
TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií

Studijní program: B2612 – Elektrotechnika a informatika
Studijní obor: 1802R022 – Informatika a logistika

**Odstraňování těžkých kovů z vodných roztoků
pomocí huminových látek**

**Heavy metal removal from water solutions by
humic substances**

Bakalářská práce

Autor:	Stanislav Hejl
Vedoucí práce:	Ing. Štěpánka Klímková
Konzultanti:	Ing. Jaroslav Nosek Ing. Jana Kolesářová

V Liberci 15. května 2009

Zadání

Prohlášení

Byl(a) jsem seznámen(a) s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo).

Berou na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé bakalářské práce a prohlašuji, že **s o u h l a s í m** s případným užitím mé bakalářské práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědom(a) toho, že užití své bakalářské práce i poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat písemný příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

Bakalářskou práci jsem vypracoval(a) samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím bakalářské práce a konzultantem.

Datum

Podpis

Podkování

Děkuji Ing. Štěpánce Klímkové za poskytnutí cenných rad, poznámek a vnovaný aspi tvorbu této bakalářské práce.

Dále děkuji Ing. Ladislavovi Kudrlikovi (z VÚAnCh) za jeho ochotu konzultovat, dobré rady a doporučení dalších důležitých podkladů k tvorbu této práce. Velké díky patří také Ing. Janě Kolesárové za poslaný vzorek lignitu v etn analýz a Ing. Lence Lacinové za analýzu odebraných vzorků .

V neposlední řadě bych rád poděkoval všem, kteří mě povzbuzovali, podporovali a vytvářeli příjemnou atmosféru při tvorbu této práce.

Abstrakt

Bakalářská práce se zabývá problematikou odstraňování těžkých kovů pomocí huminových látek. Tato práce je koncipována na dvě samostatné části. Teoretická část vysvětluje pojmy jako jsou huminové látky, adsorbce, kovy a vztahy mezi nimi. Experimentální část popisuje průběh výzkumu adsorpce, který probíhal formou kolonových pokusů v laboratořích Technické Univerzity v Liberci. Navrhovaný průběh postup se zaměřil na využití lignitu při čištění kontaminovaných vod. Sorpční procesy byly sledovány ve vodných roztocích obsahujících měďnaté a olovnaté ionty a v reálném vzorku z výluhového pole ze Stráže pod Ralskem.

Klíčová slova

Huminové látky, adsorbce, přírodní sorbent, těžké kovy, kolonové testy.

Abstract

This bachelor work deals with the issue of heavy metal removal by means of humic substances. This work is divided into two separated parts. The theoretical part examines terms such as humic substances, adsorption and metals and the relations among them. The practical part describes the course of the adsorption research made by means of column experiments in the laboratories of the Technical University in Liberec. The proposed process of the procedures was aimed at the utilization of lignite during the purification process of contaminated water. Sorption processes were studied using water solutions containing cupric and lead ions, and a real diluted sample from the leaching field in Stráž pod Ralskem.

Key words

Humic substances, adsorption, natural sorbent, heavy metals, column tests.

Obsah

Prohlášení	3
Pod kování	4
Abstrakt	5
Úvod	11
1 Teoretická část	12
1.1 Huminové látky	12
1.1.1 Charakteristika huminových látek	12
1.1.2 Oxihumolit a jeho ložiska v ČR.....	14
1.1.3 Typy vazebných interakcí mezi HS a cizorodými látkami	15
1.1.4 Sorbent na bázi huminových látek	16
1.1.5 Humátový sorbent v praxi	17
1.2 Adsorpce.....	17
1.2.1 Příiny adsorpce.....	18
1.2.2 Adsorpční rovnováha	19
1.2.3 Kinetika adsorpce	20
1.2.4 Základní charakteristiky adsorbent	20
1.2.5 Zrnitost adsorbent	20
1.2.6 Pórovitost.....	21
1.2.7 Specifický povrch a chemické vlastnosti adsorbentu	21
1.2.8 Vliv teploty	21
1.2.9 Způsob použití adsorbentu	22
1.3 Kovy.....	25
1.3.1 Kovy ve vodách	26
1.3.2 Odstraňování kovů z odpadních vod.....	27
1.3.3 Měď	28
1.3.4 Olovo.....	30
1.3.5 Rtuť	31
2 Experimentální část	33
2.1 Průběh výzkumu	33
2.2 Příprava zásobních roztoků	34
2.3 Sestavování měřicí aparatury	34
2.3.1 Plnící kolony	35

2.3.2	Měřicí aparatura	36
2.4	Kolonové experimenty	37
2.5	Výpočet analytického tvaru pro nikové kovy	38
2.6	Výsledky a diskuze	40
2.6.1	Roztoky obsahující jeden kov	40
2.6.2	Roztoky obsahující dva kovy	45
2.6.3	Reálný znečištěný roztok	47
2.6.4	Měření pH	49
	Závěr	50
	Seznam použité literatury	52

Seznam obrázk

Obr. 1 Publikovaná varianta HA (Novák kol., 2005)	14
Obr. 2 Závislost $c = f(t)$ (Pitter a kol., 1983; upraveno).	18
Obr. 3 Dynamická adsorpce – schéma (Pitter a kol., 1983)	23
Obr. 4 Průniková křivka (Pitter a kol., 1983)	24
Obr. 5 Blokové schéma kolonového experimentu	36
Obr. 6 Kolonový experiment	38
Obr. 7 Míra průniku a adsorpce olova – kolona A	40
Obr. 8 Bohart–Adamsova průniková křivka – kolona B, adsorbát Cu	42
Obr. 9 Bohart–Adamsova průniková křivka – kolona C, adsorbát Pb	43
Obr. 10 Průběh adsorpce pro Cu a Pb	43
Obr. 11 Bohart–Adamsova průniková křivka – kolona F, adsorbát Pb	45
Obr. 12 Bohart–Adamsova průniková křivka – kolona D, směsný roztok (Cu, Pb)	46
Obr. 13 Grafické znázornění průběhu pokusu s reálně kontaminovaným vzorkem – všechny měněné kovy	47
Obr. 14 Grafické znázornění průběhu pokusu s reálně kontaminovaným vzorkem – vybrané kovy	48

