifikace

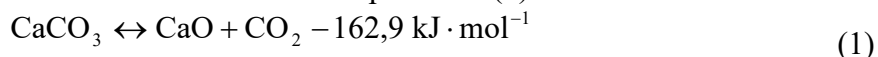
Řada surovin mění svou modifikaci. Nejdůležitější je změna modifikace SiO₂, která souvisí s objemovými změnami. Modifikační přeměny SiO₂ jsou zobrazeny níže na obrázku 7. [8, 19]



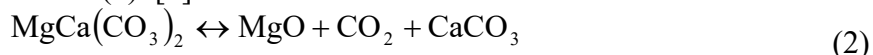
Obrázek 8: Změny modifikace SiO₂ [8]

3. Termická disociace

Termická disociace je reakce typická pro uhličitany obsažené v cihlářské zemině. Jde o endotermickou reakci, s rostoucím obsahem uhličitanu tedy vzrůstá množství tepla potřebné pro výpal. Rovnice disociace uhličitanu vápenatého (1):



Rozklad uhličitanu vápenatého začíná při teplotě 500 až 600 °C v závislosti na parciálním tlaku CO_2 , při 100 kPa nastává rovnováha při 835 °C. Majoritní podíl CO_2 se uvolňuje v intervalu 700 až 900 °C. Rozklad dolomitu začíná už při 400 °C a probíhá ve dvou stupních, kdy se nejdříve uvolní oxid hořečnatý a oxid uhličitý (2). Ve druhém stupni se rozkládá uhličitán vápenatý, viz rovnice (1): [8]

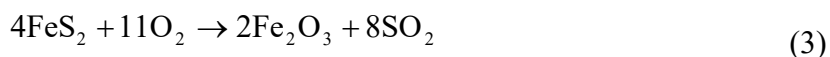


4. Oxidace organických látek

Oxidace organických látek je důležitá při použití lehčiv organického původu (piliny, slám). Organické látky přítomny v surovině se rozkládají a těkají již od 200 °C a při teplotě přibližně 350 °C se zapalují v přítomnosti oxidační atmosféry. [8,19]

5. Reakce železitých sloučenin

Podobně jako vápenec a dolomit disociuje i siderit (FeCO_3) při teplotě kolem 550 °C. Vzniklý FeO je oxidován nad 600 °C na Fe_2O_3 . Pyrit je oxidován při teplotě kolem 450 °C viz rovnice (3): [11]



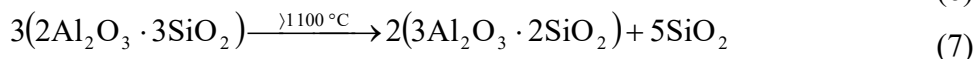
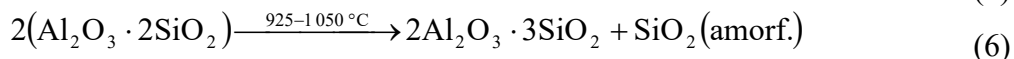
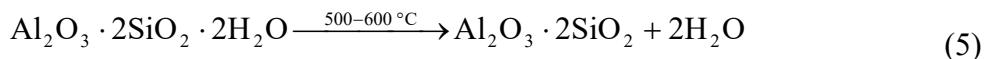
Obvyklý je vznik směsi oxidů železa (FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3) a oxidu siřičitého. V redukční atmosféře vzniká Fe_3O_4 , který černě barví cihelný střep. V přítomnosti lehčiva vzniká oxid uhelnatý, který s oxidy železa vytváří rovnovážné stavy a při různých teplotách a koncentracích CO . Při teplotách 420 až 500 °C dochází k disociaci podle rovnice (4):



To má za následek nadýmání výrobku při pálení a jde o princip výroby lehčeného kameniva keramzit. [8]

6. Reakce v tuhé fázi před slinováním

Jílové minerály prochází několika metastabilními stavy. Příkladem je kaolinit. Kaolinit prochází přeměnou na metakaolin (5), následně na Al-Si -spinel a amorfni oxid křemičitý (6). Při teplotě nad 1 100 °C dochází ke vzniku mullitu (7) a následně SiO_2 přechází na cristobalit (8). [3]



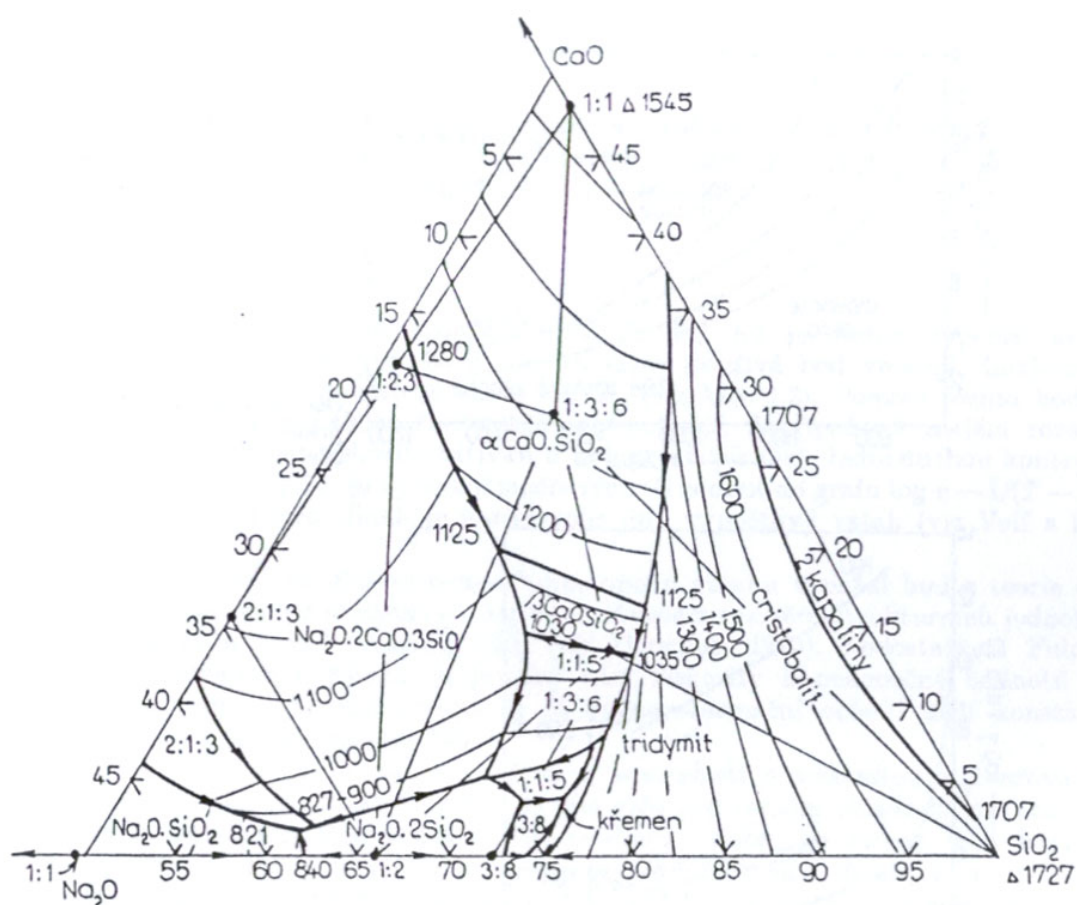
Analogicky se rozkládají i jiné jílové minerály v závislosti na substituovaných iontech Mg^{2+} , Fe^{2+} , K^+ , Na^+ . Ility chudé na alkálie tvoří spinel a korund od 900 °C a následně od 1 000 °C dochází k tání. Obdobně se projevuje montmorillonit. Slídy při 700 až 820 °C vytváří leucit $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, který je těžce tavitelný [8,19].

7. Tavení a tvorba skelné fáze

Cihlářská surovina je multikomponentní systém a vzhledem k teplotě výpalu do 1 000 °C nastává tvorba skelné fáze jen v omezeném rozsahu. Níže je uveden přehled systémů, jejichž eutektika se mohou uplatnit:

- 725 °C $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$,
- 767 °C $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$,
- 799 °C $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$,
- 975 °C $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$,
- 990 °C $\text{CaO} - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$,
- 1 070 °C $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{SiO}_2$.

Na obrázku 9 je uvedený příklad fázového diagramu pro soustavu $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$. Přehled reakcí, které mohou při výpalu nastat, jsou uvedené v příloze 1 na obrázku 41. [8]



Obrázek 9: Ternární diagram soustavy $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ [3]

2.7 Pórovitost

Pálení současně vytváří výslednou pórovitost výrobku, která je závislá na pálicích podmínkách (teplota výpalu, atmosféra v peci, doba výpalu), a také reakční schopnost suroviny (chemická reakce minerálů a jejich velikost zrn). V cihlářských výrobcích se vyskytuje většinou kapilární (otevřená) pórovitost, protože většinou nedochází nebo jen výjimečně ke slinování za přítomnosti taveniny. [3]

Póry jsou zdrojem cenných informací o vlastnostech výrobků. Informují nás o celkové koncentraci poruch struktury, stupni mechanických napětí, permeabilitě látky. U mnoha materiálů, s nimiž se setkáváme, je v určitém objemu tuhé fáze přítomna jiná fáze. Prostory, které jsou zaplněny kapalnou a plynnou fází, a jejichž rozměr je podstatně menší než rozměry uvažovaného tuhého tělesa, budeme nazývat póry, a to bez ohledu na jejich tvar, vzájemnou velikost a míru propojenosti. [8,20]

2.8 Recyklace

Za perspektivní řešení rozporu mezi ekonomikou a biologickou reprodukcí lze považovat především zavádění výrobních technologií, které by imitovaly přírodní principy, zejména uzavřenost cyklu látek v přírodě. Takovými technologiemi jsou recyklace, maloodpadové technologie a některé biotechnologie. Rozlišujeme recyklaci vnitřní (spotřebuje odpad v místě vzniku) označovanou jako bezodpadovou technologii a vnější (spotřeba odpadních látek z jiných výrob). Přesněji lze rozdělit recyklaci (spotřebu odpadních látek ve výrobním procesu jako sekundární surovinu) na primární (spotřeba vlastních odpadů v závodě). Dále jako sekundární, kdy využíváme ve výrobním procesu odpadní látky z jiných, většinou odlišných, výrobních procesů a terciální, kdy se k výrobě nových výrobků využívá materiálů z již spotřebovaných výrobků, které mají svou konečnou životnost a jsou odpadem. [21]

2.8.1 Cihelný recyklát

Cihelný recyklát je druhotná/odpadní surovina stavebního průmyslu. Původ recyklátu vzniká z výroby cihel, kdy se drtí vadné výrobky, tak z demolice stávajících staveb a konstrukcí. Cihelný recyklát se u většiny drtících linek získává zrnitostí do cca 80 mm a to nejméně ve třech frakcích 0–16 mm, 16–32 mm 32–80 mm, přičemž producenti tohoto materiálu jsou schopni vytrdit i jiné požadované frakce. [22,23]

Cihelný recyklát je nejvíce používán jako zásypový materiál. Zvýšení kvalit zpracování a čistoty recyklátu však tento materiál pozvedají na vyšší úroveň, a je předmětem zkoumání jejich využití v různých aplikacích. Cihelný obrus (nejjemnější frakce) je částečně přimícháván ke vstupním surovinám při výrobě cihel, a to jak pálených, tak nepálených. Materiál s frakcí do 3 mm se označuje jako antuka, která je používána pro úpravu povrchů sportovišť a cest. Dále se využívá jako lehčivo v zeminách a zásypový materiál. Také je možné využít cihelný recyklát v zemědělství jako element spolupůsobící při zadržování vody. [22,23,24]

2.9 Půda

Půda je přírodní zdroj, na kterém je lidská společnost existenčně závislá. Jedná se o tenkou vrstvu, většinou ne tlustší než 1 m a v mnoha případech mnohem méně, přesto jsou její funkce zcela unikátní a nenahraditelné. Důležitou vlastností půdy je úrodnost. Úrodnost je výsledkem vzájemného působení mnoha faktorů – fyzikálních, chemických, biologických a klimatických. Je to schopnost půdy poskytovat rostlinám podmínky pro růst a vývoj. Tyto podmínky jsou splněny, pokud půda poskytuje dostatek živin, vody a vzduchu pro optimální život organismů a má schopnost se vyrovnávat se změnami v půdním prostředí. [25,26]

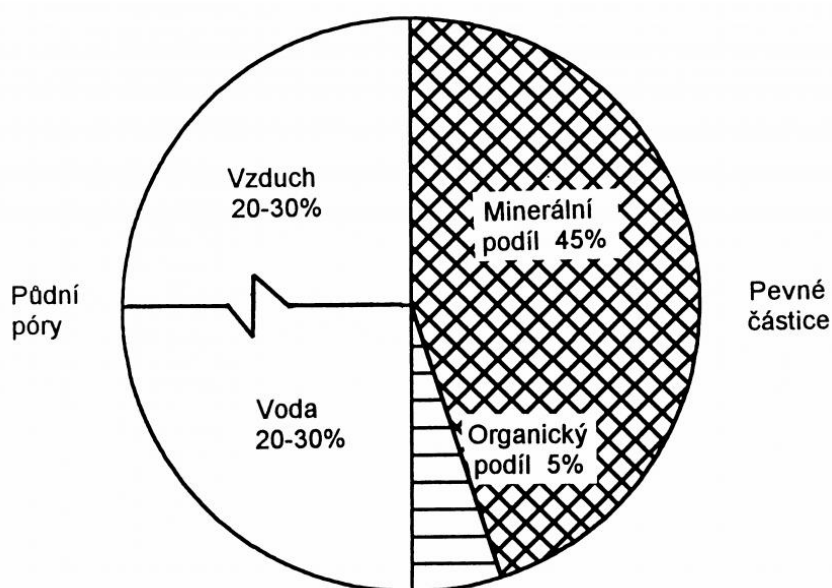
2.9.1 Složení půdy

Půdní prostředí představuje rozsáhlý polydisperzní systém, který je tvořený složkou pevnou, kapalnou a plynnou, a můžeme ho charakterizovat různými parametry. Průměrné zastoupení jednotlivých složek je zobrazeno na obrázku 10. Tyto parametry mají přímý vliv na stav půdního prostředí – kvalitu a zdraví půdy. [27]

Pevná fáze půdy sestává z minerálního a organického podílu půdy. Minerální podíl představuje minerální částice různé velikosti, různé formy i různého uspořádání. Obecně se dělí na jíl, prach, písek a skelet. Organický podíl je složen z živých organismů a dále z odumřelých organických zbytků a přeměněné organické hmoty. [27]

Kapalná fáze půdy představuje půdní roztok obsahující ionty, organické molekuly, soli a další chemické sloučeniny. Kapalná fáze je do značné míry fixována na pevnou půdní fázi, v rámci jejíhož uspořádání vyplňuje póry a podílí se tak na tvorbě souvislejší půdní hmoty. [23]

Plynná fáze půdy je složena z plynů a vodní páry. Zabírá půdní mezery, které nejsou vyplněné vodou. Mezi půdním vzduchem a přízemní vrstvou troposféry probíhá nepřetržitá látková výměna, nicméně složením se půdní od nadzemního vzduchu liší. [27]



Obrázek 10: Průměrné zastoupení jednotlivých složek minerální hlinité půdy ve stavu příznivém pro růst rostlin, hodnoty jsou uvedeny v objemových procentech [27]

2.9.2 Charakteristika půd

Jedním z nejvýznamnějších půdních charakteristik ovlivňujících fyzikální, chemické a biologické vlastnosti půdy je zrnitostní složení půdy, někdy nazývané mechanickou skladbou nebo také texturou či půdním druhem, je jejich zpracovatelnost a úrodnost. Zrnitost zeminy je dána zastoupením jednotlivých velikostně rozdílných minerálních částic. [28,29,30]

Moderní klasifikace zrnitosti lze stanovit pomocí trojúhelníkového diagramu. Nejčastěji je u nás používán trojúhelník USDA (US Department of Agriculture – Americké ministerstvo zemědělství), který se zobrazuje na obrázku 3. Taková klasifikace je dnes ve světě v mírných obměnách nejrozšířenější. [28,30]

Půdní reakce patří mezi důležité ukazatele stavu půdního prostředí. Ovlivňuje růst rostlin, složení mikrobiálních společenstev, rozpustnost a dostupnost prvků, humifikační proces, pedogenezi půd, pohyblivost těžkých kovů apod. Kyselost půdy je závislá na výskytu volně disociovaných iontů vodíku (případně dalších – hliníku, železa) v půdním roztoku. Ke kvantitativnímu vyjádření reakce nám pak slouží hodnota pH. [28,30]

2.10 Užitkové rostliny

Plodiny jsou rostliny, které dávají člověku přímo nebo nepřímo nějaký užitek (obrázek 11). Do této skupiny se přiřazují i rostliny botanicky pozoruhodné, které mohou být následně využity v botanickém výzkumu či jako rostliny okrasné. Ale velmi často se jedná o potravu nebo krmivo. Vznikly z původně planých rostlin, které člověk nejprve sbíral, později i záměrně pěstoval. Vznik kulturních rostlin byl přímo spjat s vývojem člověka zemědělce, který v okolí svých sídlišť obdělával půdu a zaváděl plané druhy do kultury. Tím docházelo k umělému vytváření společenstva rostlin, diametrálně odlišná od původních ledních společenstev. [31]

Užitkové rostliny se nejčastěji kategorizují do větších celků podle poskytované látky nebo užitku či účelu pěstování (obilí, škrob, ovoce, zelenina, olej, cukr, koření, léčivé látky - drogy, textilní vlákna, barviva, latexy a gummy, rostliny medonosné nektar poskytující, energetické plodiny, rostliny protierozní, zpevňující a krycí, lesnické k zalesňování a další) méně často podle plodů nebo semen, nebo podle botanického třídění (palmy, luskoviny). [31]



Obrázek 11: Užitéčné rostliny - zemědělské plodiny [31]

2.11 Hnojiva

Hnojiva jsou látky, které jsou buď zdrojem živin pro rostliny, nebo umožňují zlepšit výživu rostlin, působí přímo nebo nepřímo na růst a vývoj rostlin, výnos a jeho kvalitu a na půdní úrodnost. Hnojiva je možno rozdělit podle účinnosti na hnojiva přímá a nepřímá. Hnojiva přímá obsahují jednu nebo více rostlinných živin, popřípadě i organickou nebo jinou hnojivou hmotu (hnojiva průmyslová a organická). Hnojiva nepřímá jsou látky, které neobsahují rostlinné živiny ve větším množství, avšak umožňují podstatně zlepšit výživu kulturních rostlin (především hnojiva bakteriální). [32]

Hnojiva průmyslová se nazývají chemické sloučeniny a jejich směsi, které obsahují dusík, fosfor a draslík v takové formě, v níž mohou být přijímány rostlinami. Používají se za účelem docílení vysokých a stálých výnosů. Význam průmyslových hnojiv tedy spočívá v tom, že vedle výběru sadbového materiálu, správné agrotechniky, kvality půdy a klimatických podmínek, rozhodují o ha výnosech. Dělíme je na hnojiva jednosložková, která obsahují jednu živinu jako hlavní, dále obsahují pouze doprovodné ionty. Nebo hnojiva vícesložková, která obsahují dvě nebo více hlavních živin. Mohou obsahovat doprovodné ionty, mikroelementy a další látky. Hnojiva organická jsou hnojiva objemná, všestranná, která se získávají přímo v zemědělském podniku. Tato hnojiva nejsou jenom zdrojem živin, ale zpravidla i dodavatelem humusotvorné hmoty, mikroorganismů a dalších látek do půdy. [32,33]