Seznam tabulek

Tab. 1 Vybrané limitní hodnoty pro podzemní vody (Eliod servis, 1996)	27
Tab. 2 Chemické vlastnosti m di	28
Tab. 3 Produkce m di (Data360, 2007)	29
Tab. 4 Chemické vlastnosti olova	30
Tab. 5 Chemické vlastnosti rtuti	31
Tab. 6 Navážky dusi nan	34
Tab. 7 Složení vzorku VP26_10	37
Tab. 8 Parametry jednotlivých kolon	38
Tab. 9 Nam ené hodnoty – kolona A, adsorbát Pb ²⁺	40
Tab. 10 Nam ené hodnoty v odtoku – kolona B a kolona C	41
Tab. 11 Hodnoty pro B. – A. rovnice ze 100 % nam ených dat - kolona B, C	42
Tab. 12 Hodnoty pro B. – A. rovnice z 60 % nam ených dat.....	42
Tab. 13 Nam ené hodnoty v odtoku kolony F	44
Tab. 14 Hodnoty pro B. – A. rovnice – kolona F	44
Tab. 15 Nam ené hodnoty pro sm sné vzorky Cu a Pb – kolona D	46
Tab. 16 Hodnoty pro B.–A. rovnice, sm sné vzorky – kolona D.....	46
Tab. 17 Nam ené hodnoty pro reáln kontaminovaný vzorek VP26_10 . – kolona E ..	47
Tab. 18 Zm na pH dekontaminovaných roztok	49

Seznam použitých zkratek a symbol

A	obsah plochy [m ²]
a	adsorp ní kapacita adsorbentu [mol.g ⁻¹]
B.–A. rovnice	Bohart–Adamsova rovnice
c	koncentrace látkového množství [mol.l ⁻¹]
EPR	elektronová paramagnetická rezonance
ICP-OES	emisní spektrometrie s induk n vázaným plazmatem
H	humín
HA	humínové kyseliny (humic acids)
HS	humínové látky (humic substances)
h	délka [m]
MTBE	methyl tert-butyl ether
MŽP	Ministerstvo životního prostředí
m	hmotnost [kg]
N/A	nedostupný (not available)
OSHA	Occupational Safety & Health Administration
PAU	polyaromatické uhlovodík
PCB	polychlorované bifenyl
Q	objemový pr tok [m ³ .hod ⁻¹]
T	teplota [°C]
t	as [hod]
V	objem [m ⁻³]
VP26	ozna ení vrtu a výluhového pole v lokalit Stráž pod Ralskem
VÚAnCh	Výzkumný ústav anorganické chemie
v	povrchové hydraulické zatížení [m.hod ⁻¹]
θ	doba pr níku [hod]
τ	ztráta ochranného asu

Úvod

Voda se vyskytuje všude kolem nás v různých formách a skupenstvích. Lidský organismus by bez vody nemohl fungovat. Přesto, že jsme s vodou v každodenním styku, vážíme si jí málo a nešetíme ji tak, jak by si to zasloužila. Společnost využívá vodu s důvěrou samozřejmě a neuvědomuje si dopady, které by nastaly s úbytkem vody nebo se znečištěním v těsnině vody na planetě. Touto závažnou problematikou se spíše zabývají specializovaní vědci než samotná konzumní společnost. Zpráva se v televizních novinách objeví zpráva, že skupina vědců odhaduje, že v roce XY bude naše planeta bez vody. Z těchto zpráv však společnost žádné zásadní opatření nedělá. Čím více je společnost vyspělejší, modernější a konzumnější, tím více znečišťuje přírodní prostředí. Míst, kde by mohly růst zdravé plodiny použitelné pro potravinářské účely ubývá. Znečištění se projevuje na kvalitě povrchové a podzemní vody. Ochranu vody a její nápravu je proto potřeba provádět intenzivněji u nejvíce znečištěných podzemních a odpadních vod. Je nutné uplatňovat takové čistící postupy, které nebudou mít další ekologické dopady a nebudou finančně nákladné.

Tato bakalářská práce se zabývá problematikou čištění odpadních vod. Prvním podnětem pro psaní této práce byla realizace ročníkového projektu na téma Huminové látky a jejich využití při dekontaminaci znečištěných vod. Vzhledem k tomu, že toto téma mě zaujalo, rozhodl jsem se jej dále zkoumat a rozšířit na úroveň bakalářské práce. Bakalářská práce se zabývá odstraňováním těžkých kovů z vodných roztoků za pomoci huminových látek. Nejpodstatnější důvod výběru huminových látek pro odstraňování těžkých kovů byl následující: jedná o se levný přírodní sorbent, který je vedlejším produktem těžby uhlí. Hlavním cílem této práce bylo zjistit, za jakých podmínek je možné využít sorbent na bázi huminových látek pro odstraňování těžkých kovů z kontaminovaných vod. Bakalářská práce je koncipována na dvě samostatné části – teoretickou a experimentální. V první části je provedena literární rešerše na dané téma. Druhá část se zaměřuje na vlastní popis laboratorních experimentů a jejich výsledků. Pro tyto pokusy bylo zvoleno praktické uspořádání, tj. zachycování kovů v kolonách. Pro realizaci těchto pokusů byla navržena vhodná měřicí aparatura. Cílem výzkumu bylo ověřit účinnost a vlastnosti lignitu jako adsorbentu k dekontaminaci vodných roztoků.

1 Teoretická část

Tato část bakalářské práce se snaží objasnit základní pojmy jako jsou huminové látky, adsorbce, těžké kovy a vztahy mezi nimi. Dále popisuje základní vlastnosti používaných adsorbentů a jejich využití během odstraňování těžkých kovů z kontaminovaných vod.