Další možné rozdělení hnojiv je podle vnějšího vzhledu na hnojiva tuhá a kapalná. Tuhá hnojiva jsou jednosložková nebo vícesložková, která se podle velikosti částic dělí na prášková (částice menší než 1 mm) a zrnitá (částice zpravidla 1-4 mm) a podle způsobu výroby mohou být krystalická nebo granulovaná. Hnojiva kapalná mohou být opět jednosložková nebo vícesložková, vyrábějí se jako číré roztoky nebo suspenze a mohou se dále dělit na minerální hnojiva kapalná beztlaká, nízkotlaká a vysokotlaká. [32,34]

2.11.1 Jednotlivé prvky ve výživě rostlin

V rostlinném těle je obsaženo velké množství prvků, které rostliny potřebují ke svému růstu a vývoji. Můžeme je rozdělit na prvky základní (C, H, O, N, P, S, Ca, K, Mg, Fe), které jsou nepostradatelnou součástí rostlinné hmoty a nacházejí se v každé rostlině, a to ve větším množství. Prvky užitečné (Cl, Na, Si, Al) jsou v rostlinách přítomny ve větším množství, nejsou však pro všechny nepostradatelné a prvky stopové (Mn, B, Cu, Zn, Mo, Co, V, Ti, F, Au, aj.) jsou obsaženy v rostlinách jen v nepatrném množství. Celkem se v rostlinách v těle vyskytuje asi 35 stopových prvků. Rostlina přijímá živiny převážně kořeny a některé též i povrchem listů. Příjem živin je rostlinou aktivně řízen, to znamená, že si je vybírá jak co do kvality, tak i množství. Přílišný nadbytek živin v půdě rostlině škodí, stejně jako jejich nedostatek. [33,34]

Dusík je významným prvkem pro všechny živé organismy včetně rostlin. Je součástí aminokyselin, amidů, bílkovin, pyrimidinových, purinových bází, nukleových kyselin, chlorofylu, enzymů a dalších biologicky aktivních látek. Na dusík jsou rostliny citlivé. Nemá-li rostlina dostatek dusíku, projevuje se slabým růstem rostlin, listy blednou a žloutnou, květy zůstávají neplodné, obiloviny špatně odnožují, stromy a keře zakrňují. Při silném nedostatku dusíku list odspodu odumírá, a někdy i odpadne. Listy nižších pater obvykle trpí nedostatkem dusíku dříve, protože se z nich dusík přemísťuje, aby udržel vývoj mladších listů, plodů a semen. To někdy vede ke klamnému dojmu rychlého dozrávání. Výrazové změny jsou i v morfologii kořenů. Kořen se málo větví (roste do délky). Poměr hmoty kořenů k nadzemní biomase se zvyšuje. Veliký nadbytek dusíku má naopak vliv na bujný růst rostlin. Rostliny se vyznačují větší asimilační plochou, listy jsou temně zelené (spodní často žloutnou v důsledku nedostatku světla). Pletivo takové rostliny je řídké a nepevné. Obiloviny snadno podléhají, nestejně dozrávají a sklizeň se tak opoždí. [33,34]

Fosfor je přijímán za podmínek, kdy jeho koncentrace v cytoplazmě výrazně převyšuje obsah P v živém prostředí. Z tohoto důvodu je přijímán proti koncentračnímu gradientu (aktivně). Příjem P a jeho akumulace kořeny je spojená s jeho inkorporací a nízkomolekulární sloučeniny (estery kyseliny fosforečné, fosforylované cukry, volné nukleotidy). Rostliny potřebují značná kvanta fosforu již v počátečních stádiích růstu. Potřebný fosfor získávají z fyтину v semeni a dále z lehce přístupných forem P sloučenin z vnějšího prostředí. V této fázi růstu kořenový systém není ještě plně rozvinut, a proto má velký význam hladina přijatelného P v blízkosti primárních kořenů. Zvýšení fosforu v rostlině se projevuje v optimálním růstu rostlin a tvorbě semen se zvýšeným jeho obsahem. Dobrá zásoba fosforu v půdě zabezpečuje nejen kvalitní výnosy, ale zajišťuje i jeho koloběh v celém potravním řetězci. Příznaky nedostatku fosforu nejsou výrazné a symptomy přebytku fosforu na rostlinách nebyly prokázány. [33,34]

Draslík je monovalentní kationt, který rostlina přijímá aktivně při nižších koncentracích (do 0,5 nM) nebo pasivně při koncentracích vyšších. Příjem draslíku je výrazně ovlivňován interakcemi antagonistického charakteru. Zvyšující se koncentrace draslíku snižuje příjem Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , Zn^{2+} , Mn^{2+} a stimuluje příjem NO_3^- , $H_2PO_4^-$, Cl^- , SO_4^{2-} . Nedostatek draslíku výrazně ovlivňuje řadu metabolických a fyziologických funkcí rostliny, které jsou spojené s poklesem výnosu i jeho kvalitou. U zelenin se snižuje jejich skladovatelnost a chuťové vlastnosti. U obilovin se snižuje pružnost stébla, což zvyšuje nebezpečí poléhání, snižuje odolnost proti nízkým teplotám, suchu aj. Zpočátku dochází k mírnému poškození rostlin, které později nabude plošných a zřetelných projevů. Přehnojení draslíkem vede k jeho dobrému příjmu rostlinou a může se projevit vedlejšími antagonistickými nebo synergickými účinky. [33,34]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V experimentální části diplomové práce byla provedena řada měření pro charakterizaci implementovaných podpůrných hnojivých složek do pórů vstupní suroviny (cihelného recyklátu). Pro stanovení složení cihelného recyklátu byly použity strukturní (XRD), termické (TG-DTA), prvkové (ICP-OES a SEM-EDS) a několik laboratorních metod. Popisem těchto analytických metod a experimentálních technik přípravy vzorků se zabývají následující kapitoly.

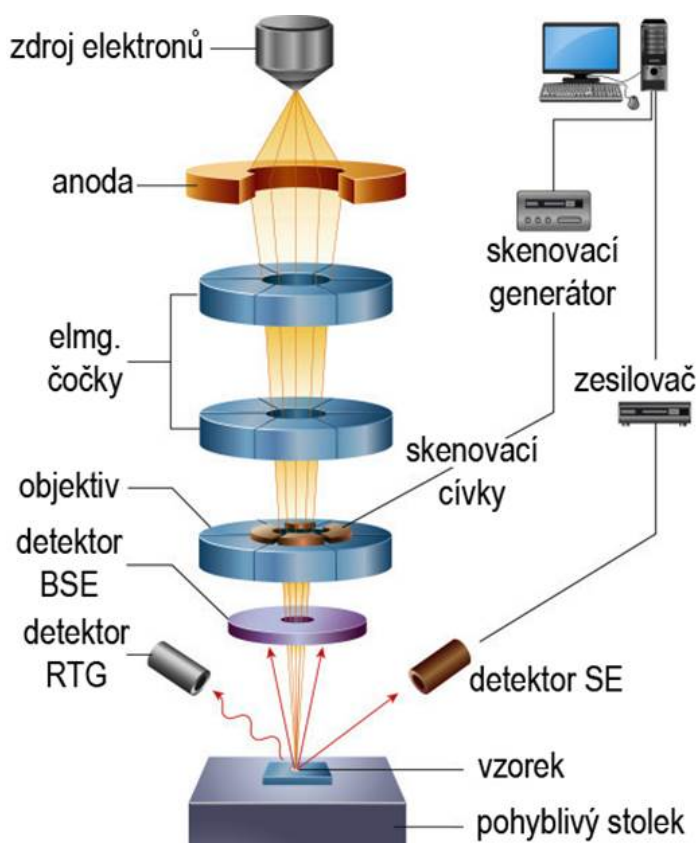
3.1 Použité suroviny a chemikálie

Zahradnický substrát	KERA GREEN s.r.o.
Hlína lehká	hlína odebraná v oblasti Žabčic
Cihelný recyklát	drcený cihelný recyklát Heluz
NPK	AGROFERT
Třísložkové hnojivo	KNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
CaCl_2	stanovení pH v substrátu
Mehlich III	NH_4F , HNO_3 , NH_4NO_3 , EDTA III
Amoniakální dusík	chlorid amonný – standardní roztok
Vybarvovací činidlo	$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Dichlorisokyanuratan sodný	NaOH , $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

3.2 Metoda rastrovací elektronová mikroskopie s energiově disperzním rentgenovým fluorescenčním spektrometrem (SEM-EDS)

Rastrovací elektronová mikroskopie je metoda využívající se k studiu struktury látek. Princip metody (obrázek 12) je založen na interakci svazku elektronů s povrchem vzorku. Zdrojem primárních elektronů je žhavená katoda (wolframové vlákno). Emitované elektrony jsou urychlovacím napětím a soustavou elektromagnetických/elektrostatických čoček fokusovány na vzorek. Elektronový svazek skenuje vytyčený povrch vzorku, přičemž z každého místa je emitován signál, ze kterého je vytvořen finální obraz. Pro měření je důležité dosažení dostatečného vakua, které zaručuje, že elektronový svazek nebude interagovat s částicemi z ovzduší. Přístroj je vhodný pro pevné vodivé vzorky. Nevodivé vzorky je nutno pokrýt vrstvičkou vodivého materiálu, aby nedocházelo k nabíjení povrchu vzorku. Součástí mikroskopu je detektor pro energiově disperzní rentgenovou fluorescenční analýzu. Pomocí něho se měří charakteristické rentgenové záření vyvolané interakcí primárního svazku elektronů s povrchem materiálu. Díky tomu analyzátoru získáme informace o prvkovém složení [35].

Pro pozorování struktury vzorků byl použit rastrovací elektronový mikroskop s energiově disperzní analýzou (SEM-EDS) ZEISS EVO LS 10 s detektorem OXFORD X-Max 80 mm². Tento mikroskop je obsazen detektory zpětně odražených a sekundárních elektronů, dosahuje zvětšení až 30 000× a je schopen korelativní mikroskopie. [36]



Obrázek 12: Schéma skenovacího elektronového mikroskopu [37]

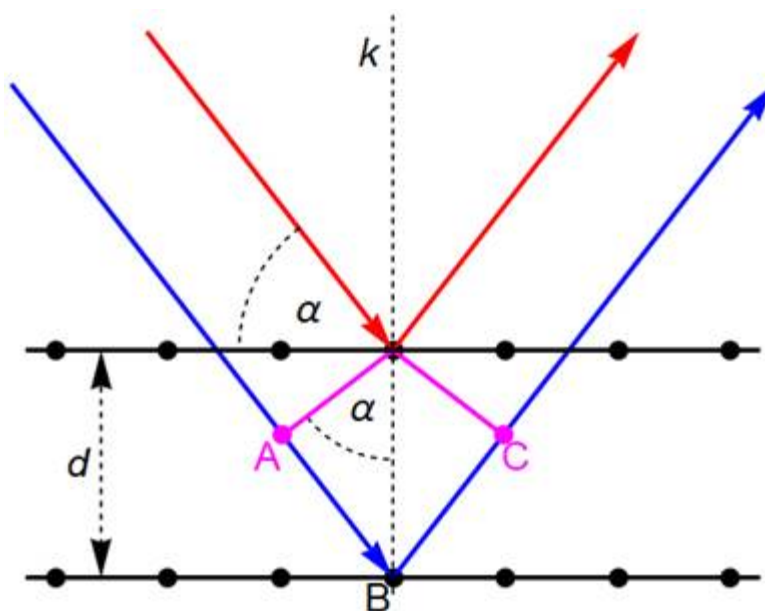
3.3 Metoda rentgenové difrakční analýzy

Rentgenová difrakční analýza (XRD) je experimentálně jednoduchá a informativně bohatá metoda, která slouží pro strukturní a fázovou analýzu, studium tenkých vrstev, analýzu textur a výzkum organických i anorganických materiálů. [39]

Tato metoda je založená na interakci rentgenového záření s částicemi mřížkových rovin v pružném rozptylu. Díky pravidelné struktuře atomů v krystalické fázi vzorku dochází k rozptylu a následné interferenci záření, což vede ke vzniku difrakčních maxim. Při dopadu svazku monochromatického záření, jehož vlnová délka je srovnatelná se vzdáleností mezi ionty, na krystal mohou být paprsky záření v určitém směru zesíleny a v ostatních směrech zcela vyrušeny. Aby nastala konstruktivní interference, musí být rozdíl drah paprsků odražených ze dvou různých rovin roven celému násobku délky vlny, tzv. Braggova podmínka (9):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (10)$$

kde n je celočíselný řád difrakce, λ je vlnová délka rentgenového záření, d je mřížková konstanta a θ je úhel dopadu. Na obrázku 13 je znázorněná Braggova podmínka, kde vzájemný posun zobrazených vln je dán součtem délek úsečky AB a úsečky BC. Z tohoto důvodu je metoda XRD vhodná pouze k identifikaci krystalických látek. [38,39]



Obrázek 13: Schématické znázornění Braggové podmínky [35]

3.4 Metoda termogravimetrie a diferenční termické analýzy

Termogravimetrie (TG) je metoda, která umožňuje sledovat procesy spojené se změnou hmotnosti v závislosti na teplotě nebo čase. Ke změnám hmotnosti může docházet chemickou reakcí, případně i fyzikálními vlivy. Nejčastěji se touto metodou sledují teploty a počet rozkladných reakcí. Kvantitativní zastoupení složek vzorku lze stanovit z velikosti hmotnostních změn a příslušných teplotních intervalů. Izotermická gravimetrie sleduje závislost hmotnosti v čase při konstantní teplotě, díky tomu můžeme hodnotit kinetiku probíhajících pochodů, reakcí a následně stanovit mechanismus rozkladného procesu. [40]

Diferenční termická analýza (DTA) je metoda založená na porovnávání teploty vzorku a inertního referenčního materiálu a tepelného toku potřebného k vyrovnání tohoto rozdílu. Materiál je umístěn ve shodných nádobkách do držáků v peci a termočlánky jsou v kontaktu s nádobami. Pomocí DTA je možné stanovit a kvantifikovat entalpické změny ve vzorku, jako je změna modifikace, rekrytalizace, krytalizace atd. [38,40]

Spojením TG a DTA je možné v průběhu jednoho měření pozorovat tepelné chování materiálu jako je úbytek hmotnosti, tepelná stálost materiálu nebo rozdíl teplot. Každá změna na teplotní křivce poskytuje informaci o složení vzorku. Výstupem měření jsou termogramy – grafické závislosti hmotnosti a tepelného toku na teplotě. [38,40]



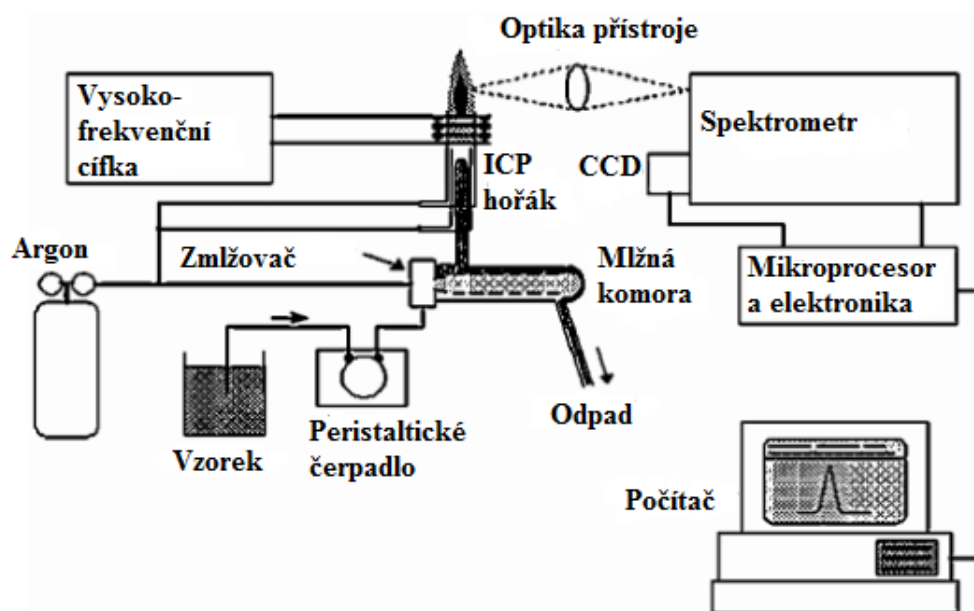
Obrázek 14: Termický analyzátor Q600 [52]

3.5 Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Metoda optické emisní spektrometrie ve své podstatě pracuje s energetickými přechody valenčních elektronů daného prvku. Po excitaci elektronů do vyšších energetických stavů může při jejich návratu zpět na základní hladinu, dojít k uvolnění přebytečné energie emisí elektromagnetického záření. [42]

Emisní spektrum má čárový charakter, to znamená, že při příslušných vlnových délkách zaznamenáváme spektrální čáry odpovídající jednotlivým přechodům. Význam spektrálních čar vychází z Bohrovy teorie o struktuře atomu, kde atom obsahuje určité množství diskretních energetických hladin, které odpovídají elektronovým orbitalům okolo jádra atomu. [42,43]

Technika ICP-OES je atomová spektrometrická metoda a běžně se používá pro stanovení koncentrací prvků v kapalných vzorcích. Na obrázku 15 je zobrazené schéma ICP-OES, které se skládá ze zmlžovacího zařízení, plasmového zdroje, monochromátoru a detektoru. Kapalný vzorek je přiváděn peristaltickým čerpadlem do zmlžovače. Po smíchání s nosným plynem (obvykle netečný plyn, nejčastěji argon) je vzorek odváděn do plasmové hlavice, kde je vzorek s argonem spálen ve formě plazmatu, excitované atomy vydávají emisi záření. Tato emise elektromagnetického záření je filtrována monochromátorem na určité vlnové délky (podle měřeného prvku). Samotné přečištěné záření je na konci snímáno opticky citlivým detektorem. Na základě odezvy detektoru je výsledný signál zpracován počítačem. [43,44]



Obrázek 15: Schéma ICP-OES [44]

3.6 Laboratorní metody analýzy

3.6.1 Sítová analýza – granulometrie

Pro stanovení frakčního rozměru částice bylo využito sítové analýzy, jejíž princip spočívá v tom, že sledovaný vzorek partikulární látky se prosévá řadou sít, umístěných většinou nad sebou tak, že síta s velkými otvory jsou nahoře a pod nimi postupně síta s menšími otvory, odstupňovanými podle určitých pravidel. [45]

Navážka materiálu 300 g byla síťovaná na přístroji Vibratory Sieve Shaker RETSCH AS200 v intervalu po dobu 10 min, při amplitudě 70. Sítová analýza byla pro každý vzorek provedena třikrát.