1.1 Huminové látky

Huminové látky (dále HS) jsou přírodní organické sloučeniny, které vznikly chemickým a biologickým rozkladem organické hmoty (např. zbytek rostlin nebo živočichů). Dále tyto látky vznikají syntetickou činností mikroorganismů. HS jsou tedy konečným produktem rozkladu organické hmoty a jsou vysoce stabilní. Dle Nováka a kol. (2005) se jejich poločas rozkladu v půdě uvádí na 1000 let. V přírodě se HS vyskytují zvláště v sedimentech, zemínách, rašelinách, hnědém uhlí a lignitu. Jejich obsah v přírodních matricích se dosti liší (Veselá a kol., 2005). V hnědém uhlí a lignitu se obsah huminových látek uvádí v desítkách procent, kdežto v běžné zemině jsou to jednotky procent. Zvláště vysoký obsah (80 % a více) vykazuje například rašelina. Dále bylo zjištěno, že pod jedním tvrdým mětrem souše se nachází v průměru 9,29-10,69 kg této formy uhlíku. To je dosti značné množství využitelné nejenom například v zemědělství, ale také v jiných oblastech lidské činnosti. V posledních letech zájem o využitelnost HS v praxi neustále stoupá. Je to dáno i tím, že se jedná o látky s potenciálně výhodnými vlastnostmi. V souvislosti se HS využívají v zemědělství například jako hnojiva, v oblasti ochrany životního prostředí například i dekontaminačních procesech, ve farmakologickém průmyslu a také jako paliva.

1.1.1 Charakteristika huminových látek

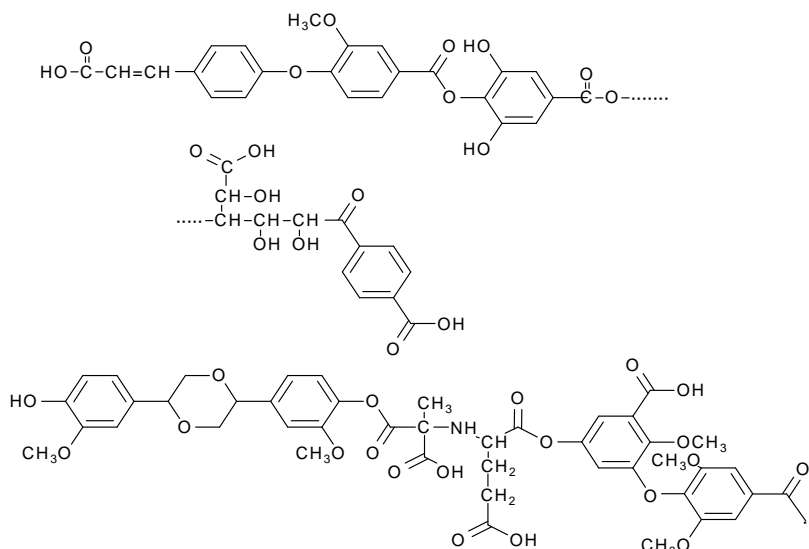
Molekulová hmotnost huminových látek se pohybuje v rozmezí od 2 000 do 200 000 (Skokanová a Dercová, 2008). Tyto látky jsou strukturně velice složité a doposud ne zcela popsány. Znalost strukturního složení huminových látek je nezbytná pro pochopení jejich možných fyzikálně-chemických interakcí s látkami přítomnými v životním prostředí (Veselá a kol., 2005). Hlavní složkou HS jsou huminové kyseliny (dále HA), mezi vedlejší složky patří fulvokyseliny (dále FA) a humin (dále H).

Charakteristická vlastnost huminových kyselin je jejich nerozpustnost v kyselých a neutrálních roztocích (při $\text{pH} \leq 2$ je nerozpustná, při $\text{pH} > 2$ je částečně rozpustná), při změně je dobře rozpustná v alkalickém prostředí (Veselá a kol., 2005). HA tvoří tzv. koloidní roztoky. Koloidní roztok je směs, jejíž vlastnosti jsou mezi homogenní a heterogenní směsí. Skládá se z velmi malých částic ($10^{-9} - 10^{-6}$ m), na jejichž pohyb nemá gravitace téměř žádný vliv ve srovnání s kinetickou energií (Brownův pohyb). Při nedávných výzkumech bylo zjištěno, že struktura HA obsahuje aromatické a hydroaromatické di-, tri- a tetrakyseliny. Obecně jsou HA považovány za komplexní aromatické makromolekuly, u kterých spojení mezi aromatickými skupinami zajišťují aminokyseliny, aminocukry, peptidy a alifatické sloučeniny. Přírodní HA mají velice složitou chemickou strukturu. „Strukturní vzorce, resp. část strukturních vzorců jsou konstruovány na základě kvantitativního stanovení základních stavebních jednotek a funkčních skupin“ (Novák kol., 2005). V některých publikovaných strukturních vzorcích HA nebyvají zahrnuty důležité strukturní formace (např. chinoidní oxidace redukční skupiny). Právě chinoidní¹ struktury jsou velmi důležité pro tvorbu kovalentních vazeb humusu s cizorodými látkami. „Pro huminové kyseliny byl také opakovaně zjištěn pozitivní EPR² signál svědčící o existenci nepárového elektronu odpovídajícího zejména semichinoidnímu uhlíkatému radikálu“ (Veselá a kol. in Pokorná, 2005, s. 712).

Mezi vedlejší složky HS patří fulvokyseliny, které jsou rozpustné ve vodě v celém rozsahu pH (Veselá a kol., 2005). Zabarvení FA se pohybuje od světle žluté po žlutohnědé. Neméně významnou složkou je humin. Tato vysokomolekulární frakce HS je ve vodě nerozpustná v celém rozsahu pH. Humin vykazuje černou barvu.

¹ Chinony jsou aromatické sloučeniny, které mají na benzenovém jádře dvojmocně navázány dva atomy kyslíku.

² EPR je zkratka pro elektronovou paramagnetickou rezonanci, což je metoda založená na interakci elektromagnetického vlnění v oblasti krátkých radiových vln s jádry magnetické látky umístěnými ve vnějším magnetickém poli. Pomocí této metody jsou získávány cenné informace o elektronové struktuře molekul.