3.6.2 Stanovení objemové hmotnosti

Hustota ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) je definována jako poměr hmotnosti k objemu jednofázové homogenní látky. Protože jsou však keramické suroviny vesměs látky heterogenní, je nutné rozlišovat hustotu, resp. střední hustotu, která udává poměr hmotnosti vzorku k objemu pevné fáze bez pórů. U látek obsahujících póry se stanoví na rozemletém materiálu. Zdánlivá hustota, která vyjadřuje poměr hmotnosti a objemu bez otevřené pórovitosti, tj. materiál obsahující pouze uzavřené póry. Objemová hmotnost (OH), resp. hrubá hustota, je poměrem hmotností vzorku k jeho hrubému objemu, tj. včetně otevřené i uzavřené pórovitosti. Metoda pyknometrického stanovení byla použita pro toto měření. [46]

3.6.3 Stanovení nasákavosti cihelného recyklátu

Tato metoda popisuje schopnost látky pojmout co nejvíce kapaliny. Zjišťuje se postupným nořením a zatopením pórovité látky kapalinou, kde se ponechá do nastolení rovnovážného stavu. Množství přijaté kapaliny závisí především na struktuře látky, tj. zda jsou póry otevřené či uzavřené, na viskozitě kapaliny a době působení. [11, 46]

Při zjišťování nasákavosti předpokládáme, že kapalina s látkou nereaguje ani chemicky, ani nepůsobí fyzikální změny objemu (rozpuštění, bobtnání). [46]

Nasákavost se vyjadřuje v procentech hmotnosti, jako poměr přijatého hmotnostního množství kapaliny k hmotnosti vysušeného vzorku, nebo v procentech objemu jako objem přijaté kapaliny vyjádřený v procentech objemu vzorku. Hmotnostní nasákavost n_h je dána vztahem: [46]

$$n_h = \frac{m_k}{m_s} \cdot 100 = \frac{m_n - m_s}{m_s} \cdot 100 \quad [\%] \quad (11)$$

m_k – hmotnost nasáklé kapaliny
 m_n – hmotnost nasáklého vzorku
 m_s – hmotnost vysušeného vzorku

3.6.4 Stanovení přístupných živin podle Mehlich III

Od roku 1999 se přechází při agrochemickém zkoušení půd na metodu Mehlich III. Důvodem je lepší schopnost činidla dle Mehlich III pufrovat pH při extrakci tak, aby nedocházelo k jeho zvýšení nad 2,9, kdy již nemá přídavek fluoridu vliv na uvolňování fosforu. EDTA III, která je součástí vyluhovadla, umožňuje rozšířit použití metody i ke stanovení mědi. Výsledky obsahu P, K a Mg jsou v půdách vyšší, což je bráno v úvahu při hodnocení zásobenosti půd těmito živinami. [4760]

V půdách bylo podle Zbírál et al., (2016) stanoveno výměnné pH (1:5 půda: 0,01M CaCl₂), přístupné živiny (P, K, Ca a Mg) stanovené extrakčním činidlem Mehlich III (1:10 půda: extrakční činidlo Mehlich III). Obsah fosforu byl stanoven z výluhů metodou UV-VIS při vlnové délce 690 nm. Draslík, vápník a hořčík byly stanoveny metodou atomové absorpční spektrofotometrie. Extrakční roztok Mehlich III obsahuje NH₄F, HNO₃, NH₄NO₃, EDTA III. [4760]

3.6.5 Stanovení dusíku

Dusík se nachází v půdě v převážné míře ve formě organické (98-99 %) a jen malá část je obsažena ve formě minerální (NH₄⁺, NO₃⁻, případně NO₂⁻). Dusík vázaný v organické formě představuje zásobní formu N, kterou rostliny mohou využívat až po mineralizaci. Obsah minerálního dusíku v půdě značně kolísá v závislosti na intenzitě mineralizace, amonizace a nitrifikace. Obsah dusíkatých látek byl stanoven metodou UV-VIS při vlnové délce 410 nm společně se standardními vzorky. [4760]

3.6.6 Stanovení amonných iontů

Pro stanovení amonných iontů byla použita metoda podle normy ISO 7150-1: 1984 Manuální spektrometrická metoda. Indofenolová metoda je založena na reakci amoniaku, chlornanu a salicylanu v alkalickém prostředí za vzniku sloučeniny indofenolového typu. V alkalickém prostředí dojde k disociaci této sloučeniny na modré indofenolové barvivo, které lze jednoduše spektrofotometricky stanovit. Reakce je katalyzována nitroprusidem sodným. Přídavkem citronanu sodného brání rušivému vlivu zejména kationtu vápníku a hořčíku. [48]

3.7 Růstové testy

Pro první růstový test byla vybrána rajčata tyčová koktejlová Spencer (*Lycopersicon Esculentum* Mill.). Na experiment byl použit zahradnický substrát KERA GREEN s.r.o. a hnojivo AGRO NPK. Každá frakce byla namíchána v podílu 0, 10, 20 % s čistým cihelným recyklátem nebo s hnojivem v poměru 1:1 ve čtyřech shodných opakováních (viz. tabulka 3). Úroda rajčat byla sledována od 8. 7. 2019 do 3. 9. 2019 a následně statisticky vyhodnocena.

Tabulka 3: Testované směsi pro růstové testy rajčat

Varianta	1	2	3	4	5
Cihelný recyklát bez hnojiva [hmot. %]	–	10	5	20	10
Cihelný recyklát s hnojivem [hmot. %]	–	–	5	–	10

Druhý experiment probíhal na kukuřici seté (*Zea mays*). Na experimentu, který trval 42 dní, byl použit substrát s jemnou zrnitostí s obsahem částic < 20 mm. Každá frakce byla namíchána v podílu 0, 10 a 20 % s čistým cihelným recyklátem, komerčně dostupným hnojivem NPK (hnojivo 1) a s laboratorně připraveným hnojivem obsahujícím N, P, K označené jako hnojivo 2 v poměru cihelným recyklátem s hnojivem, cihelným recyklátem bez hnojiva 1:1 a 0:1 ve čtyřech shodných opakování (viz. tabulka 4). Byly pořízeny časosběrné fotografie, pomocí nichž byl sledován růst a vzhled rostlin v průběhu celého experimentu.

Tabulka 4: Testované směsi pro růstové testy kukuřici

Varianta	1	2	3	4	5	6	7
Cihelný recyklát bez hnojiva [hmot. %]	–	10	5	5	20	10	10
Cihelný recyklát s hnojivem 1 [hmot. %]	–	–	5	–	–	10	–
Cihelný recyklát s hnojivem 2 [hmot. %]	–	–	–	5	–	–	10

Všechny experimenty byly umístěné ve vhodných laboratorních podmínkách ve skleníku (prostory Mendlovy univerzity v Brně). Zálivka byla rostlinám dodávána dle vývoje počasí. Pro všechny květináče vždy ve stejnou dobu a ve stejném množství. Pro zálivku byla využívána voda z vodovodního řadu. Díky tomu je zajištěna její čistota.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Jako hlavní vstupní surovina byla vybrána druhotná surovina při výrobě cihel. Cihelný recyklát byl následně obohacen o složky podporující růst a výnos rostlin. U takto upraveného cihelného recyklátu byla provedena vstupní charakterizace, poté byl využit pro růstový experiment na užitkových rostlinách.

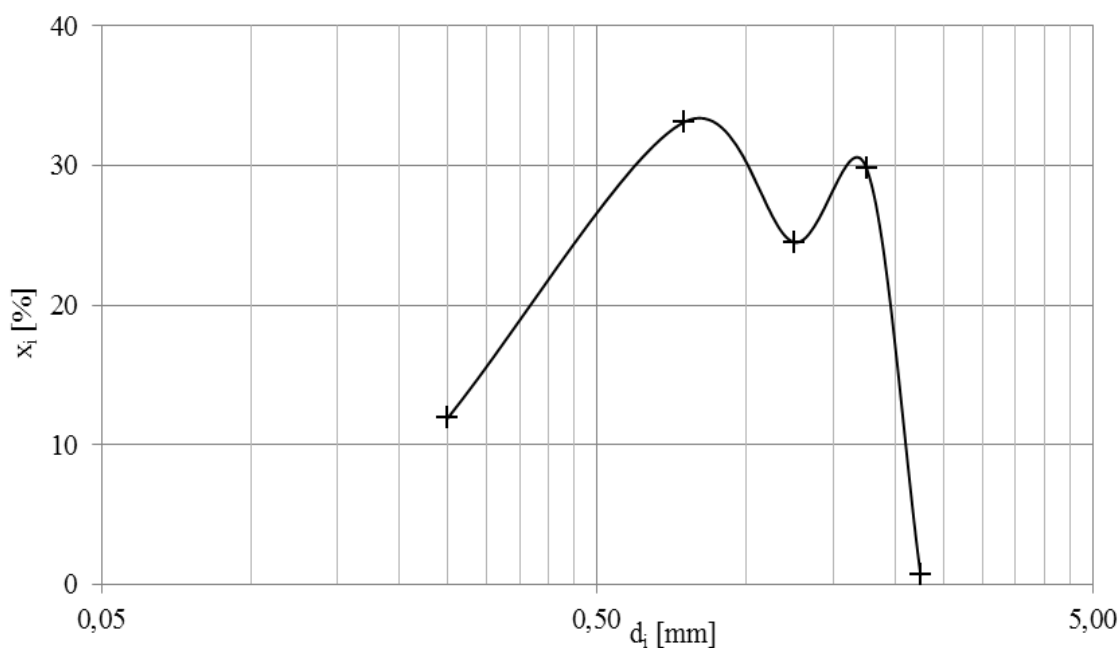
4.1 Charakterizace cihelného recyklátu

Cihelné recykláty byly nejprve podrobeny síťové analýze na soustavě 4 sít o velikosti ok 2,0 mm, 1,5 mm, 1,0 mm, 0,5 mm. Výsledná distribuce částic na sítích a množství podsítné frakce je uvedeno v tabulce 5.

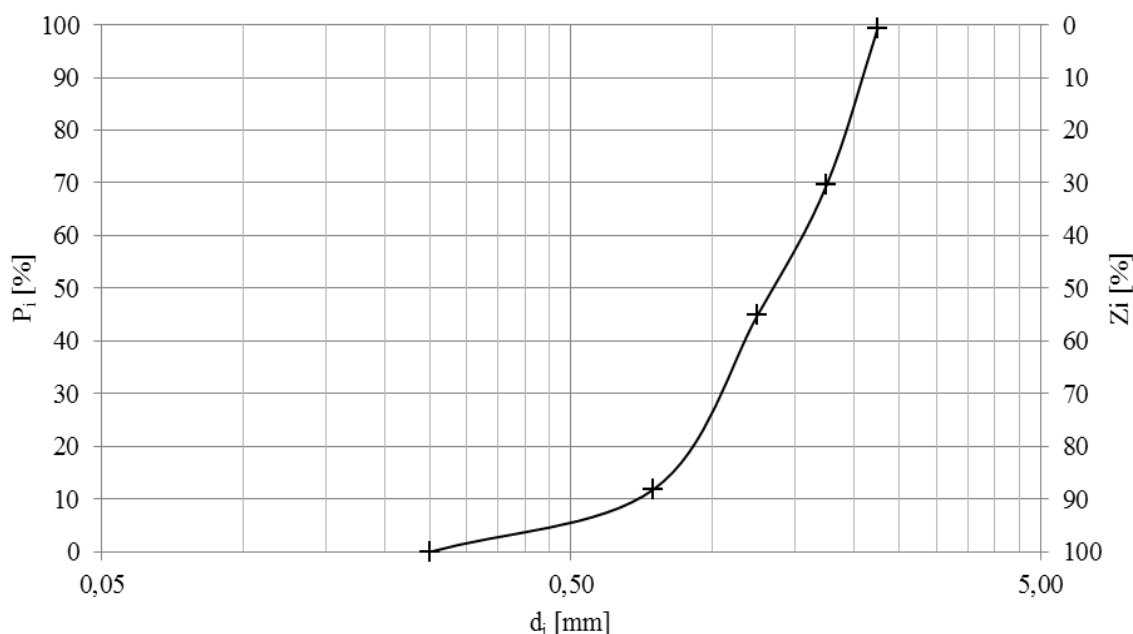
Tabulka 5: Naměřené a vypočítané hodnoty pro distribuci cihelného recyklátu

síto	1	2	3	4	5
velikost oka b [mm]	2,00	1,50	1,00	0,50	0,00
střední prosevný průměr d_i [mm]	2,25	1,75	1,25	0,75	0,25
hmotnost frakce m_i [g] *	2,00	90,00	74,00	100,00	36,00
hmotnostní zlomek x_i [%]	0,66	29,80	24,50	33,11	11,92

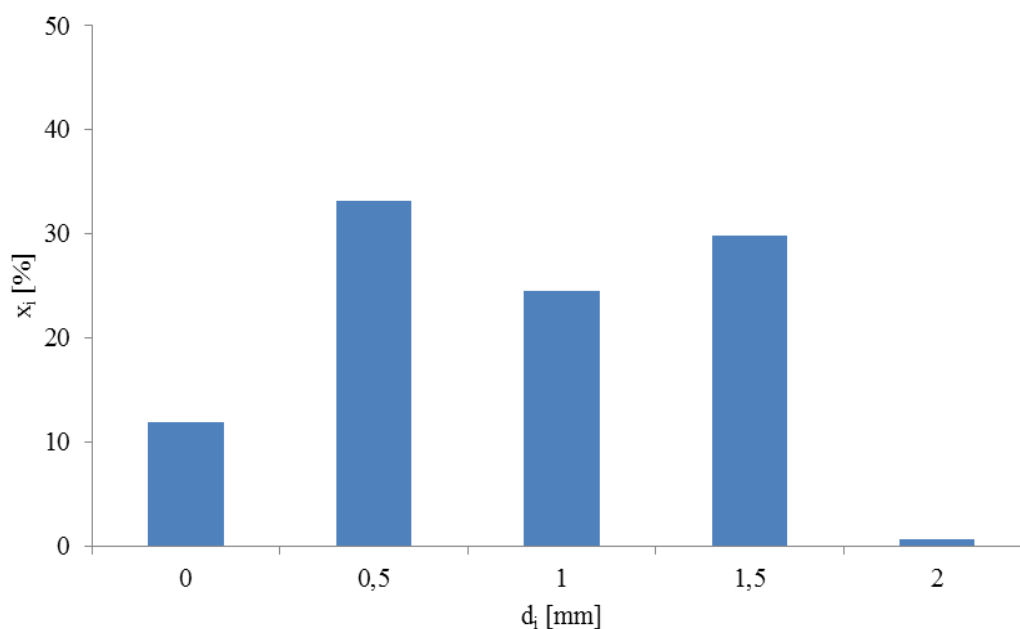
K měření byl použit směsný cihelný recyklát, který vznikl na konci drtiče. Z histogramu a distribučních křivek je patrné, že v drti byly nejvíce zastoupeny částice o rozměrech 0,5–1,0 mm a 1,5–2,0 mm. Jelikož separace na drtiči není dokonalá, proto při vlastním měření směs obsahuje i vysoký podíl jemnějších frakcí.



Obrázek 16: Diferenciální distribuční křivka cihelného recyklátu



Obrázek 17: Integrální distribuční křivka cihelného recyklátu



Obrázek 18: Distribuce částic na síť cihelného recyklátu

Ze studie zaměřenou na zadržování vody v půdě pomocí cihelného recyklátu bylo zjištěno, že ideální velikost cihelného recyklátu pro podporu zadržování vody v půdě a růst rostlin je cihelný recyklát s frakcí od 0,5 do 2,0 mm. Hrubá hustota cihelného recyklátu, nebo také objemová hmotnost je poměrem hmotností vzorku k jeho hrubému objemu. Pyknometricky byl cihelný recyklát změřen a následně byla vypočítána objemová hmotnost na $2,3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Směs byla dále podrobena zkoušce nasákavosti, kdy byla stanovena maximální hodnota, kolik vody se může do vzorku nasáknout. Kapacita nasákavosti vodou u směsi cihelného recyklátu byla 65–70 hmot. %. Tato směs cihelného recyklátu je vhodná pro další experimenty. [24]

4.2 Chemické složení vstupních surovin

Před zahájením růstového experimentu bylo provedeno testování vstupních surovin. Byl změřen veškerý připravený cihelný recyklát v několika formách, ale z prostorových důvodů jsou uvedené pouze vybrané vzorky – měření.

Nejprve bylo zjištěné fázové složení vstupních surovin proměřené rentgenovou difrakční analýzou. Následně několika metodami termické analýzy v definované atmosféře byly sledovány vlastnosti vzorku v závislosti na teplotě. Povrch vzorku a prvkové složení bylo zjišťované pomocí mikroskopických metod. Veškeré přístupné živiny byly stanoveny dle Mehlicha III a UV-VIS.

4.2.1 Rentgenová difrakční analýza

Pomocí práškové analýzy XRD byly analyzovány krystalické látky, v použitých cihelných recyklátech. Jednotlivé difraktogramy jsou uvedeny viz příloha 2. V tabulce 6 jsou uvedeny naměřené minerály pro cihelný recyklát, cihelný recyklát s komerčním hnojivem NPK (hnojivo 1) a pro cihelný recyklát s laboratorně namíchaným hnojivem (hnojivo 2).

V pálených cihlách se vyskytuje řada minerálů. Majoritní složkou v cihelném recyklátu je křemen (oxid křemičitý – SiO_2), který je obsažen v surovině více jak z 50 hmot. %. Dále je v cihelném recyklátu přítomný ve velkém množství albit (sodno-vápenatý živec – $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) a ortoklas (draselný živec – KAlSi_3O_8). Také byla prokázána přítomnost akermanitu $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$, gehlenitu $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Si}_2\text{O}_7)$, augitu $(\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al},\text{Ti})[(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6]$, hematitu Fe_2O_3 , kalcitu CaCO_3 a muskovitu $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$.

V cihelném recyklátu s NPK hnojivem byly oproti čistému recyklátu naměřeny tyto minerály: dolomit (uhličitan vápenato-hořečnatý), dusičnan draselno-amonný a salmiak (chlorid amonný). V cihelném recyklátu s namíchaným hnojivem byl oproti čistému recyklátu naměřen sanitr (dusičnan draselný). Vzhledem ke způsobu aplikace hnojiva do cihel přes roztok, mohlo dojít k přednostní krystalizaci, a některé rozpustné látky mohly zůstat rozpuštěny v roztoku, případně jejich koncentrace byla pod limitem detekce XRD, která se pohybuje kolem 0,5 % v závislosti na podmínkách měření.

Tabulka 6: Fázové složení vstupních surovin *

Minerál	Cihelný recyklát	Cihelný recyklát + hnojivo 1	Cihelný recyklát + hnojivo 2
Akermanit - gehlenit	+	+	+
Albit	++	++	++
Augit	+	+	+
Dolomit	?	+	?
Dusičnan draselno-amonný	?	+	?
Hematit	+	+	+
Kalcit	+	+	+
Křemen	+++	+++	+++
Muskovit	+	+	+
Ortoklas	++	++	++
Salmiak	?	+	?
Sanitr	?	?	++

*Poznámka: +++ fáze tvoří majoritní složku, ++ fáze je přítomna ve velkém množství, + fáze je přítomna, ? přítomnost fáze nebyla prokázána.

4.2.2 Termická analýza

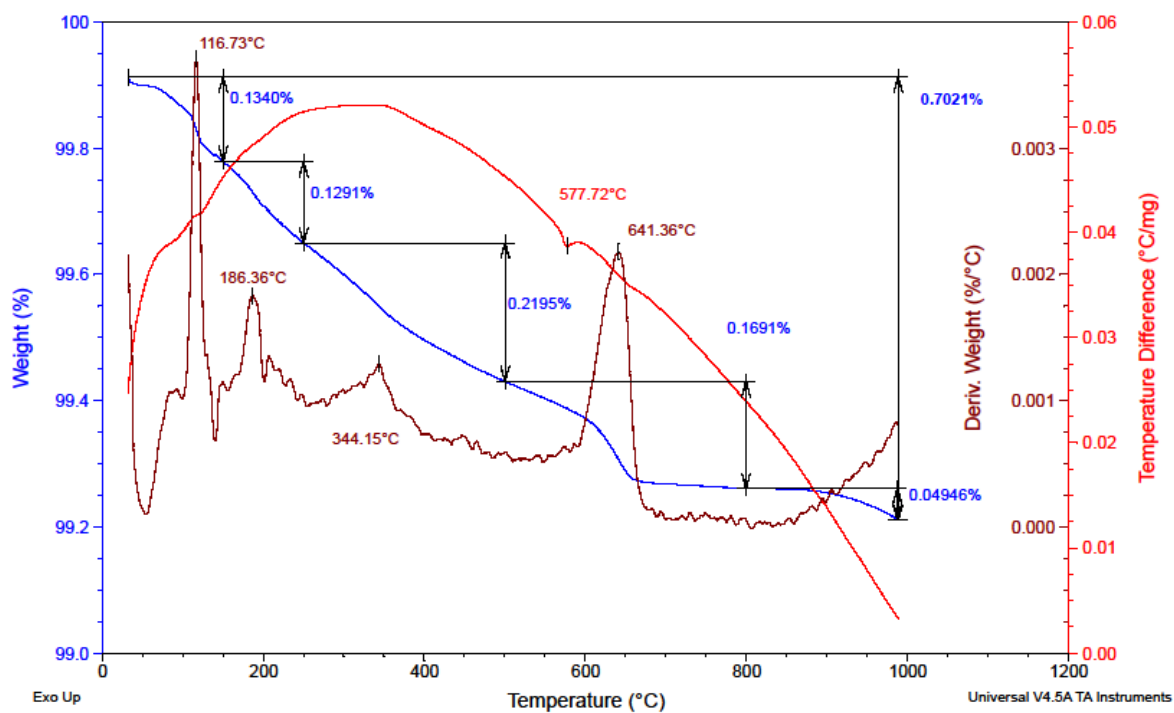
Metody termické analýzy byly využity pro analýzu změn složení a vlastností zkoumaných vstupních surovin v průběhu tepelného namáhání. Veškeré měření bylo provedeno za stejných podmínek, 40–60 mg s rychlostí ohřevu 20 °C/min do teploty 1 000 °C.