Obr. 1 Publikovaná varianta HA (Novák kol., 2005)

1.1.2 Oxihumolit a jeho ložiska v ČR

Oxihumolit neboli kapucín je zrnité nesoudržné mladé uhlí tmav hnědé až hnědošedé barvy s nízkým stupněm prouhelnění a s vysokým obsahem huminových kyselin jako složkou humusu. Tato nerostná surovina má obdobné chemicko-fyzikální vlastnosti jako klasické hnědé uhlí. Avšak jeho výhřevnost se pohybuje do 10 MJ/kg, a tudíž se nehodí ke spalování.

Na území České republiky se nacházejí jedny z nejkvalitnějších oxihumolitových ložisek na světě (Veselá a kol., 2005). Jejich mapováním se zabývá Výzkumný ústav anorganické chemie (VÚAnCH) v Ústí nad Labem. Při porovnávání kvality jednotlivých nalezišť jsou zkoumány především dva parametry, a to obsah popela a obsah huminových látek. Například tzv. Bílinské oxihumolity se vyznačují nízkým obsahem popela (4,2 – 17 % v sušině), vysokým obsahem HS (85 – 95 %) a poměrně vysokým obsahem funkčních skupin. Naopak oxihumolity z Mostecké oblasti obsahují 50 – 60 % popela v sušině a pouze 30 – 40 % loužitelných HS. V dnešní době se oxihumolity zpracovávají na humát sodný a humát draselný, v menším množství na HA a humáty dalších kovů. Nízká cena oxihumolitu (vzniká jako odpad při těžbě uhlí), ale i jejich iontové výmňenné vlastnosti podporují tuto nerostnou surovinu k dalšímu využití, a to zejména v úloze sorbentů při čištění odpadních vod a odstranění těžkých kovů. Důležitá je i skutečnost, že HA extrahované z oxihumolitu mají podobné nebo lepší iontové výmňenné vlastnosti než huminové kyseliny extrahované z rašeliny a hnědého

uhlí. Iontovými vlastnostmi oxihumolit se dají dále zlepšovat například oxidací za tepla vzdušným kyslíkem, promytím minerálními kyselinami a sulfonací. To má za následek zvýšení selektivity sorpce některých kovových iontů. „Pro využití oxihumolit pro detoxikaci kontaminantů hovoří také skutečnost, že tyto látky jsou schopny hydrofobních interakcí s různými hydrofobními a amfipatickými látkami, jejímž vlivem kontaminující látka ztrácí část své účinnosti“ (Veselá a kol., 2005, s. 714). Jako hydrofobní interakce (vazba) se popisuje zvýšená přitažlivost mezi dvěma částicemi ve vodném prostředí. V tomto prostředí jsou interakce mezi pevnými částicemi a mezi molekulami vody slabší než interakce mezi molekulami vody (Bartovská a Šišková, 2005).

1.1.3 Typy vazebných interakcí mezi HS a cizorodými látkami

Při využívání huminových látek v sanační technologii je důležité znát typy vazebných interakcí těchto látek s kontaminujícími látkami (Veselá a kol., 2005). Přibližnou představu o vazebné interakci lze získat z informací o struktuře HS a z některých dalších vlastnostech HS. Veselá a kol. (2005) dále uvádí následující typy vazeb:

➤ Iontová vazba

Vychází z působení elektrostatických sil mezi fixními náboji přítomných funkčních skupin a mezi ionty, které se v roztoku vyskytují.

➤ Koordinační vazba

Z hlediska znehybnění toxických kovů se jedná o nejdůležitější typ vazebné interakce. Vznik koordinačních vazeb je spojen se známým zastoupením karboxylových, fenolických a dalších skupin, které se vyskytují ve struktuře HS. Právě této vazby se využívá při odstraňování toxických kovů nacházejících se v podzemních a odpadních vodách.

➤ Kovalentní vazba

V makromolekulární struktuře huminových látek může docházet k trvalé fixaci kontaminantů, a to díky kovalentní vazbě. Právě možnost vzniku této vazby mezi makromolekulární strukturou oxihumolitu a kontaminantem je předpoklad imobilizace kontaminantu.

➤ Vodíkové můstky

Na základ zjišt né p ítomnosti n kterých funk ních skupin nap . amidová, laktamová, nitrilová lze p edpokládat vznik vodíkových m stk . Tyto vazby se mohou též význa n podílet na vazebních schopnostech HS s kontaminantem.

➤ Hydrofobní interakce

Tato vazba vzniká p i kontaktu nepolárních skupin (nap . a lkylových) nesených molekulami, které se nacházejí ve vodném roztoku.

1.1.4 Sorbent na bázi huminových látek

Huminové látky jsou díky svým výhodným vlastnostem vhodné pro detoxikaci polutant ³ p ítomných v životním prost edí (Veselá a kol., 2005). HS mají totiž vysokou sorp ní kapacitu pro r zné anorganické (nap . t žké kovy) a organické látky (nap . PAU, PCB aj.). Další výhodou humátového sorbentu je skute nost, že neobsahuje sirné slou eniny, ve vod neovliv uje kyslíkový režim a je biologicky tém nerozložitelný, což je jeho p edností p i jeho skladování (Hel, 2000). D ležitá je také velmi pevná vazba kovu na HS. Použití HS jako sorbentu má i své „nevýhody“:

- a) Huminové látky zvyšují intenzitu barvy vod (žluté až žlutohn éd zbarvení) a jejich kyselost (Pitter, 1999).
- b) Stejn i jako jiné organické látky s vyšší relativní molekulovou hmotností, mají HS schopnost sorbovat se na aktivní uhlí. Vzhledem k tomu, že aktivní uhlí je všeobecn považováno za jeden z nejlepších sorbent je tato schopnost HS nežádoucí, protože se tím snižuje sorp ní kapacita aktivního uhlí pro jiné organické látky. K odstran ní tohoto negativního vlivu byly navrženy r zné postupy (nap . membránová filtrace nebo ozonizace⁴). B hem t chto postup dochází ke zmenšení molekul HS a ke zvýšení jejich polarity. To má za následek zmenšení sorp ní schopnosti ve prosp ch ostatních organi ckých látek.
- c) K úprav pitné vody se sorbent na bázi HS nehodí, nebo tyto látky obtížn koagulují a jsou prekurzory zdravotn závadných trihalogenmethan vznikajících p i chloraci vody.