Teplotní křivky všech vzorků (značeno DTA – temperature difference) vykazují u všech vzorků pouze endotermní efekty, které vždy doprovází úbytek hmotnosti. Pro další vyhodnocení termické analýzy je tady stěžejní především křivka termogravimetrická (TG), případně její derivace (dTG).

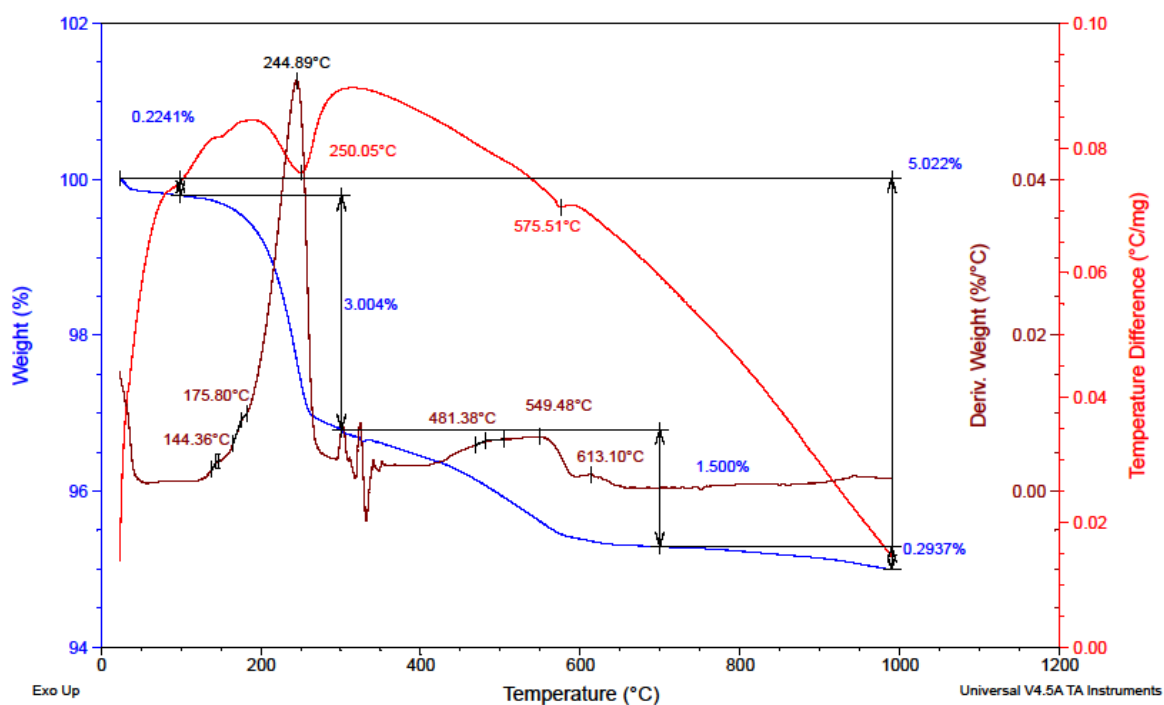
Na obrázku 9 jsou zobrazeny křivky TG-DTA pro čistý cihelný recyklát. Jedná se o několikastupňový rozklad, s celkovým úbytkem 0,7 %. Hmotnostní úbytek s maximem 116,7 °C odpovídá odpaření fyzikálně vázané vody. Následné dva úbytky od 500 °C (celkem 0,348 hmot. %) odpovídají rozkladu hydrátů a odpaření chemické vázané vody. Hmotnostní úbytek mezi 500–800 °C reprezentuje rozklad malého množství kalcitu, který je běžnou složkou cihelného střeptu.

Na obrázku 20 je zobrazen výsledkový diagram křivek termické analýzy cihelného recyklátu s hnojivem 1. Rozklad byl čtyřstupňový s celkovým úbytkem 5,0 hmot. %. Rentgenová analýza potvrzuje, že při smíchání cihelného recyklátu s hnojivem 1 nedochází k výrazným změnám fázového složení cihelného recyklátu. Tudíž na TG křivce lze pozorovat obdobné efekty v rozkladu čistého cihelného recyklátu. Pochopitelně hlavním rozdílem je hmotnostní úbytek 3 % v teplotní oblasti 150–300 °C, který byl způsoben rozkladem amonných solí v hnojivu. Mezi 300–600 °C byl hmotnostní úbytek 1,5 % způsoben rozkladem dusičnanů. Nad 600 °C došlo k rozkladu dolomitu s hmotnostním úbytkem 0,3 %.

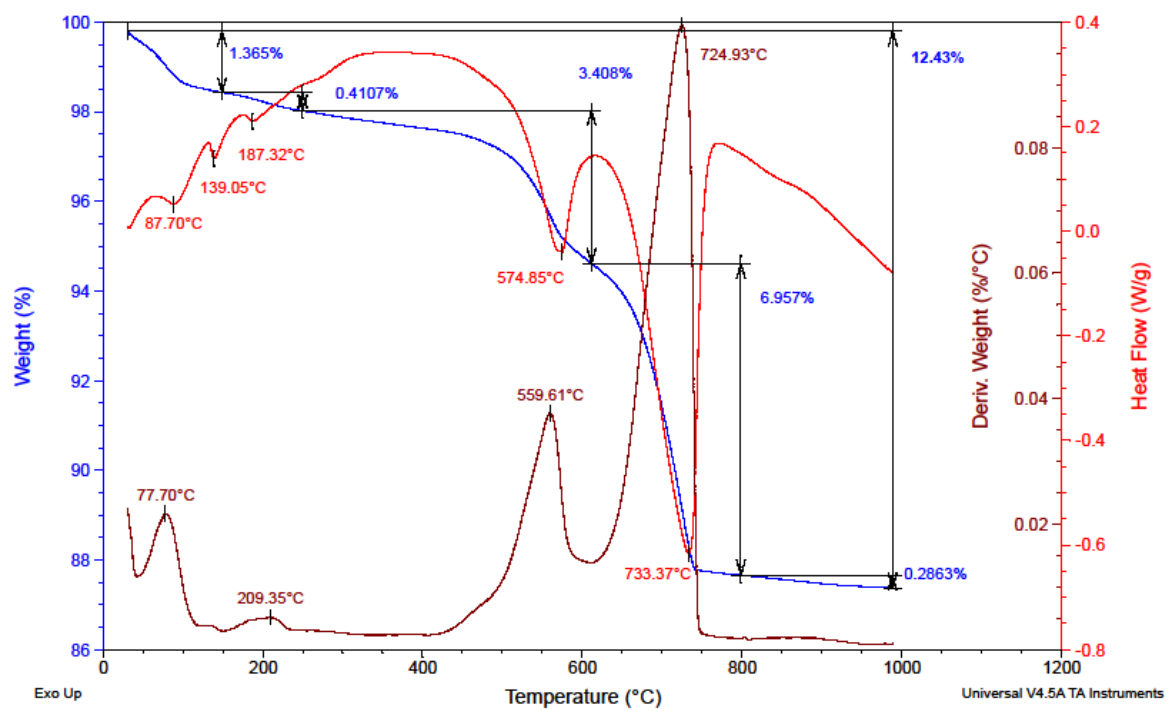
Největší celkový úbytek byl naměřen u termické analýzy (obrázek 21) cihelného recyklátu s hnojivem 2. Jednalo se o pětistupňový přechod, kde byl celkový úbytek 12,4 hmot. %. Na TG křivce lze pozorovat obdobné efekty v rozkladu čistého cihelného recyklátu, které se potvrdily na rentgenové analýze. Při smíchání cihelného recyklátu s hnojivem 2 nedošlo k výrazným změnám fázového složení. Hmotnostní úbytek 3,4 % v teplotním rozmezí 400–600 °C byl způsoben rozkladem dusičnanů. Při teplotě 600 °C se přidává rozklad uhličitánů s hmotnostním úbytkem 7,0 %.



Obrázek 19: Termická analýza cihelného recyklátu



Obrázek 20: Termická analýza cihelného recyklátu s komerčním hnojivem NPK



Obrázek 21. Termická analýza cihelného recyklátu s připraveným laboratorním trísložkovým hnojivem

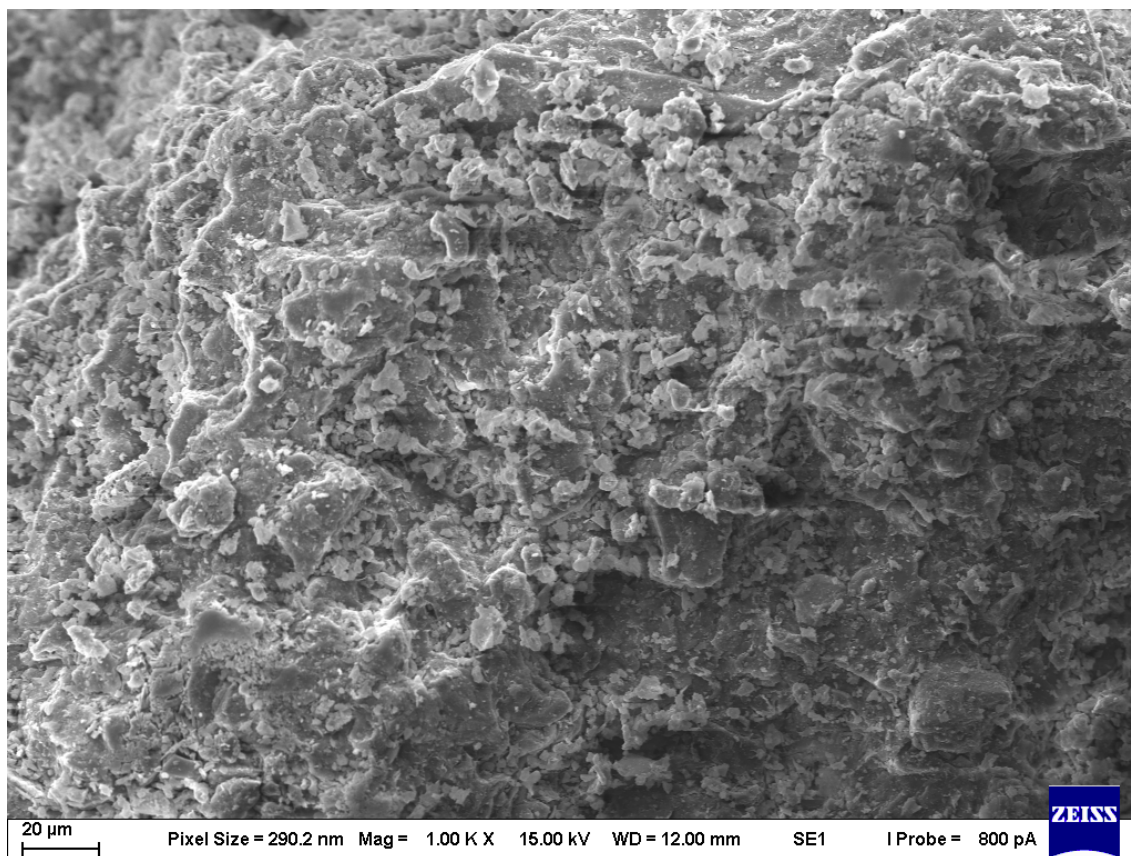
4.2.3 Analýza SEM-EDS

Pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu byla pozorována morfologie jednotlivých vzorků, část plochy snímků se následně podrobila analýze EDS, kde bylo zjištěno chemické složení materiálu. Průměrný obsah prvků důležitých pro výživu rostlin je uveden v tabulce 7.

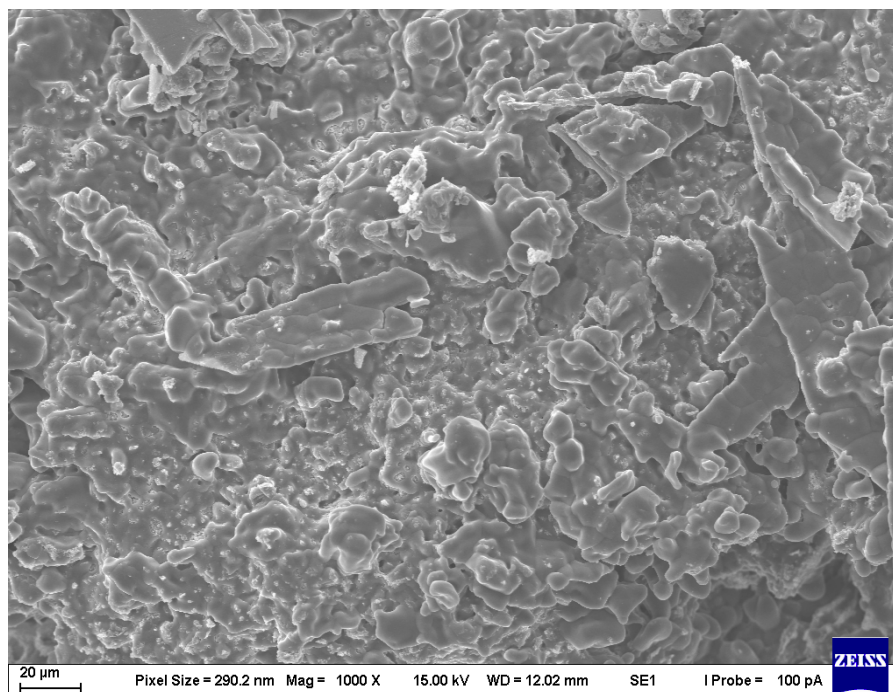
Tabulka 7: Průměrné naměřené hodnoty z analýzy EDS

vzorek	N [hmot. %]	P [hmot. %]	K [hmot. %]	Ca [hmot. %]	Mg [hmot. %]
Cihelný recyklát	0,00	0,03	2,00	1,60	1,07
Cihelný recyklát + hnojivo 1	11,49	0,27	20,00	5,78	1,01
Cihelný recyklát + hnojivo 2	10,55	0,21	12,61	4,62	1,25

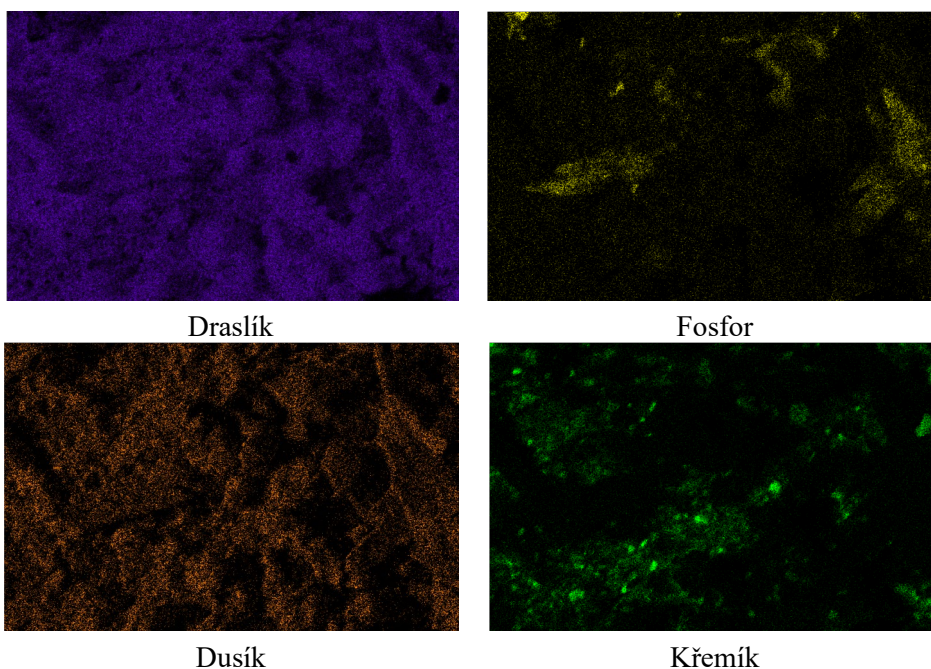
Morfologie čistého cihelného recyklátu je zobrazena na obrázku 22, kde lze vidět nerovnoměrný, pórovitý povrch vhodný pro smáčení a následnou aplikaci a krystalizaci živných roztoků. Mapa prvků odpovídala složení cihelného recyklátu. Nejvíce zastoupený byl křemík a hliník, který je v cihelném recyklátu ve formě aluminosilikátů. Draslík, jehož obsah se nejvíce lišil u jednotlivých vzorků, díky obsahu hnojiva, je v cihelném recyklátu obsažen v minerálech ortoklas a muskovit.



Obrázek 22: Struktura cihelného recyklátu zobrazena pomocí sekundárních elektronů

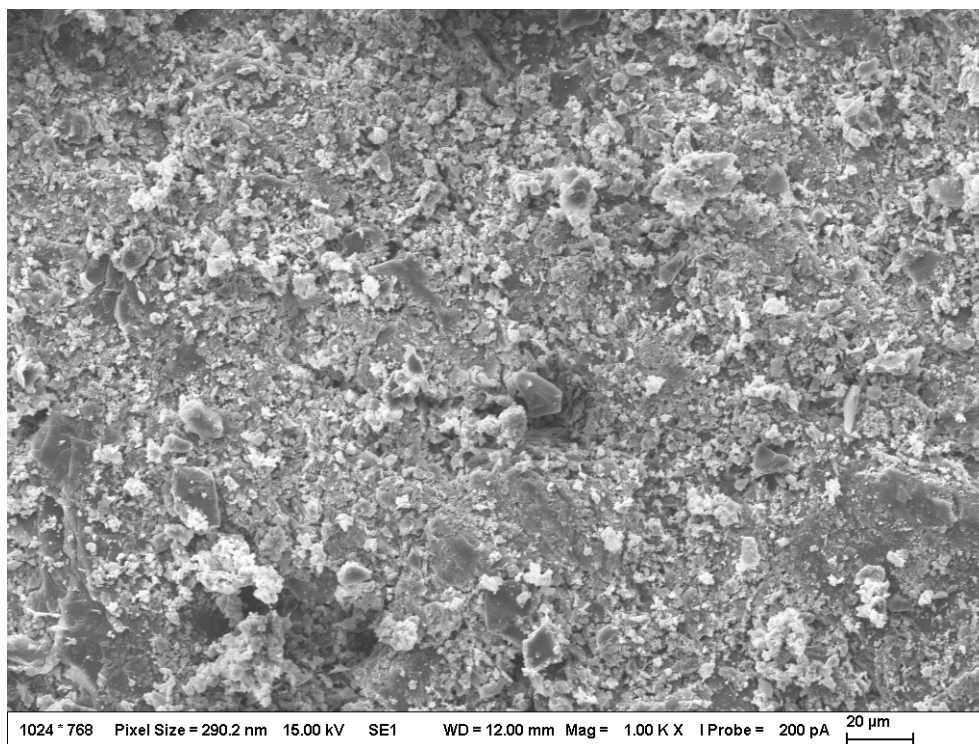


Obrázek 23: Struktura cihelné kostky s hnojivem 1 bez mechanických úprav zobrazena pomocí sekundárních elektronů

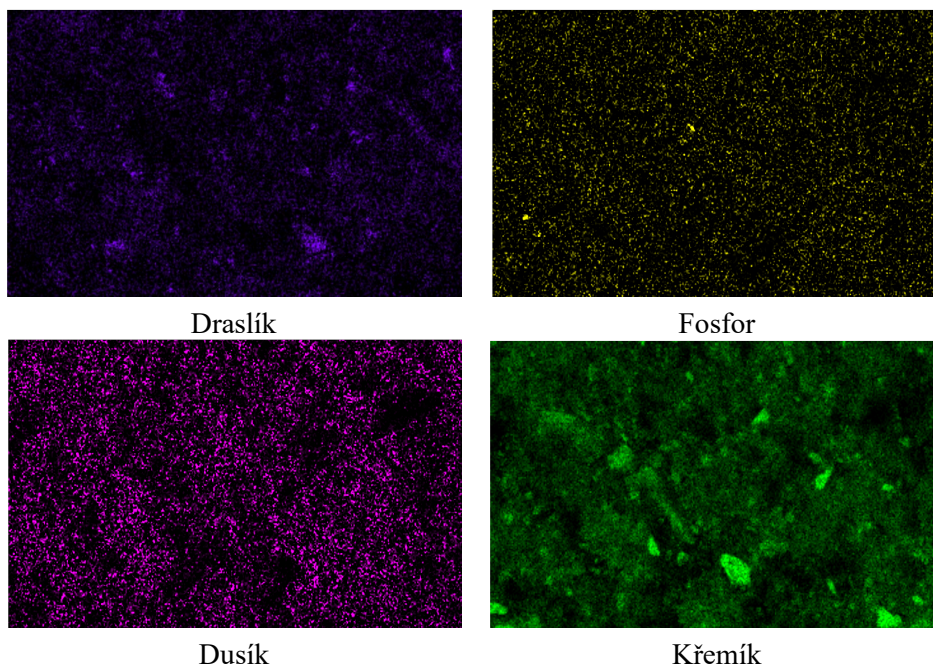


Obrázek 24: Prvkové rozložení cihelného recyklátu s hnojivem 1 bez mechanických úprav

Pro lepší posouzení míry prosycenosti pórů cihelného recyklátu, byly k následujícím experimentům modelově použity upravené kousky cihel, které byly následně syceny živnými roztoky. Cihelné úlomky byly upravené do tvaru kostky a následně nasycené hnojivem. Pomocí elektronového mikroskopu byly vzorky snímkovány se zvětšením 1 000. Na povrchu vzorku, obrázek 23 a na mapě viz. obrázek 24 lze pozorovat ploché destičkovité krystaly. Mezi nimi se oproti recyklátu bez hnojiva nachází vrstva bohatá na draslík a dusík. Fosfor se nachází v menším zastoupení.



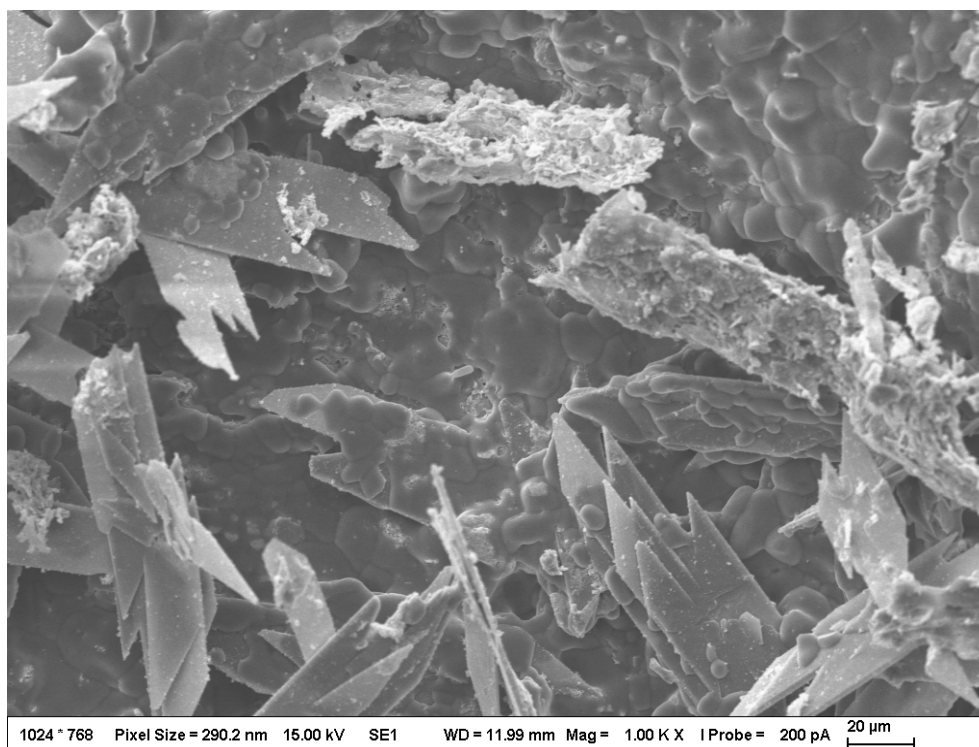
Obrázek 25: Mechanicky upravená struktura cihelné kostky s hnojivem 1 zobrazena pomocí sekundárních elektronů



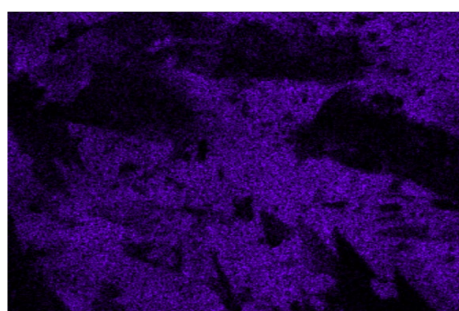
Obrázek 26: Prvkové rozložení cihelného recyklátu s hnojivem 1 po mechanické úpravě

Při pohledu na obroušený cihelný recyklát (obrázek 25) a prvkovou mapu na obrázku 26, je povrch více podobný čistému cihelnému recyklátu. Obsah draslíku a ostatních prvků je výrazně nižší, což ukazuje, že hnojivo je pravděpodobně z větší části vykrystalizováno na povrchu vzorku.

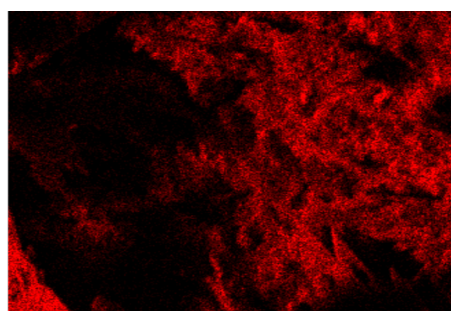
Pro zjištění prvkového složení v pórech, byl proveden lom kostky připraveného cihelného recyklátu (obrázek 27). Na obrázku 28 je vidět prvková mapa vykrystalizované hnojivo. Podle EDS analýzy bylo zjištěno, že ty ploché krystaly ve vzorku obsahují prvky P, Ca, O a K. Pokud přihlédneme k ostatním analýzám, ve vzorku se nacházejí krystaly KNO_3 , CaHPO_4 , K_3PO_4 .



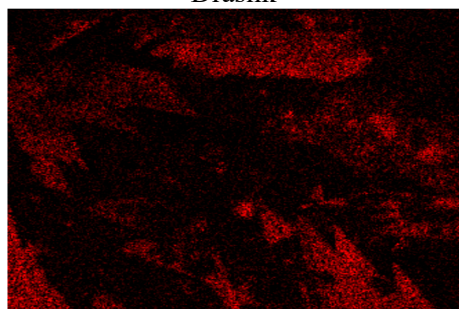
Obrázek 27: Struktura lomu cihelné kostky s hnojivem 1



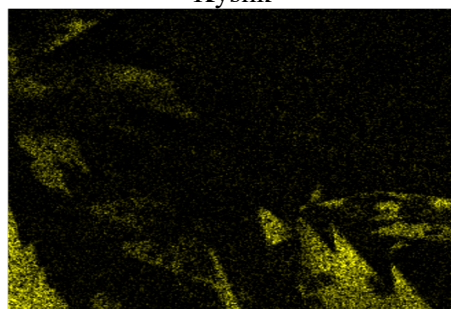
Draslík



Kyslík



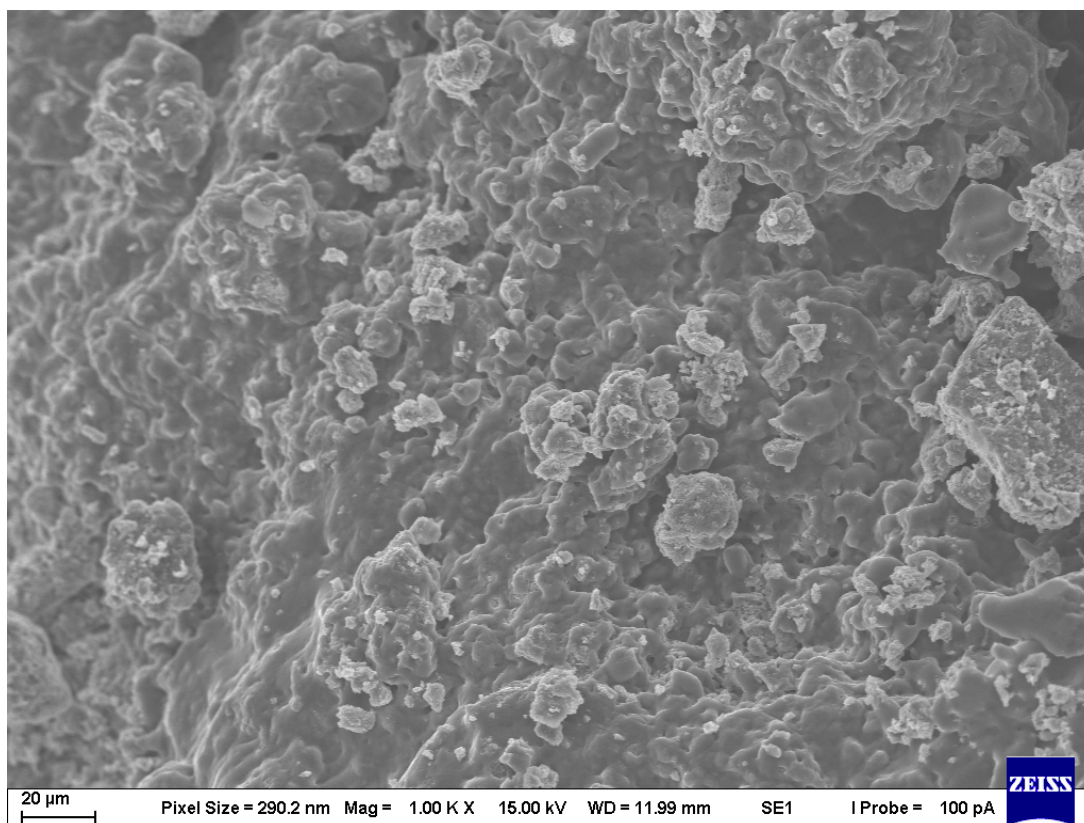
Vápník



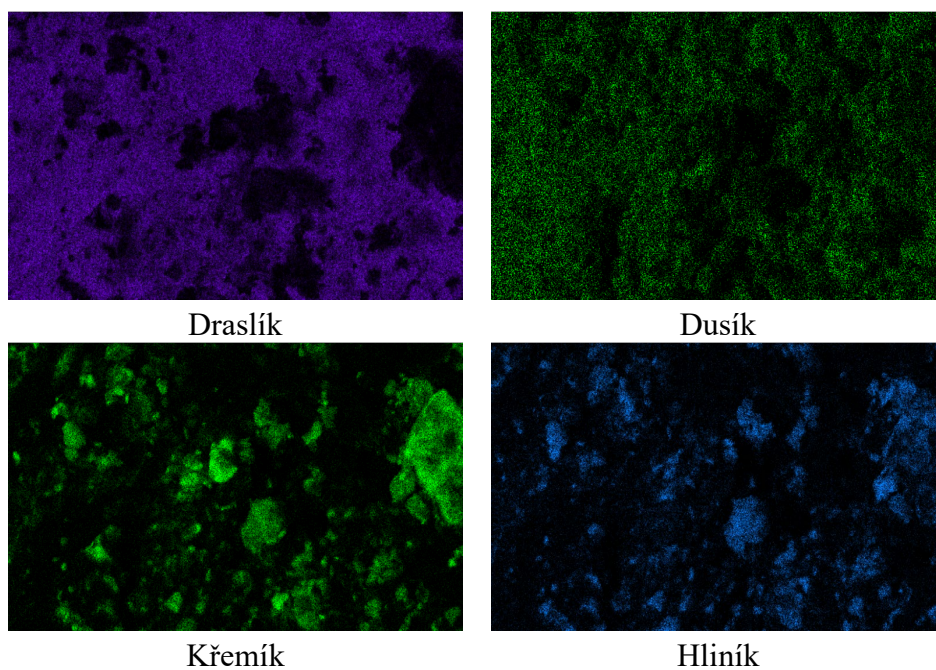
Fosfor

Obrázek 28: Prvkové rozložení lomu cihelného recyklátu s hnojivem 1

Cihelný recyklát s hnojivem 2 (obrázek 29) byl připraven stejným způsobem, struktura cihelného recyklátu se mírně liší oproti recyklátu bez hnojiva. Na povrchu je opět vrstva bohatá na draslík a dusík, ale nejsou zde přítomny ploché krystaly s obsahem fosforu. Při pohledu (obrázek 30) na rozložení K, Al a Si lze pozorovat, že v místech, kde vystupují aluminosilikáty na povrchu, se vrstva s obsahem draslíku nenachází.



Obrázek 29: Struktura cihelného recyklátu s hnojivem 2



Obrázek 30: Prvkové rozložení cihelného recyklátu s hnojivem 2

4.2.4 Přístupné živiny

Stanovení přístupných živin a dusíku v cihelném recyklátu, které jsou nezbytné pro výživu rostlin v půdě, byly stanovené podle Mehlicha III. Vstupní surovina byla měřena paralelně pro 2 navážky a výsledky jsou uvedené v tabulce 8 a 9.

Hnojivo 2 bylo připravené laboratorně tak, aby obsahovalo co největší množství přítomných živin, které jsou pro rostlinu důležité. V našem případě se jednalo především o prvky N, P, K.

Tabulka 8: Rozbor prvku dle Mehlicha III

Vzorek	pH CaCl ₂	P [mg·kg ⁻¹]	K [mg·kg ⁻¹]	Ca [mg·kg ⁻¹]	Mg [mg·kg ⁻¹]
Cihelný recyklát	8,78	17,5	95	3 925	577,6
Cihelný recyklát + hnojivo 1	7,65	427,9	3 007	3 833	633,2
Cihelný recyklát + hnojivo 2	7,81	606,5	35 810	10 050	515,8

Tabulka 9: Stanovení dusíku

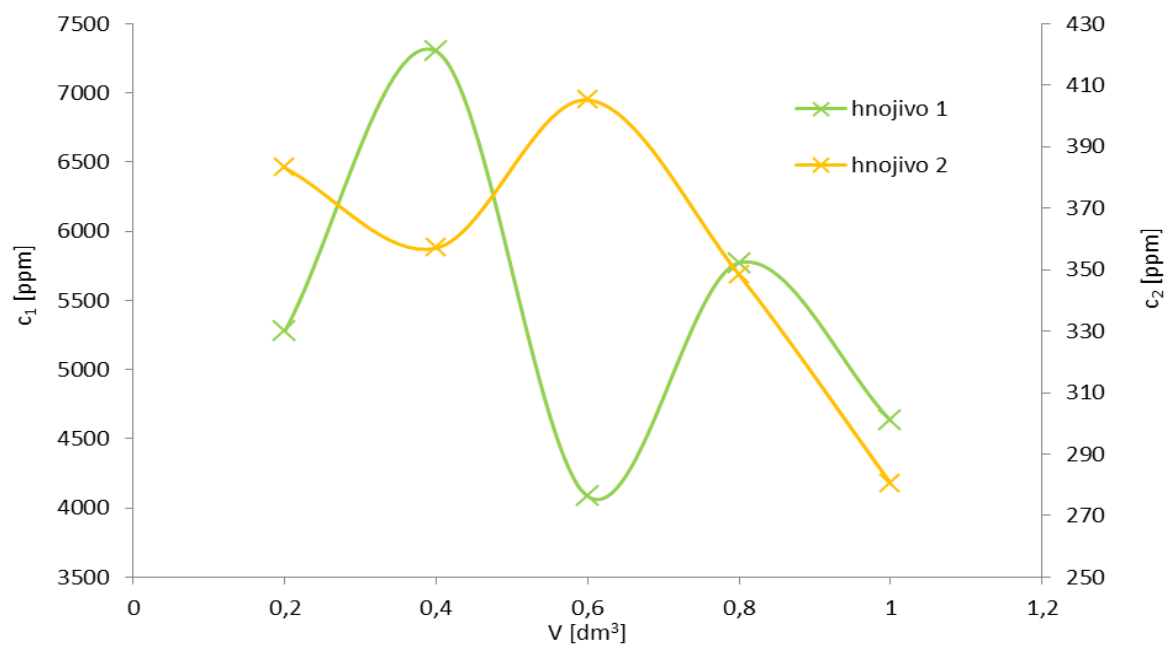
Vzorek	NH ₄ ⁺ [mg·kg ⁻¹]	NO ₃ ⁻ [mg·kg ⁻¹]	N _{min} [mg·kg ⁻¹]
Cihelný recyklát	0,43	3,81	4,24
Cihelný recyklát + hnojivo 1	2 532,00	2 396,00	4 928,00
Cihelný recyklát + hnojivo 2	652,00	16 044,00	16 696,00

4.3 Uvolňování přístupných živin

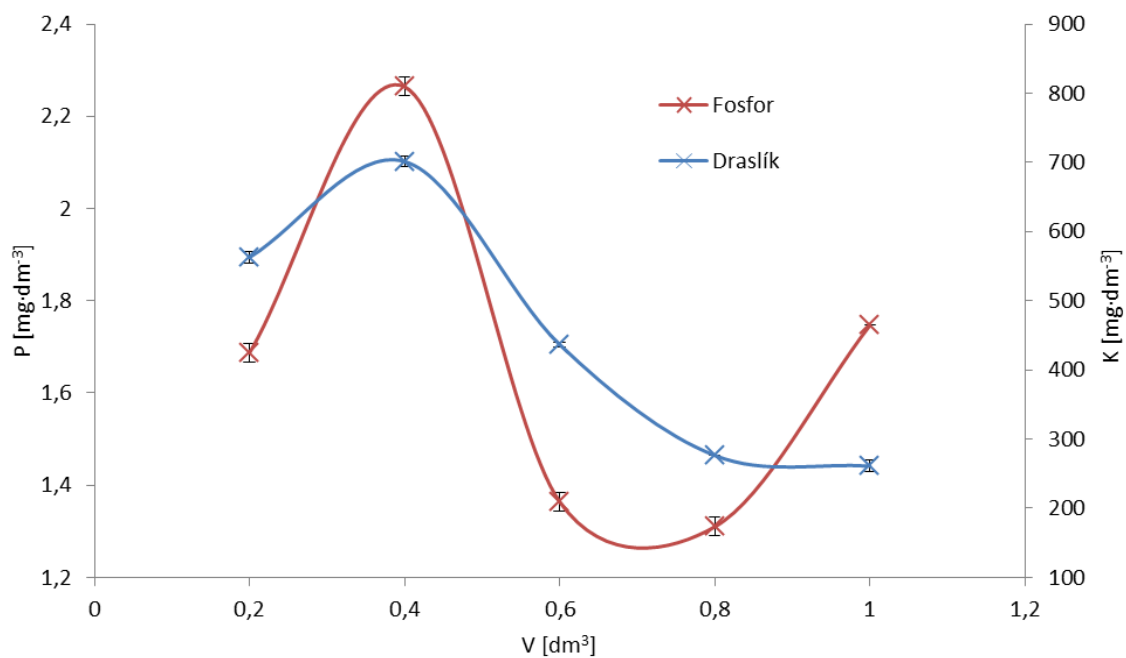
Cihelný recyklát nasycený hnojivem NPK a laboratorně připraveným hnojivem byl následně promýván vodou pomocí peristaltického čerpadla PCD 1 032. Vzorek byl extrahován 5× vždy 200 ml vody, celkový objem byl tedy 1 litr. Roztoky byly upraveny pro stanovení amoniaku, fosforu a draslíku.