³ Polutant je ozna ení pro látku, která p ímo i nep ímo poškozuj e zdravý lov ka nebo životní prost edí.

⁴ Pojmem ozonizace je ozna ována ístící technologie vody, která využívá jako aktiv ní prvek ozon.

1.1.5 Humátový sorbent v praxi

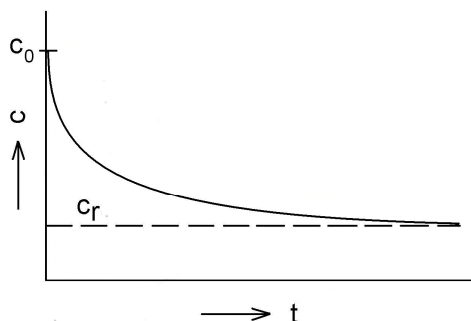
Polysyntetický sorbent je běžně připravován srážením rozpustných forem HS, získaných z mladého uhlí. Tyto formy jsou následovně upraveny do stálé a nerozpustné podoby a jsou stabilizovány síranem železitým - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (Hel, 2000). Pro technologické využití se sorbent připravuje buď jako hydrogelová suspenze nebo jako drcené kusy a pelety. Pro dekontaminaci odpadních vod může být sorbent připraven ve formě sférických pelet o průměru 3 – 6 mm.

V praxi existují v zásadě dvě možnosti využití humátového sorbentu (Hel, 2000). První možnost spočívá v dávkování sorbentu do odpadní vody. Po vyerpání své sorpční kapacity je z vody odseparován nebo ponechán v odpadní vodě (kalové nádrži). Druhá možnost využívá sorbentu, který je zafixován v pevné lóži, ve formě definovaných granulí (pelet) a odpadní voda protéká přes vrstvu sorbentu až do vyerpání sorpční kapacity. Poté se sorpční vrstva obnoví nebo případně regeneruje.

1.2 Adsorpce

Adsorpce je děj, při kterém dochází ke styku kapalně nebo plynné fáze s tuhou fází (Tuček a kol., 1988). Na které látky z roztoku jsou přitahovány k povrchu tuhé fáze, na němž se hromadí. Tuhá fáze se nazývá adsorbent a látka, která se shromažďuje na jejím povrchu, je označovaná jako adsorbát. Koncentrace adsorbátu na povrchu adsorbentu je po adsorpci mnohonásobně vyšší než v prostředí, z něhož byla látka adsorbována (Malý a Hlavínek, 1996). Tento zajímavý jev byl popsán již v 18. století.

Jedním z mnoha způsobů uplatnění adsorpce, je úprava a čištění odpadních vod. Jako adsorbent může posloužit aktivní uhlí, silikagel, zeolity nebo jiné látky schopné na sebe vázat rozpustnou látku. Za nejčastěji využívaný adsorbent je považováno aktivní uhlí, které lze použít i při úpravě pitné vody. Z následujícího obrázku (Obr. 2) je patrná závislost koncentrace rozpustné látky na dase po přidání adsorbentu.



Obr. 2 Závislost $c = f(t)$ (Pitter a kol., 1983; upraveno).

Na Obr. 2 představuje c_0 poáte ní koncentraci a c_r označuje rovnovážnou koncentraci rozpuštěné látky. Pokles koncentrace rozpuštěné látky je způsoben adsorbentem, který na svůj povrch přitahuje molekuly rozpuštěné látky. Pokud budeme chtít kvantitativně vyjádřit adsorpci, použijeme tzv. zdánlivou specifickou adsorpci, která je definována vztahem

$$a = \frac{V}{m} \cdot (c_0 - c_r), \quad (1)$$

kde V představuje objem roztoku, m hmotnost přidávaného adsorbentu, c_0 poáte ní hmotnost koncentrace adsorbátu a c_r rovnovážnou koncentraci.

1.2.1 Příiny adsorpce

Pokud se při adsorpci uplatíí mezimolekulární síly (van der Waalsovy) jedná se o fyzikální adsorpci (Turek a kol., 1988). Při tomto druhu adsorpce mohou molekuly adsorbátu tvořit více vrstev, protože nejsou vázány na konkrétní místo adsorbátu. Fyzikální adsorpce je za určitých podmínek vratná. Opakem fyzikální adsorpce je nazýváán desorpce.

V případě, že dochází ke sdílení elektronů mezi adsorbátem a adsorbentem, dochází k chemické adsorpci. V průběhu této adsorpce se uvolíí mnohem více tepla než při fyzikální adsorpci. Molekuly jsou vázány na určité místa adsorbentu, a tudíž se tvoří pouze jediná vrstva molekul adsorbátu. Na povrchu adsorbentu dochází k chemické reakci. Chemická adsorpce bývá ve většině případů nevratná.

Posledním známým typem je iontová adsorpce, při které působí elektrické síly. Tato adsorpce může být nevratná například adsorpce kovových iontů na hydroxidech (železitém, hliníovém) nebo vratná.

U většiny adsorpcí dochází k různým typům adsorpcí a jejich vliv na konečný výsledek nelze přesně stanovit.

1.2.2 Adsorpční rovnováha

Po určité době styku adsorbátu s roztokem látky klesne koncentrace rozpuštěné látky v kapalně fázi na ustálenou hodnotu a nastane tzv. rovnovážný stav (Malý a Hlavínek, 1996; Pitter, 1999; Tuček a kol., 1988). Při rovnovážném stavu je rozdělena adsorbovaná látka mezi tuhou a kapalnou fází. Závislost adsorbovaného množství na koncentraci rozpuštěné látky v kapalně fázi při konstantní teplotě popisují adsorpční izotermy.

$$a = f(c_r) \quad T = konst. \quad (2)$$

Pokud bychom chtěli vyjádřit adsorbované množství na koncentraci rozpuštěné látky při konstantním tlaku, tak by tento průběh popisovaly tzv. izobary.