Amonné ionty byly stanoveny indofenolovou metodou (obrázek 31). U hnojiva 1 došlo k největšímu uvolnění amonných iontů 7 300 ppm při druhém promytí. Při 3. promytí koncentrace klesla na 4 100 ppm a následně se zvýšila koncentrace na 5 800 ppm, poté dochází k poklesu koncentrace amonných iontů v roztoku. U hnojiva 2 je na začátku pokles a nejvyšší koncentrace 405 ppm byla naměřená u 3. promytí, následně docházelo ke snížení koncentrací v roztoku.

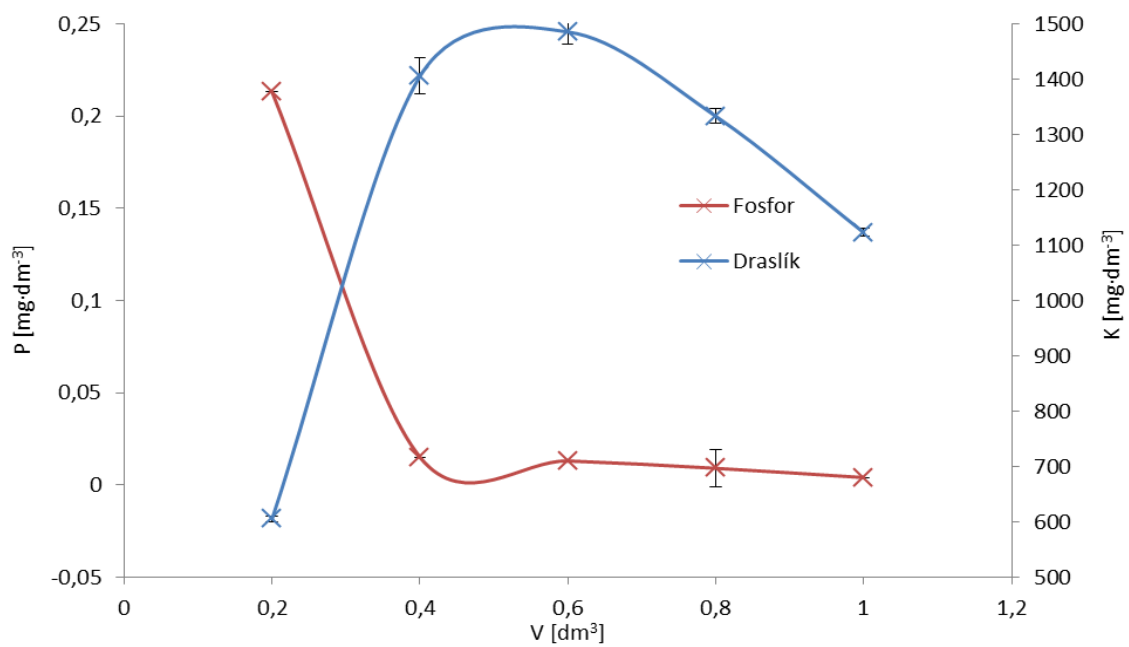
Fosfor a draslík byl změřen pomocí metody ICP. U cihelného recyklátu s NPK hnojivem (obrázek 32) byla naměřená nejvyšší koncentrace fosforu i draslíku ve druhém promytí. Koncentrace fosforu s dalším promytím klesala, ale u draslíku docházelo k zvýšení koncentrace. Fosfor v cihelném recyklátu s druhým hnojivem (obrázek 33) se téměř všechen rozpustil hned na začátku, poté byly koncentrace minimální. Koncentrace draslíku prudce vzrostla při druhém promývání a poté pozvolně klesala.



Obrázek 31: Koncentrace uvolněných amonných iontů



Obrázek 32: Množství uvolněného fosforu a draslíku v cihelném recyklátu s hnojivem 1



Obrázek 33: Množství uvolněného fosforu a draslíku v cihelném recyklátu s hnojivem 2

4.4 Růstové testy – rajčata

Rajčata jsou jednou z nejpopulárnějších a široce pěstovaných rostlinných plodin na světě a dobře reagují na aplikaci hnojiv. Po dobu tří měsíců byl proveden 7× sběr plodů rajčat. Byla zaznamenávána hmotnost plodů a počet u jednotlivých variant. Aby bylo dodrženo konstantní pěstování jednotlivých rostlinek, nedocházelo k úpravě „vyštipování“ rajčat. Z tohoto důvodu docházelo k nadměrnému růstu (obrázek 34) a následnému lámání výhonků pod vahou plodů. Také docházelo k ovlivnění rostlinek povětrnostními podmínkami, kde taktéž došlo k poškození rostlinek. Na obrázku 35 lze vidět rajčata menšího vzrůstu, která dozrávala postupně v trsech. Sklízely se vždy jen červené, dostatečně zralé plody. Množství a počet sklizených rajčat v jednotlivých dnech jsou zaznamenány v tabulce 10.



Obrázek 34: Ukázka růstového experimentu na rajčatech

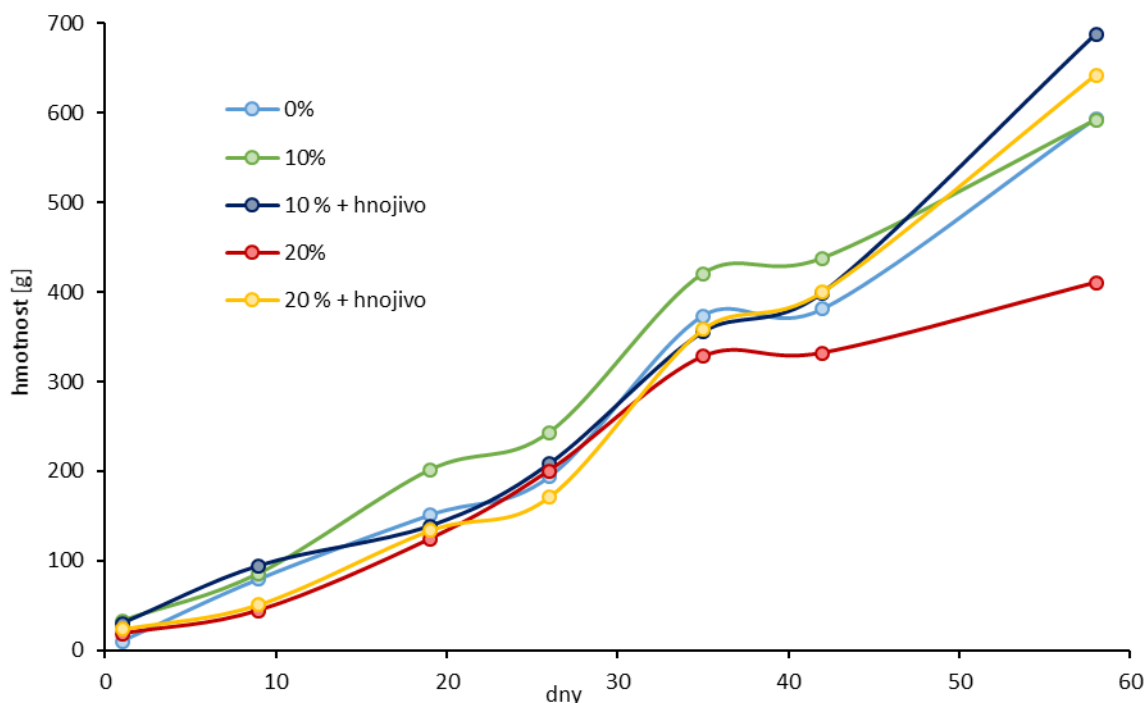


Obrázek 35: Postupně dozrávající trs rajčat

Tabulka 10: Výnosnost rajčat pro každou variantu

CR - cihelný recyklát	dny	8. 7. 2019		16. 7. 2019		26. 7. 2019		2. 8. 2019		11. 8. 2019		18. 8. 2019		3. 9. 2019		celkem		průměr	
		1		9		19		26		35		42		58					
	varianta	m [g]	ks	m [g]	ks	m [g]	ks	m [g]	ks	m [g]	ks	m [g]	ks	m [g]	ks	m [g]	ks	m [g]	ks
0 hm. % CR	1.1	11	1	43	4	62	5	46	4	235	19	14	2	231	22	642	57	594	56
	1.2	7	1	84	8	78	8	89	9	243	23	5	1	181	23	687	73		
	1.3	23	2	78	8	107	9	8	1	143	12	11	1	178	17	548	50		
	1.4	0	0	72	7	38	2	27	3	99	7	0	0	261	25	497	44		
10 hm. % CR	2.1	67	7	41	3	50	4	42	8	160	14	30	6	150	14	540	56	592	55
	2.2	18	2	100	9	110	22	26	4	86	9	6	1	165	16	511	63		
	2.3	8	1	20	2	128	10	42	5	184	14	8	1	172	14	562	47		
	2.4	40	4	50	3	173	11	58	6	279	16	25	2	130	13	755	55		
5 hm. % CR + 5 hm. % CR s hnojivem 1	3.1	30	3	128	8	44	3	115	16	98	10	44	4	119	14	578	58	688	68
	3.2	18	2	34	3	32	4	57	9	226	19	46	5	340	34	753	76		
	3.3	42	4	31	2	57	3	36	5	118	9	42	5	408	43	734	71		
	3.4	30	3	64	4	44	3	69	10	147	13	44	5	289	30	688	68		
20 hm. % CR	4.1	32	3	46	5	66	4	95	13	186	10	0	0	32	3	457	38	411	36
	4.2	23	2	28	2	89	7	99	12	112	10	0	0	118	10	469	43		
	4.3	18	2	30	2	74	6	56	7	92	6	8	1	106	9	384	33		
	4.4	0	0	0	0	90	6	56	8	120	11	8	1	58	5	332	31		
10 hm. % CR + 10 hm. % CR s hnojivem 1	5.1	7	1	66	7	39	4	39	9	118	11	34	7	381	37	684	76	642	36
	5.2	20	2	28	2	110	9	8	1	292	20	0	0	195	20	653	54		
	5.3	38	4	16	1	90	10	63	8	168	9	34	7	180	16	589	55		
	5.4	30	3	0	0	91	6	40	7	170	15	100	11	213	21	644	63		

Na grafu uvedeném na obrázku 37 lze pozorovat průměrnou hmotnost produktů jednotlivých vzorků v závislosti na čase sběru. Rajčata bez přidaného cihelného recyklátu považujeme jako referenční vzorek. Na začátku vidíme, že lepší výtěžnost měla rajčata pouze s 10% hmot. přidavkem, později byla vyšší výtěžnost i u vzorku s 20% hmot. přidavkem cihelného recyklátu s hnojivem 1. Pokud porovnáme jednotlivé procentuální přidavky cihelného recyklátu bez a s hnojivem, vidíme, že hnojivo mělo vliv na růst rostlin a hmotnostní výtěžek byl vyšší.



Obrázek 36: Výtěžnost rajčat v závislosti hmotnosti na čase

Bylo provedeno statistické zpracování pomocí programu STATISTIKA, metodou ANOVA – Analysis of Variance (jednofaktorová analýza variace), následným testováním podle Fischera (LSD - Least Significant Difference) při 95% ($P \leq 0,05$) hladině významnosti byly analyzovány rozdíly mezi jednotlivými variantami. Výsledky pro lepší přehlednost jsou zaznamenávány v tabulkách pomocí písmen. Statisticky prokazatelný výsledek je tehdy, pokud se liší písmena mezi jednotlivými vzorky (např.: „b“ u jednoho vzorku oproti „a“ u ostatních). Pokud se vyskytují dvě a více písmen, jsou si výsledky blízké a nelze jednoznačně prokázat vliv experimentu.

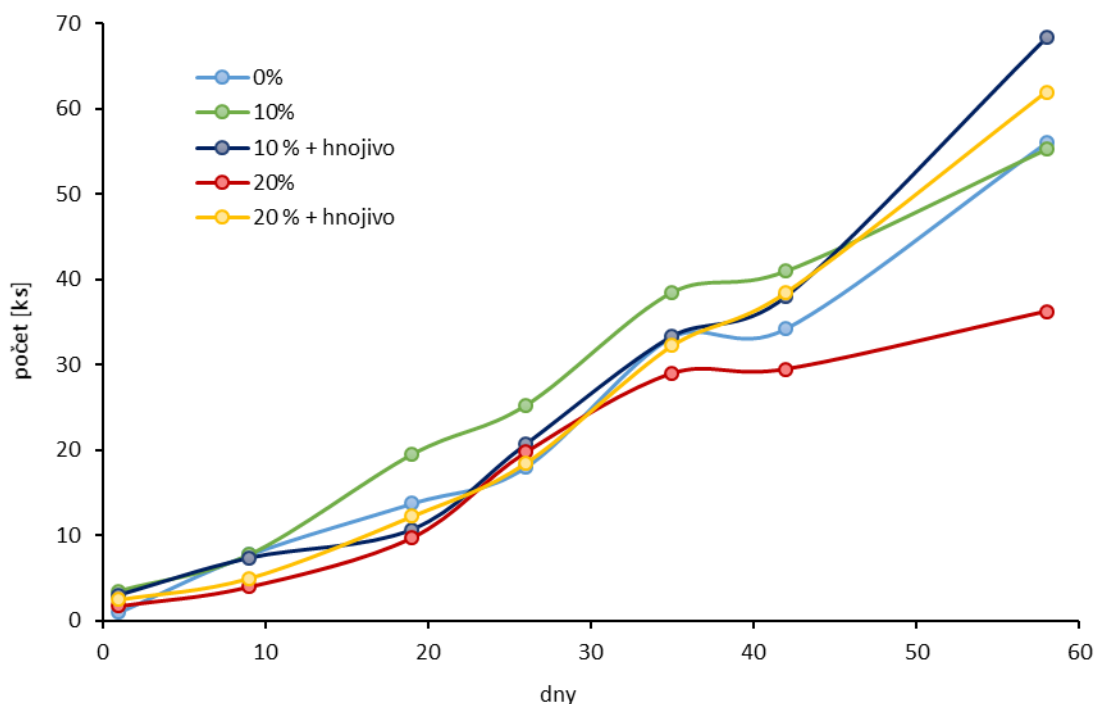
Při statistickém zpracování byla prokázána výnosnost jen v některých případech. Statisticky prokazatelná data jsou vyhodnocena v tabulce 11 a 12 níže. Z tabulky 11 vyplývá, že varianta 4 (nehnojená s 20% hmot. přidavkem cihelného recyklátu) v produkci plodů se významně lišila od ostatních variant. Mezi ostatními variantami nebylo prokázáno statisticky významné zvýšení výnosu, co se týká celkové hmotnosti. Pokud se podíváme na jednotlivé sběry, bylo statisticky prokázáno 26. července snížení výnosu u 20% hmot. recyklátu (varianta 4) a vyšší výnosnost u varianty 2 (10 % hmot. cihelný recyklát) oproti

ostatním variantám. U sběru, který byl 18. srpna, byla statisticky prokázána vyšší výnosnost u cihelného recyklátu s hnojivem s 10% a 20% hmot. přídavkem (varianta 3, 5) oproti 10% hmot. cihelného recyklátu (varianta 2) a referenčního vzorku (varianta 1). Poslední den sběru 3. září bylo zjištěno statisticky významné zvýšení produktů u varianty 3 (20 % hmot. Cihelný recyklát s hnojivem) oproti variantě 2 (10 % hmot. cihelného recyklátu) a variantě 4 (20 % hmot. cihelného recyklátu bez hnojiv). Naopak statisticky významné snížení bylo prokázáno u varianty 2 a 4 (10 % a 20 % hmot. cihelného recyklátu) oproti ostatním variantám.

Tabulka 11: Statistické zpracování v závislosti hmotnosti sklizených plodů na čase

celkem hmotnost				18.srpna (42. den)			
Varianta	Hmotnost [g]	Rel. [%]	Fisher LSD (p<0,05)	Varianta	Hmotnost [g]	Rel. [%]	Fisher LSD (p<0,05)
1	594	100	a	1	8	100	a
2	592	100	a	2	17	230	ab
3	688	116	a	3	44	587	b
4	411	69	b	4	4	53	a
5	642	108	a	5	42	560	b
26.července (19. den)				3.září (58. den)			
Varianta	Hmotnost [g]	Rel. [%]	Fisher LSD (p<0,05)	Varianta	Hmotnost [g]	Rel. [%]	Fisher LSD (p<0,05)
1	71	100	ab	1	213	100	ab
2	115	162	b	2	154	73	ac
3	44	101	a	3	289	136	b
4	80	113	ab	4	79	37	c
5	83	130	ab	5	242	114	ab

Na grafu uvedeném na obrázku 37 lze pozorovat průměrný počet sklizených produktů jednotlivých vzorků v závislosti na čase sběru. Nejvíce sklizených produktů bylo u varianty s 10% hmot. přídavkem cihelného recyklátu. Později se zvýšila výtěžnost i u ostatních variant, výjimkou je 20% hmot. přídavek, který měl vždy nejnižší počet rajčat. Pokud porovnáme jednotlivé procentuální přídavky cihelného recyklátu bez a s hnojivem, tak varianty s hnojivem po určitém čase měly vyšší počet sklizených plodů.



Obrázek 37: Výtěžnost rajčat v závislosti počtu sklizených plodů na čase

Při statistickém zpracování byla prokázána výnosnost jen v některých případech. Z tabulky 12 vyplývá, že varianta 4 (nehnojená s 20% hmot. přídatkem cihelného recyklátu) v produkci plodů se významně lišila od ostatních variant. Mezi ostatními varianty nebylo prokázáno statisticky významné zvýšení výnosu. Při sběru 8. července byla statisticky prokázána vyšší výnosnost u varianty 2 (10 % hmot. přídatku cihelného recyklátu) a nižší u varianty 1 (referenční vzorek). Ve sklizni z 16. července byla statisticky prokázána nejvyšší výnosnost u referenčního vzorku (varianta 1) a nejnižší u vzorku s 20% hmot. přídatkem cihelného recyklátu bez hnojiva i s hnojivem (varianta 4,5). Dne 26. července byly statisticky prokázány vzorky s 10% hmot. přídatkem cihelného recyklátu s hnojivem a bez hnojiva. Nejvyšší výnosnost byla u varianty 2 a nejnižší u varianty 3. U produktů z 2. srpna byla statisticky vyhodnocena nejvyšší výnosnost u vzorku s 10% hmot. přídatkem cihelného recyklátu s hnojivem (varianta 3) a s 20% hmot. přídatkem cihelného recyklátu bez hnojiva (varianta 4) oproti referenčnímu vzorku (varianta 1), který měl nejnižší výnosnost. Ze dne 18. srpna byla u vzorku s 20% hmot. přídatkem cihelného recyklátu s hnojivem (varianta 5) prokázána nejvyšší výnosnost, ale u vzorku s 20% hmot. přídatkem cihelného recyklátu bez hnojiva (varianta 4) a referenčního vzorku (varianta 1) byla statisticky prokázána nejnižší výnosnost. Poslední den sklizně 3. září byla statisticky prokázána nejvyšší produktivita u varianty 3 (10 % hmot. cihelného recyklátu s hnojivem). U 20% hmot. přídatku cihelného recyklátu bez hnojiva byla statisticky prokázána nejnižší výnosnost.

Tabulka 12: Statistické zpracování v závislosti počtu sklizených plodů na čas

celkem počet				2. srpna (26. den)			
Varianta	Počet [ks]	Rel. [%]	Fisher LSD (p<0,05)	Varianta	Počet [ks]	Rel. [%]	Fisher LSD (p<0,05)
1	56	100	a	1	4	100	b
2	55	98	a	2	6	135	ab
3	68	121	a	3	10	235	a
4	36	64	b	4	10	235	a
5	62	111	a	5	6	147	ab
8. července (1. den)				18. srpna (42. den)			
Varianta	Počet [ks]	Rel. [%]	Fisher LSD (p<0,05)	Varianta	Počet [ks]	Rel. [%]	Fisher LSD (p<0,05)
1	1	100	a	1	1	100	a
2	4	350	b	2	3	250	ab
3	3	300	ab	3	5	475	bc
4	2	175	ab	4	1	50	a
5	3	250	ab	5	6	625	c
16. července (9. den)				3. září (58. den)			
Varianta	Počet [ks]	Rel. [%]	Fisher LSD (p<0,05)	Varianta	Počet [ks]	Rel. [%]	Fisher LSD (p<0,05)
1	7	100	a	1	22	100	ab
2	4	63	ab	2	14	66	ac
3	4	63	ab	3	30	139	b
4	2	33	b	4	7	31	c
5	3	37	b	5	24	108	ab
26. července (19. den)							
Varianta	Počet [ks]	Rel. [%]	Fisher LSD (p<0,05)				
1	6	100	ab				
2	12	150	b				
3	3	50	a				
4	6	100	ab				
5	7	116	ab				

V závislosti na čase se úrodnost rajčat jednotlivých variant měnila. Mezi 30. a 40. dnem se půda začala vyčerpávat o potřebné živiny, to způsobilo pokles ve výnosu rajčat u variant bez přidaného hnojiva. Naopak, u variant s cihelným recyklátem obohaceným o hnojivo, 40. den došlo k nárůstu výnosu rajčat. Takto připravený cihelný recyklát je vhodný pro zvýšení výnosu v pozdějším období sklizně, kdy se u varianty s 10% hmot. cihelným recyklátem s hnojivem prokázal nárůst výnosu o 15 % a u 20% hmot. přídavku cihelného recyklátu s hnojivem byl nárůst okolo 50 %.

Obdobný experiment, kde studovali vliv hnojení a metody aplikace hnojiv na růst, výnosnost a efektivitu rajčat v písčité hlinité půdě, byl prováděn na výzkumné stanici UAS – Bangalúru, a to v letních měsících 1999–2001. Bylo prokázáno, že hnojení 100% ve vodě rozpustným hnojivem významně zvýšilo výtěžek rajčat. [49]

Aplikace obdobného hnojiva NPK (15:15:15) v roce 2003 a 2004 pro určení optimální hustoty výsadby a množství hnojiva. Byla zvýšená produktivita rajčat při aplikaci hnojiva NPK. Pozemky bez aplikace hnojiva měly ve všech měřených parametrech nejnižší hodnoty. [50]

Růstové experimenty provedené v diplomové práci korelují se zmíněnými experimenty, kde byl prokázán pozitivní vliv hnojiva na zvýšení výnosu, růst a efektivitu užitkových rostlin – rajčat.

4.5 Růstové testy – kukuřice

Druhý růstový experiment probíhal na kukuřici, která patří mezi často pěstovanou obilovinu. Po dobu 6. týdnů byly pořizované snímky a byla sledována klíčivost a rychlost růstu užitkové rostliny.

Na obrázku 38 je již okem viditelný rozdíl mezi použitými substráty. Klíčivost semene v substrátu bez použití hnojiva byla rychlejší než v substrátu s hnojivem. U vzorku s laboratorně vytvořeným hnojivem nebyly pozorovány známky klíčivosti. U rostliny 32. den (obrázek 39) bez přidaného cihelného recyklátu byla pozorována větší potřeba vody než u substrátu s cihelným recyklátem. Experiment byl ukončen 42. den. U substrátu s laboratorně namíchaným hnojivem byly pozorovány první náznaky klíčení, ale pouze u 10% hmot. variantě.

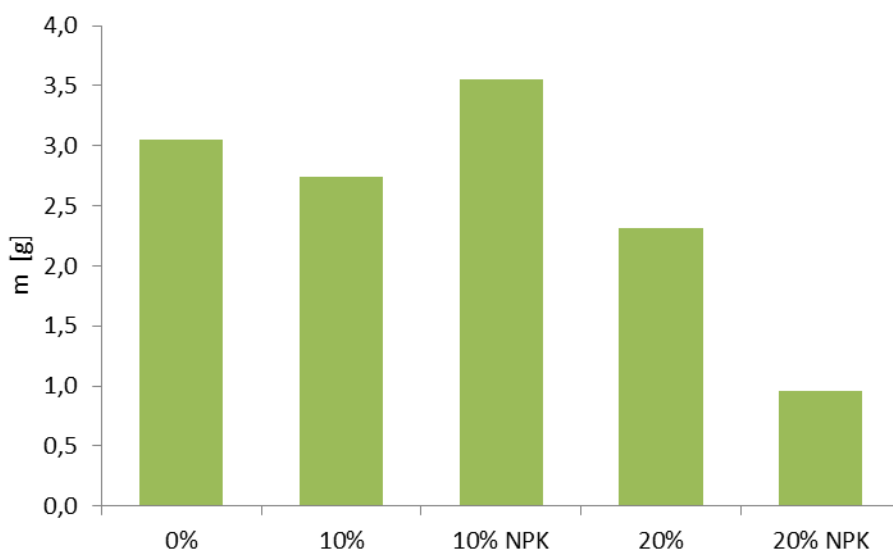


Obrázek 38: Růstový test kukuřice 21. den



Obrázek 39: Růstový test kukuřice 32. den

Klíčivost semene závisí na vnitřních a vnějších podmínkách. Jelikož vnější podmínky byly pro všechny rostliny stejné, můžeme říci, že hnojivo laboratorně vytvořené mělo pro klíčivost kukuřice vysokou koncentraci. Komerční hnojivo NPK sice zpomalilo klíčivost kukuřice, ale naopak podpořilo její růst. Na obrázku 40 je zobrazena výtěžnost živé biomasy. Proto celková výtěžnost kukuřice s 10% hmot. cihelným recyklátem s hnojivem 1 byla nejvyšší. Rostliny s 20% hmot. přídavkem cihelného recyklátu s hnojivem 1 byly více koncentrované, proto jejich výnosnost byla nejmenší. Tento experiment byl relativně krátkodobého vlivu, ale dlouhodobý polní výzkum prokázal, že aplikace hnojení vede ke zlepšení produkci systému. [51]



Obrázek 40: Celková výtěžnost živé biomasy u kukuřice

5 ZÁVĚR

Diplomová práce byla zaměřena na využití cihelného recyklátu jako podpory při pěstování užitkových rostlin. Bylo připraveno několik variant modifikovaných cihelných recyklátů o různých granulometriích a různém sycení živinami. Jako živina bylo využito komerčně dostupné hnojivo NPK, a jeho ekvivalent připravený laboratorně z p.a. chemikálií.

Všechny připravené vzorky byly podrobeny analýzám, jejichž výsledky a komentáře k nim jsou uvedeny výše v textu. Jako zásadní pro hodnocení připravených vzorků, které byly následně testovány ve směsi se substrátem, byla rychlost vyplavování vykrystalizovaných složek z připravených vzorků. Jako nejpomalejší vzorky byly vyhodnoceny vzorky s komerčním hnojivem NPK. Lze tedy konstatovat, že pomalejší vzorky zabezpečí v čase rovnoměrnější a dlouhodobější uvolňování živin do svého okolí. Tyto vzorky také velmi dobře dopadly při hodnocení množství přístupných živin. Z toho lze usuzovat i na jejich lepší využitelnost při pěstování hospodářských rostlin.

Následnými experimenty na rostlinách bylo ověřeno a prokázáno, že vzorky s upraveným cihelným recyklátem, který obsahoval hnojivo, mají pozitivní vliv na produkci a růst rostlin. Při testech s rajčaty rodu Spencer, bylo u vzorku s 10% hmot. přídavkem cihelného recyklátu s komerčním hnojivem NPK dosaženo výtěžnosti 688 g (68 ks) po 58 dnech. Je potřeba také konstatovat, že v době, kdy rostliny nepotřebovaly uvolňované živiny, efekt se příliš neprojevoval, efekt se projevil až následně, po vyčerpání živin ze substrátu, do kterého byly testované cihelné recykláty s obsahem živin přidány. Při testech s rajčaty bylo dosaženo výnosů až o 67 % vyšších u vzorků s 10% hmot. přidaným cihelným recyklátem s komerčním hnojivem NPK, než u vzorků s nižším obsahem hnojiv, či bez přidaných hnojiv.

Při druhém růstovém experimentu byla vyhodnocena výtěžnost získané fytomasy kukuřice a sledovaná její klíčivost. Klíčivost semene závisí na vnitřních a vnějších podmínkách. U laboratorně připraveného hnojiva s cihelným recyklátem bylo prokázáno, že velké množství přístupných živin má mírně negativní vliv na klíčivost i na růst rostlin. Hnojivo NPK zpomalilo klíčivost, ale poté urychlilo růst rostlin, proto z hlediska množství vypěstované fytomasy lze na základě experimentu konstatovat, že příliš velké množství přidaných živin není pro růst rostlin prospěšné, stejně tak jako substráty bez živin. Experimentálně bylo zjištěno, že optimální množství přidaných živin prostřednictvím obohaceného cihelného recyklátu se pohybuje v intervalu 5–10 %. Proto je třeba mít na paměti, že nadměrným množstvím přístupných živin může dojít ke kontaminaci půdy, a to má vždy negativní dopad na klíčivost a růst rostlin.

Celkově lze konstatovat, že cihelný recyklát je možné využít v zemědělství například při skleníkovém pěstování rostlin. Buď pouze jako prostředek pro zadržování vlhkosti v pěstebních substrátech, nebo jako zdroj postupně se uvolňujících živin. Celá problematika pěstování hospodářských rostlin je velmi náročná a doufám, že tato práce k ní přispěla alespoň malým kouskem.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

1. Nařízení vlády o Plánu odpadového hospodářství České republiky pro období 2015-2024. In: *Sbírka zákonů České republiky*. Břeclav: Moraviapress. ISSN 1211-1244., 2014, ročník 2014, číslo 352.
2. POLICKÝ, Zdeněk. *Keramické materiály a výroby*. Druhé nezměněné vydání. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 1987.
3. HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. Druhé upravené vydání. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1988.
4. KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 80-708-0568-4.
5. HANYKÝŘ, Vladimír a Jiří HAVRDA. *Speciální technologie keramiky I. 2.* přepracované vydání. Praha: VŠCHT, 1991. ISBN 80-708-0135-2.
6. HÄNDLE, Frank. *Extrusion in ceramics*. New York: Springer, c2007. ISBN 978-3-540-27100-0.
7. HANYKÝŘ, Vladimír. *Technologie keramiky*. Hradec Králové: Vega, 2000. ISBN 80-900-8606-3.
8. PYTLÍK, Petr. *Cihlářství*. Brno: CERM, 1995. Učební texty vysokých škol. ISBN 80-214-0612-7.
9. VOPRAVIL, Jan. *Půda a její hodnocení v ČR*. Praha: Výzkumný ústav meliorací a ochrany půdy, 2011. ISBN 978-80-87361-02-3.
10. HERAINOVÁ, Marcela. *Cihlářská výroba a kamenina*. Praha: Silikátový svaz, 2004, 58 s. Učebnice pro střední odborné školy (Silikátový svaz). ISBN 80-868-2107-2.
11. MÁLEK, Petr. *Stavební materiály a konstrukce*. České Budějovice: Jihočeská univerzita, 2002, 214 s. ISBN 80-704-0568-6.
12. Ahmad, S., Iqbal, Y., and Ghani, F. (2008). "Phase and Microstructure of Brick-Clay Soil and Fired Clay-Bricks From Some Areas in Peshawar Pakistan." *Journal of The Pakistan Materials Society*, 2(1), 33-39.
13. ADÁMEK, Jiří, Bohumil NOVOTNÝ a Jan KOUKAL. *Stavební materiály*. 1. Brno: Cerm, 1996. ISBN 80-214-0631-3.
14. ČSN 72 2600 (722600) *Cihlářské výrobky. Společná ustanovení*. 1. Praha: ÚNMZ, 1988.
15. SVOBODA, Luboš. *Stavební hmoty*. Bratislava: Jaga, 2004. ISBN 80-807-6007-1
16. ČSN 72 1564 (721564) *Cihlářské zeminy. Společná ustanovení*. 1. Praha: ÚNMZ, 1986.
17. *Cihly Heluz: Jak se vyrábějí naše cihly Heluz* [online]. Dolní Bukovsko: HELUZ cihlářský průmysl, 2016 [cit. 2019-11-08]. Dostupné z: <https://www.heluz.cz/cs/video-jak-se-vyrabi-nase-cihly>
18. *Jak se vyrábějí pálené cihly HELUZ. Vše pro Váš dům* [online]. b.r. [cit. 2019-11-08]. Dostupné z: <https://www.vseprovasdum.cz/jak-se-vyrabeji-palene-cihlyheluz.html>
19. PYTLÍK, Petr a Radomír SOKOLÁŘ. *Stavební keramika: technologie, vlastnosti a využití*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2002. ISBN 80-720-4234-3
20. KUTÍLEK, Miroslav. *Vlhkost pórovitých materiálů*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1984, 212 s. Česká matice technická (SNTL).

21. PYTLÍK, Petr. *Stavební materiály v pozemních stavbách*. Brno: CERM, 1995. ISBN 80-858-6714-1.
22. KRENÍKOVÁ, Věra. *Odpady a druhotné suroviny II*. Ústí nad Labem: Univerzita J.E. Purkyně v Ústí nad Labem, Fakulta životního prostředí, 2014. ISBN 978-80-7414-871-2.
23. *Cyhlovyrecyklat.cz* [online]. Brno, 2016 [cit. 2019-11-13]. Dostupné z: <http://www.cihlovyrecyklat.cz/>
24. ŠMÍROVÁ, B. Využití cihelných recyklátů pro zadržování vody v půdách. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 49 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
25. BRTNICKÝ, Martin. *Půdoznalství v kostce*. Brno: Mendelova univerzita v Brně, 2015. ISBN 978-80-7509-28-3-0.
26. Jaké máme druhy půd a jejich vlastnosti. *Vítejte na Zemi* [online]. 2013 [cit. 2019-11-13]. Dostupné z: http://www.vitejtenazemi.cz/cenia/index.php?p=jake_mame_druhy_pud_a_jejich_vlastnosti&site=puda
27. *Mikroorganismy jako indikátory stavu půdního prostředí* [online]. Brno: MZLU, 2014 [cit. 2019-11-13]. Dostupné z: http://web2.mendelu.cz/af_291_projekty2/vseo/
28. VOPRAVIL, Jan. *Půda a její hodnocení v ČR*. Praha: Výzkumný ústav meliorací a ochrany půdy, 2011. ISBN 978-80-87361-02-3.
29. TOMÁŠEK, Milan. *Půdy České republiky*. 2. dopl. vyd. ISBN 80-707-5403-6.
30. ŠARAPATKA, Bořivoj. *Pedologie a ochrana půdy*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2014. ISBN 978-80-244-3736-1
31. BREMNESS, Lesley. *Užitkové rostliny*. V Praze: Knižní klub, 2005. Příroda v kostce. ISBN 80-242-1301-X.
32. HAVELKA, Bohumil, Jozef IVANIČ a Karel KNOP. *Výživa rastlín a hnojenie*. Bratislava: Příroda, 1979. Rastlinná výroba (Příroda).
33. VOSOLSOBĚ, Jan. *Výroba průmyslových hnojiv: Určeno pro posl. fak. chem. technologie*. 2., přeprac. vyd. Praha: SNTL, 1973.
34. *Multimediální učební texty z výživy rostlin* [online]. Brno: MZLU, 2004 [cit. 2020-02-19]. Dostupné z: http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/index.htm
35. An introduction to electron microscopy. FEI [online]. [cit. 2019-11-13]. Available from: www.fei.com/introduction-to-electron-microscopy/
36. Laboratoř kovů a koroze - přístrojové vybavení. CENTRUM MATERIÁLOVÉHO VÝZKUMU [online]. Brno [cit. 2018-04-20]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cs/laboratore-cmv/laboratore/anorganicke-materialy-laborator-kovu-a-koroze>
37. *Encyklopedie fyziky: Skenovací elektronový mikroskop* [online]. Praha: Jaroslav Rejchl, 2012 [cit. 2019-11-13]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main/article/view/1675-skenovaci-elektronovy-mikroskop>
38. ŠILER, Pavel, Iva KOLÁŘOVÁ a Halina SZKLORZOVÁ. *Instrumentation in materials engineering*. Brno University of Technology, 2015
39. NĚMCOVÁ, Irena, Petr RYCHLOVSKÝ a Ludmila ČERMÁKOVÁ. *Spektrometrické analytické metody*. 2. vyd. Praha: Karolinum, 2004, 166 s. ISBN 80-246-0776-X.