Teorie adsorpční rovnováhy se zpočátku zabývala adsorpcí plynů, pro něž bylo odvozeno mnoho rovnic díky různým předpokladům. Pro adsorpci roztoků zpravidla postačí Langmuirova a Freudlichova izoterma. Langmuirova izoterma je obvykle uváděna pro chemisorpci i elektrostatickou adsorpci. Freudlichova izoterma se používá pro fyzikální adsorpci.

Langmuirova izoterma je dána vztahem

$$a = a_{\max} \cdot \frac{bc_r}{1 + bc_r}, \quad (3)$$

kde a je množství adsorbované látky na jednotku hmotnosti adsorbentu, c_r je rovnovážná koncentrace adsorbované látky, a_{\max} a b jsou konstanty.

Freudlichova izoterma je dána vztahem:

$$a = kc_r^{1/n}, \quad (4)$$

kde a je množství adsorbované látky na jednotku hmotnosti adsorbentu, c_r je rovnovážná koncentrace adsorbované látky, n a k jsou konstanty.

O stanovení konstant v rovnicích (3) a (4) blíže pojednává například publikace *Laboratorní metody v technologii vody*.

1.2.3 Kinetika adsorpce

Kinetika adsorpce neboli rychlost odstraování rozpušt ných látek závisí na rychlosti n kolika po sob navazujících d j , které jsou

- 1) transport látek k povrchu adsorbentu (vn jší difúze),
- 2) pr nik adsorbátu do mikropór adsorbentu (vnit ní difúze),
- 3) vlastní adsorpce (Malý a Hlavínek, 1996).

U kontaktních nádrží s vysokým stupn m promíchání, zvlášt pak p i adsorpci ze z ed ných roztok a vým nné iontové adsorpci, je nej ast ji limitujícím k rokem rychlost difúze v pórech (Tu ek a kol., 1988). U kontinuálních pr to ných systém , kde išt ná voda prochází vrstvou adsorbentu, bývá asov omezujícím d jem rychlost difúze k povrchu adsorbentu. Rovnice popisující kinetiku adsorpce m žeme nalézt v literatu e Pitter a kol. (1983) a Malý a Hlavínek (1996).

1.2.4 Základní charakteristiky adsorbent

Mezi základní vlastnosti adsorbent pat í zrnitost, pórovitost, specifický povrch a chemické vlastnosti.

1.2.5 Zrnitost adsorbent

K ur ení velikosti ástic adsorbent se zpravidla využívá síťová analýza. Síťová analýza se používá u ástic v tších než 0,05 mm (Tu ek a kol., 1988). Princip síťové analýzy je velice jednoduchý. Vzorek adsorbentu se po ur itou dobu prosév á soustavou normalizovaných sít s r znou velikostí. Pro tuhé ástice adsorbentu o velikosti cca 0,002 až 0,005 mm se využívá sedimenta ní analýzy. Vzorek se suspenduje ve vod a m í se zastoupení ástic podle jejich usazovacích rychlostí. Poté ze známé hu stoty adsorbentu m žeme ur it p íslušné ekvivalentní pr m ry ástic. Nejspolehliv jší ho ur ení velikosti ástic adsorbent lze dosáhnout pomocí m ení pod mikroskopem. Ale tato metoda je pom rn instrumentáln náro ná.

1.2.6 Pórovitost

Pórovitost je určena celkovým objemem pórů V_p v hmotnostní jednotce látky (Tuček a kol., 1988). Obvykle se udává v $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Pórovitost P_a je definována jako podíl celkového objemu pórů V_p k celkovému objemu zrn V_z , při vyloučení volného prostoru mezi zrny.

Vyjádření pórovitosti v procentech:

$$P_a = \frac{V_p}{V_z} \cdot 100. \quad (5)$$

Vlastnosti tuhých látek závisí kromě pórovitosti také do značné míry i na velikosti pórů. Zastoupení pórů podle velikosti se stanovuje pomocí rtuti tzv. rtuťová pyrometrie. Výše jmenovaná metoda je nejpoužívanější ze všech existujících metod. Podstata rtuťové pyrometrie⁵ spoívá v postupném zvyšování tlaku za stálého množství objemu rtuti vtlačené do pórů.

1.2.7 Specifický povrch a chemické vlastnosti adsorbentu

Specifický povrch udává plochu povrchu hmotnostní jednotky adsorbentu. Udává se v $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Při stanovení specifického povrchu se využívají metody založené na určování počtu molekul tvořících monomolekulární vrstvu.

Z chemických vlastností má velký význam zejména polarita adsorbentu. Ta určuje, do jaké míry bude ovlivňovat polarita adsorbátu a schopnost jeho adsorpce. „Čím je adsorbent polárnější, tím větší bude mít tendenci adsorbovat látky polárního charakteru a naopak čím je méně polární, tím menší vliv bude mít polarita adsorbátu na dosažený výsledek adsorpce. Záleží na poměru počtu polárních a nepolárních míst na povrchu adsorbentu“ (Malý a Hlavínek., 1996, s. 131).

1.2.8 Vliv teploty

Adsorpce je zpravidla exotermická reakce, a tudíž s poklesem teploty má vzrůstající tendenci (Malý a Hlavínek, 1996). Během adsorpce vzniká tzv. adsorpční teplo, udávané v $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$. U adsorpce z vodných roztoků není toto teplo nijak velké. Díky nepatrným koncentracím rozpustných látek v odpadních vodách mají teplotní změny

⁵ Pojmem pyrometrie je označována metoda pro bezkontaktní měření teploty určitého předmětu pomocí měření jeho vlastních emisí a emisivity, což je schopnost předmětu vysílat elektromagnetické záření.

minimální vliv na adsorpci. Obecně lze říci, že celkové adsorbované množství látky se při zvýšení teploty nepatrně snižuje.

1.2.9 Způsob použití adsorbentu

Při čištění vody se používá práškový nebo zrnitý adsorbent (Tuček a kol., 1988). Práškový adsorbent se s upravovanou vodou smísí v kontaktní nádrži (reaktoru), která může být vsádkového nebo smšovacího typu. Adsorpční systémy lze rozdělit na diskontinuální, nebo kontinuální a dále na jednostupňové, nebo víceštapové.

Při použití zrnitého adsorbentu se čištěná voda často filtruje kolonou s nehybnou vrstvou adsorbentu.

Jednostupňová adsorpce

Během této adsorpce je adsorbent smíchán s čištěnou vodou v kontaktní nádobě. Po určité době následuje proces separace, kdy je nasycený adsorbent oddělen od vyčištěné vody. Při jednostupňové adsorpci se používá práškový adsorbent, u něhož se rychleji dosáhne rovnovážného stavu než u zrnitého adsorbentu. Vyčerpaný adsorbent se nejčastěji separuje usazováním.

Celý proces jednostupňové adsorpce lze vyjádřit rovnicí

$$V \cdot (c_0 - c_{r,1}) = m \cdot (a_1 - a_0), \quad (6)$$

kde V je objem upravované vody, m je hmotnost předaného adsorbentu, c_0 je koncentrace rozpuštěných látek, a_0 je množství již adsorbovaných látek na předaném adsorbentu (při použití prvního adsorbentu je $a_0 = 0$), $c_{r,1}$ je rovnovážná koncentrace rozpuštěné látky a a_1 je množství látky zachycené na adsorbentu. Doba, která je potřebná k dosažení rovnovážného stavu se určuje experimentálně.

Odstupňovaná adsorpce

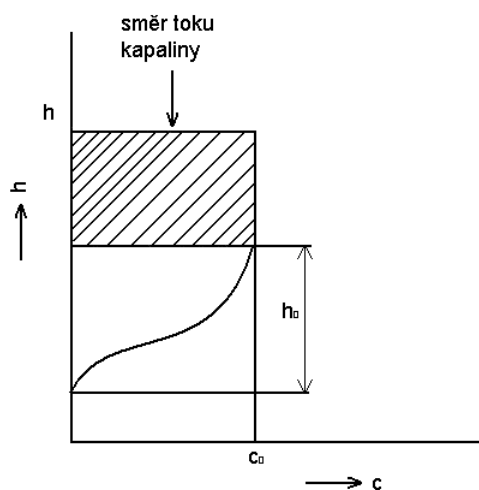
Pro větší využitelnost adsorbentu se adsorpce provádí v několika kontaktních nádobách za sebou. V každé kontaktní nádobě je první adsorbent. Někdy bývá tento proces nazýván dvou- nebo víceštapový, podle použitých stupňů za sebou. Výhoda odstupňovaného procesu spoívá v dosažení lepší účinnosti nebo úspory adsorbentu oproti jednostupňové adsorpci.

Protiproudová adsorpce

Při tomto procesu je do každého stupně přidáván adsorbent z následujícího stupně. Pouze do posledního stupně je přidáván první adsorbent, který tak přichází do styku s již relativně čistou vodou. Použitím protiproudového procesu dosáhneme v těchto úspor adsorbentu než v případě víceetapové adsorpce.

Dynamická adsorpce

Jedná se o proces, při kterém čistý roztok protéká vrstvou nehybného adsorbentu (Tuček a kol., 1983). Pokud je proud zhora adsorbují se látky v horní části kolony. Adsorbentem dále protéká již čistá kapalná fáze. Po určité době provozu nastane situace, při níž je v horní části kolony adsorbent zcela nasycen. V tuto chvíli zde k adsorpci zde nedochází a koncentrace látek v kapalně fázi je v tomto prostoru shodná s jejich koncentrací v přiváděné vodě (c_0). Na výstupu kolony je však koncentrace látek téměř nulová. Část, v níž se koncentrace adsorbovaných látek ve směru proudu vody snižuje, se nazývá adsorpční zóna (pracovní vrstva). Jako předlohu zóny je označována ta část, kde zóna přechází do prvního adsorbentu.

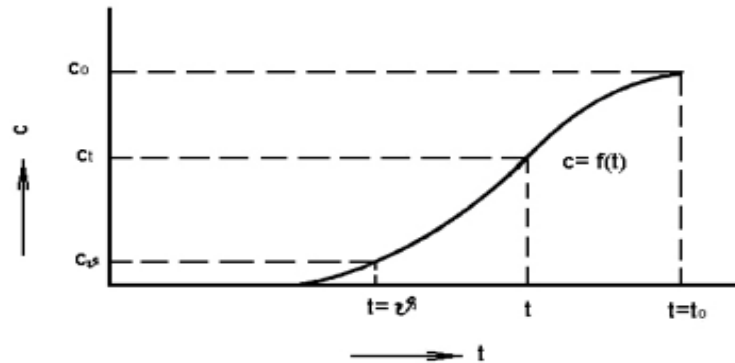


Obr. 3 Dynamická adsorpce – schéma (Pitter a kol., 1983)

Schéma dynamické adsorpce je znázorněno na Obr. 3, kde šrafovaná část značí již vyčerpaný adsorbent. Křivka ve výšce h_0 se nazývá adsorpční vlna, která znázorňuje pokles počáteční koncentrace c_0 na téměř nulovou hodnotu.

Adsorpční zóna se v průběhu procesu posouvá ve směru proudu čistého roztoku. Po určité době, $t = \vartheta$, dosáhne adsorpční zóna konce kolony a na jejím výstupu

namáme malou koncentraci rozpuštěné látky. t_0 označuje dobu průniku látky vrstvou o výšce h . Vase $t > t_0$ koncentrace látky v odtoku roste až do poáteční hodnoty c_0 . Průběh koncentrace rozpuštěné látky na výstupu kolony vase znázorňuje tzv. průniková křivka Obr. 4.