40. NOSKOVÁ, Magdaléna. Využití simultánní TG-DTA v silikátové technologii. Chempoint [online]. 2011 [cit. 2019-11-13]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/vyuziti-simultanni-tg-dta-v-silikatove-technologie>
41. DĚDEK, Miloň a František VOŠICKÝ. Stavební materiály: pro 1. ročník SPŠ stavebních. 6., upr. vyd. Praha: Sobotáles, 2008, 260 s. ISBN 978-80-86817-26-2
42. Handbook of analytical techniques. Weinheim: Wiley-VCH, 2001, xiv, 559 s. ISBN 35-273-0165-8
43. HOLZBECHER, Závěš a Jaroslav CHURÁČEK. Analytická chemie. Vyd. 1. Praha: SNTL, 1987
44. Su, Pingping. *Sorption of Metal Ions to Wood, Pulp and Bark Materials* [online]. Abo Akademi University. Abo Finland. 2012. [cit. 2020-01-24]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/268258151_Sorption_of_Metal_Ions_to_Wood_Pulp_and_Bark_Materials
45. RICHTER, Jan, Tomáš SVĚŘÁK a Petr STEHLÍK. *Chemické inženýrství I*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2004. ISBN 80-214-2568-7.
46. PTÁČEK, Petr. *Praktikum z preparativních a testovacích metod II.: soubor návodů pro laboratorní cvičení ze zkušebních metod keramických materiálů a surovin používaných v jejich výrobě*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. ISBN 978-80-214-4435-5.
47. ZBÍRAL, Jiří. *Analýza půd : jednotné pracovní postupy*. Vyd. 3., rozš. a přeprac. Brno: Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský, 2011. 230 s. ISBN 9788074010408.
48. ČSN ISO 7150-1 Stanovení amonných iontů. Manuální spektrometrická metoda. 1. vyd. Praha: ÚNMZ, 1984.
49. HEBBAR, S.S, B.K RAMACHANDRAPPA, H.V NANJAPPA a M PRABHAKAR. Studies on NPK drip fertigation in field grown tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.). *European Journal of Agronomy* [online]. 2004, **21**(1), 117-127 [cit. 2020-02-27]. DOI: 10.1016/S1161-0301(03)00091-1. ISSN 11610301. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1161030103000911>
50. Law-Ogbomo, Kolawole & Egharevba, R.. (2009). Effects of Planting Density and NPK Fertilizer Application on Yield and Yield Components of Tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill) in Forest Location. *World Journal of Agricultural Sciences*. 5.
51. DUAN, Yinghua, Minggang XU, Suduan GAO, Xueyun YANG, Shaomin HUANG, Hongbin LIU a Bairen WANG. Nitrogen use efficiency in a wheat–corn cropping system from 15 years of manure and fertilizer applications. *Field Crops Research* [online]. 2014, **157**, 47-56 [cit. 2020-03-06]. DOI: 10.1016/j.fcr.2013.12.012. ISSN 03784290. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378429013004164>
52. *TA Instruments* [online]. New Castle, 2020 [cit. 2020-04-24]. Dostupné z: <https://www.tainstruments.com/q600/>

7 SEZNAM ZKRATEK

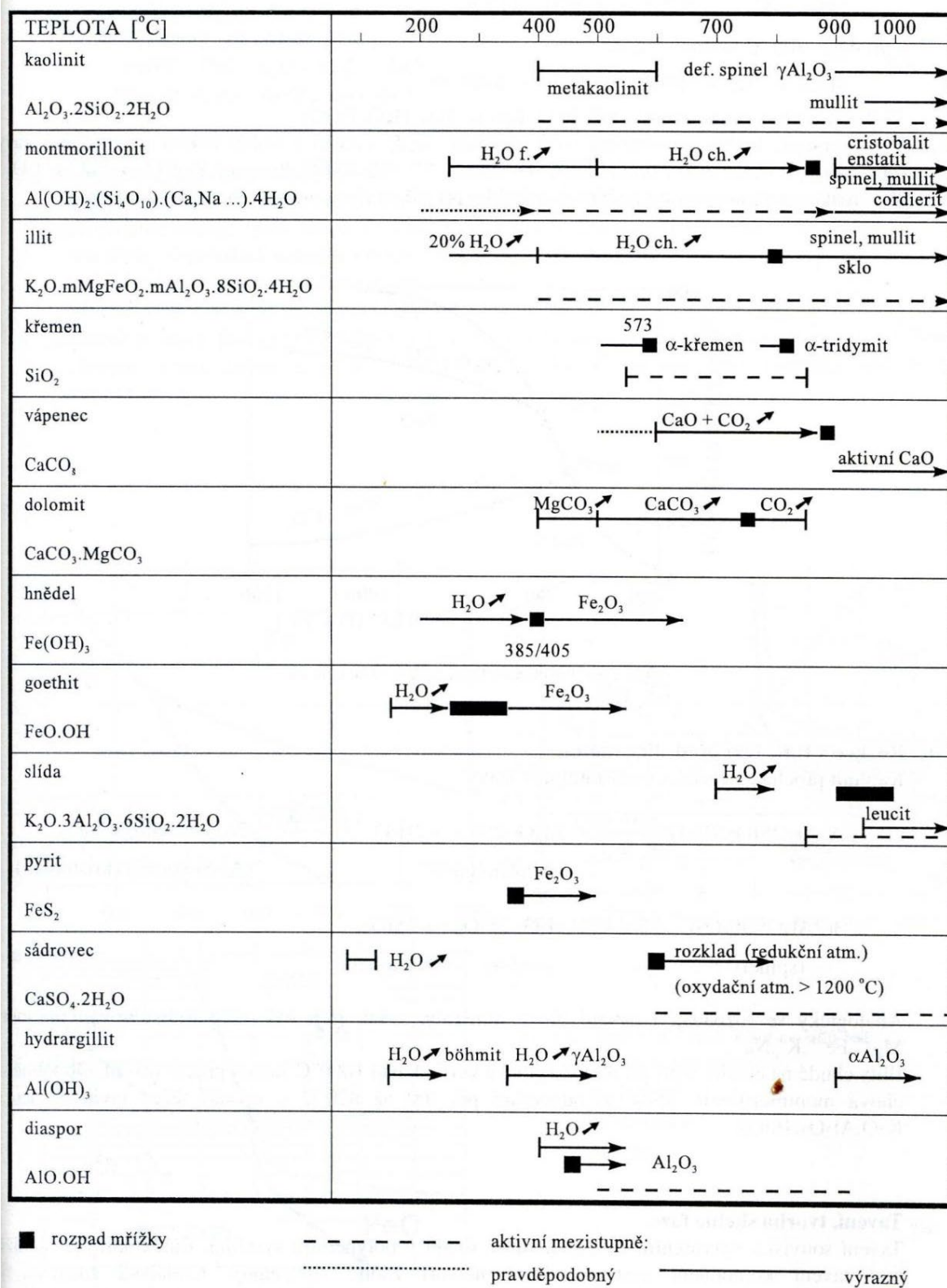
ČSN	Česká technická norma
ES	Evropské směrnice
ICP-OES	Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
OH	Objemová hmotnost
SEM-EDS	Rastrovací elektronová mikroskopie s energiově disperzním rentgenovým fluorescenčním spektrometrem
TG-DTA	Termogravimetrie a diferenční termická analýza
UAS	University of Agricultural Sciences
USDA	US Department of Agriculture – Americké ministerstvo zemědělství
XRD	Rentgenová difrakční analýza

8 SEZNAM PŘÍLOH

PŘÍLOHA 1 – Mineralogie výpalu cihlářských zemin

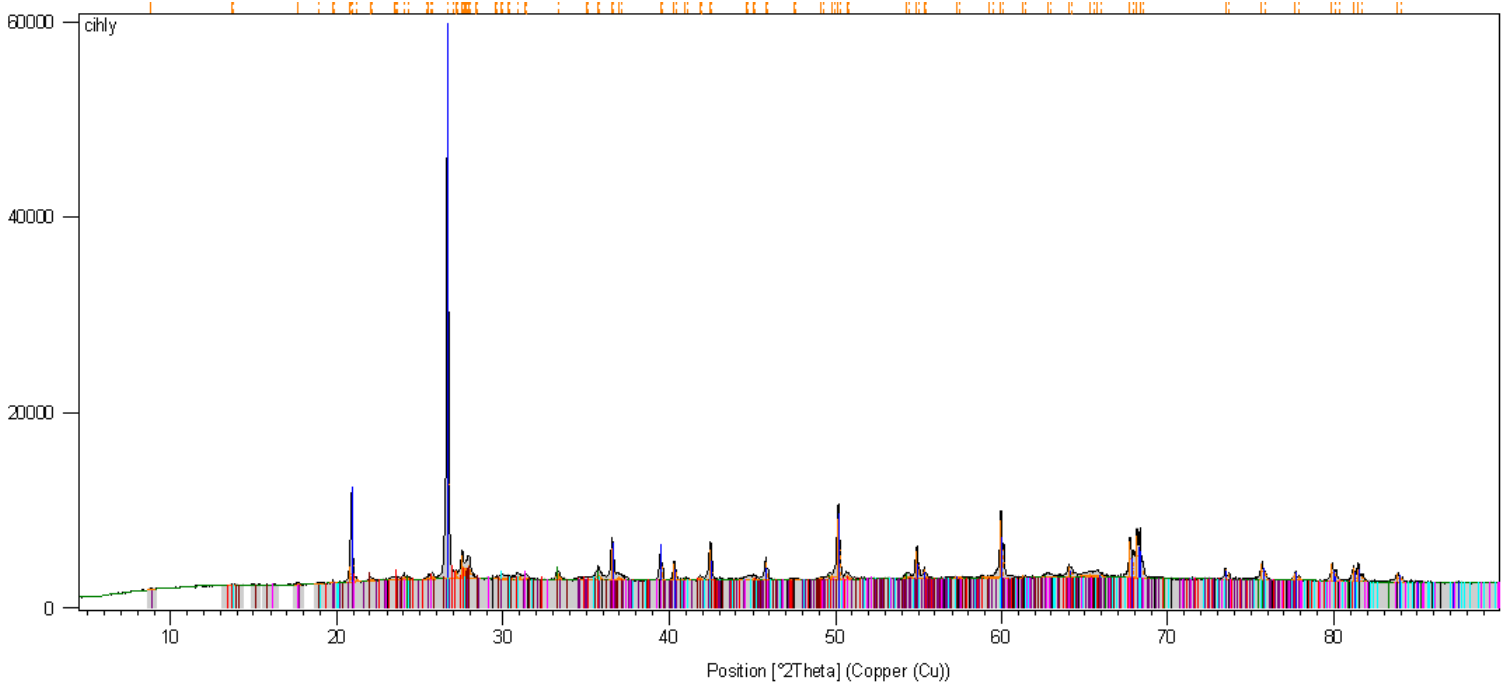
PŘÍLOHA 2 – Analýza cihelného recyklátu pomocí XRD

Příloha 1



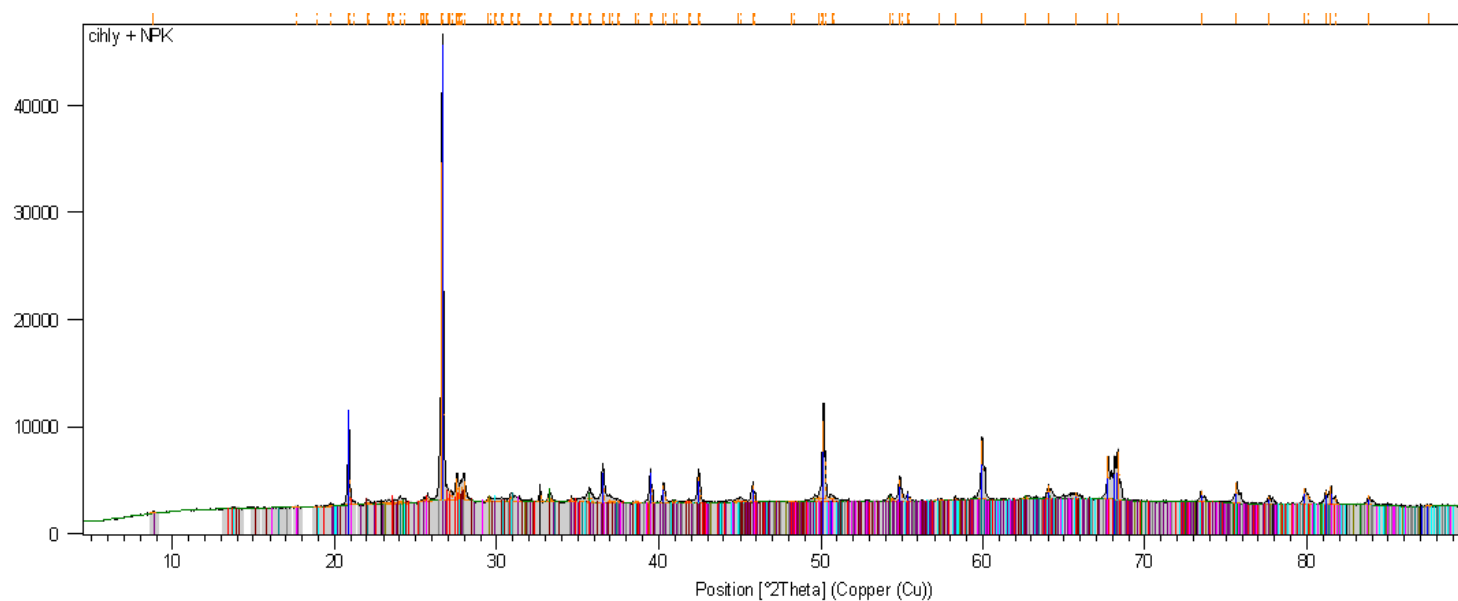
Obrázek 41: Mineralogie výpalu cihlářských zemin [8]

Příloha 2



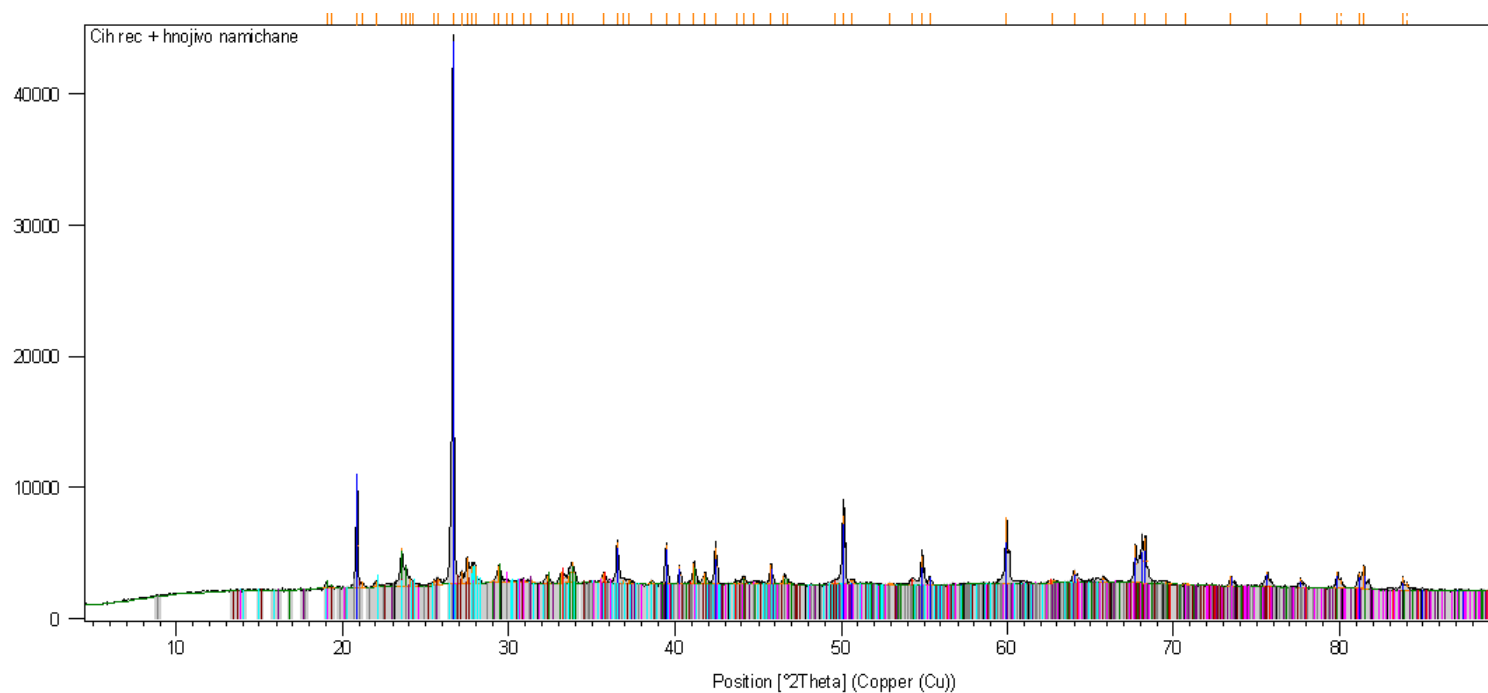
Peak List
Si O2; Silicon Oxide; Quartz; SQ: 76 [%]; Hexagonal; P3221
Fe2 O3; Iron Oxide; Hematite, syn; SQ: 2 [%]; Rhombohedral; R-3c
K (Al Si3.02 O8); Potassium Aluminum Silicate; Orthoclase; SQ: 7 [%]; Monoclinic; C2/m
(Na0.84 Ca0.16) Al1.16 Si2.84 O8; Sodium Calcium Aluminum Silicate; Albite calcian low; SQ: 9 [%]; Anorthic; C-1
Ca (Mg0.70 Al0.30) ((Si1.70 Al0.30) O6); Calcium Magnesium Aluminum Silicate; Augite; SQ: 3 [%]; Monoclinic; C2/c
Ca2 Mg Si2 O7; Calcium Magnesium Silicate; Akermanite; SQ: 1 [%]; Tetragonal; P-421m
KA3 Si3 O10 (OH)2; Potassium Aluminum Silicate Hydroxide; Muscovite 2VTMRG#1; SQ: 1 [%]; Monoclinic; C2/c
Ca (C O3); Calcium Carbonate; Calcite, syn; SQ: 1 [%]; Rhombohedral; R-3c

Obrázek 42: Analýza cihly pomocí XRD



Peak List
Si O ₂ ; Silicon Oxide; Quartz; SQ: 72 [%]; Hexagonal; P3121
Fe ₂ O ₃ ; Iron Oxide; Hematite, syn; SQ: 2 [%]; Rhombohedral; R-3c
K ₄ Al ₄ Si ₁₂ O ₃₂ ; Potassium Aluminum Silicate; Orthoclase; SQ: 7 [%]; Monoclinic; C2/m
(Na _{0.84} Ca _{0.16}) Al _{1.16} Si _{2.84} O ₈ ; Sodium Calcium Aluminum Silicate; Albite calcian low; SQ: 9 [%]; Anorthic; C-1
Ca (Mg _{0.70} Al _{0.30}) (Si _{1.70} Al _{0.30}) O ₆ ; Calcium Magnesium Aluminum Silicate; Augite; SQ: 3 [%]; Monoclinic; C2/c
Ca ₂ Mg Si ₂ O ₇ ; Calcium Magnesium Silicate; Akermanite; SQ: 1 [%]; Tetragonal; P-421m
NH ₄ Cl; Ammonium Chloride; Sal-ammoniac, syn; SQ: 2 [%]; Cubic; Pm-3m
Ca Mg (C O ₃) ₂ ; Calcium Magnesium Carbonate; Dolomite; SQ: 2 [%]; Rhombohedral; R-3
Ca C O ₃ ; Calcium Carbonate; Calcite; SQ: 1 [%]; Rhombohedral; R-3c
K _{0.3048} (NH ₄) _{0.6952} (N O ₃) ₂ ; Potassium Ammonium Nitrate; SQ: 1 [%]; Orthorhombic; Pnma
KAl ₂ Si ₃ Al O ₁₀ (OH) ₂ ; Potassium Aluminum Oxide Silicate Hydroxide; Muscovite 2VTMRG#1; SQ: 1 [%]; Monoclinic; C2/c

Obrázek 43: Analýza cihelného recyklátu s NPK pomocí XRD



Peak List
Si O ₂ ; Silicon Oxide; Quartz; SQ: 65 [%]; Hexagonal; P3121
KN O ₃ ; Potassium Nitrate; Niter, syn; SQ: 11 [%]; Orthorhombic; Pmcn
Fe ₂ O ₃ ; Iron Oxide; Hematite, syn; SQ: 2 [%]; Rhombohedral; R-3c
K(Al Si ₃) O ₈ ; Potassium Aluminum Silicate; Orthoclase; SQ: 5 [%]; Monoclinic; C2/m
Na(Al Si ₃) O ₈ ; Sodium Aluminum Silicate; Albite; SQ: 10 [%]; Anorthic; C-1
Na ₁ Ca ₅ Mg ₉ Fe ₂ Ti ₁₀ Al ₃ Si ₁₈ O ₆ ; Sodium Calcium Magnesium Iron Titanium Aluminum Silicate; Augite; SQ: 3 [%]; Monoclinic; C2/c
Ca ₂ (Mg _{0.5} Al _{0.5})(Si _{1.5} Al _{0.5} O ₇); Calcium Magnesium Aluminum Silicate; Akermanite-gehlenite, syn; SQ: 1 [%]; Tetragonal; P-421m
Ca C O ₃ ; Calcium Carbonate; Calcite; SQ: 1 [%]; Rhombohedral; R-3c
KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂ ; Potassium Aluminum Silicate Hydroxide; Muscovite 2VTMRG#1; SQ: 1 [%]; Monoclinic; C2/c

Obrázek 44: Analýza cihelného recyklátu s tříslžkovým hnojivem pomocí XRD