Obr. 4 Průniková křivka (Pitter a kol., 1983)

Při sestavování adsorpční jednotky, která využívá dynamickou adsorpci, se musí vzít v úvahu skutečnost, že v průběhu tohoto děje se střídá cyklus adsorbce a regenerace vyčerpaného adsorbentu. Z tohoto důvodu se adsorpční jednotka skládá z několika adsorbérů za sebou tak, aby z nich mohl být každý zapojen do série jako poslední. Před průnikem rozpuštěné látky se totiž jako poslední zapojuje adsorbér, který byl právě regenerován, a ze sledu adsorbérů se vypojuje ten, který byl dříve této doby za sebou jako první, a obsahuje tedy vyčerpaný adsorbent (Pitter a kol., 1983).

U adsorbéru jsou obvykle zvoleny rozměry a počet množství adsorbentu na základě známé koncentrace rozpuštěné látky c_0 , objemového průtoku Q a požadované doby adsorpce.

Hodnotícím kritériem adsorbéru je doba trvání adsorpce. Ta je stanovena při známém průtoku, poáteční koncentraci a množství adsorbentu.

V souasných dobách se pro návrh adsorbéru s nehybnou vrstvou adsorbentu využívá průnikových křivek. Tvar průnikové křivky je totiž pro danou poáteční koncentraci adsorbentu závislý na hustotě objemového toku v (povrchové hydraulické zatížení):

$$v = \frac{Q}{A} \quad (7)$$

Pro známou Q představuje objemový průtok a A je obsah plochy kolony kolmé na směru pohybu roztoku.

Pokud je hustota objemového toku konstantní, jsou pr níkové k ivky pro r znou výšku nápln h od dané hodnoty h_0 pouze posunuty na asové ose. Tvar pr níkových k ivek je zachován nezávisle na délce kolony.

Na základ experimentálního pozorování byla formulována tzv. „Šilovova rovnice“

$$\vartheta = \vartheta_0 + k(h - h_0), \quad (8)$$

kde ϑ_0 je doba pr níku vrstvou h_0 , což je nutná výška kolony, aby se rozvinula celá adsorp ní vlna. Tato rovnice je používána i v jiných tvarech :

$$\vartheta = kh - (kh_0 - \vartheta_0) = kh - \tau, \quad (9)$$

$$\vartheta = k(h - h_e), \quad h_e = \frac{\tau}{k}, \quad (10)$$

kde τ je ztráta ochranného asu a h_e je efektivní délka vrstvy, která je pro adsorpci nevyužitelná (tzv. mrtvá zóna).

Konstanty k a τ v Šilovovy rovnici se ur ují experimentáln . Pro r zné výšky h_i se m í doby pr níku ϑ_i . Tento zp sob je p í úprav vod nej ast jší.

Krom Šilovovy rovnice existuje n kolik dalších metod , podle kterých se dá odhadnout tvar adsorp ní vlny. Jedním z mnoha používaných postup je Bohart v-Adams v model. Bohartova a Adamsova rovnice má tvar:

$$\vartheta = \frac{\varphi_s a_0}{c_0 v} h - \frac{1}{k_a c_0} \ln\left(\frac{c_0}{c_0} - 1\right), \quad (11)$$

kde c_0 je koncentrace adsorbátu na p ítoku kolony, c_0 ozna uje pr níkovou koncentraci, a_0 je adsorp ní kapacita daná adsorp ní izotermou p í rovnovážné koncentraci $c_r = c_0$, h je výška nápln kolony a k_a je rychlostní konstanta ($v \text{ kg}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$).

1.3 Kovy

Všechny chemické prvky jsou uspo ádány podle atomového ísla do periodické tabulky. Prvky v této tabulce se dají rozd lit podle fyzikálních vlastností na kovy, polokovy a nekovy. Nejpo etn jší skupinou jsou kovy, do které spadá až 3/4 všech prvků. Do této skupiny se ádí ty prvky, které mají v tšinu z t chto vlastností: kovový lesk, velká elektrickou vodivost, tažnost, kujnost, malou ioniza ní energii, elektronegativitu, snadno vytvá ejí kationy a krystalizují v kovových strukturách.

Zvláštní skupinou kov jsou tzv. „t žké kovy“. Podle Pittera (1999) jsou t žké kovy nej ast ji definovány m rnou hmotností v tší než $5\,000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Nebo jsou definovány tím, že soli t žkých kov se srážejí se sulfidem sodným za vzniku málo

rozpuštěných sulfidů. Toto jsou však pouze nejpoužívanější definice. Existuje celá řada definic, které charakterizují těžké kovy.

Pojem těžké kovy bývá často používán jako synonymum pro „toxické kovy“. Toto použití je však mylné. Protože ne každý kov, který je zařazen mezi toxické je kovem těžkým (např. beryllium). OSHA (2004) definuje toxické kovy v rámci „těžkých kovů“ jako jednotlivé kovy a kovové sloučeniny, které mají prokazatelně nepříznivý vliv na zdraví lidí. Mnoho těchto prvků je ve stopovém množství potřebných pro podporu života. Ve větším množství se tyto prvky stávají toxické a představují významná zdravotní rizika pro biologické systémy.

1.3.1 Kovy ve vodách

Kvalita vod je posuzována z různých hledisek, mezi hygienicky i vodohospodářsky významné ukazatele patří i množství kovů. Během několika posledních let byly zapsány kritéria, která určují obsah kovů v pitných, povrchových i odpadních vodách.

Kovy se ve vodě vyskytují ve formě jednoduchých kationtů, nebo aniontů, komplexních aniontů, nebo neutrálních molekul. Je důležité si uvědomit, že toxicita daného kovu je závislá především na formě výskytu. Vyšší toxicitu vykazují kovy ve formě iontové než ve formě komplexní. Kromě formy výskytu daného kovu závisí toxicita na teplotě, hodnotě pH a celkovém složení vody.

Povrchové vody jsou znečišťovány zejména průmyslovým odpadem. Za zmínku stojí těžba rud, barevná metalurgie, sklářský průmysl, zpracování železa, povrchová úprava kovů a tiskárny.

V ČR se kvalita podzemních vod posuzuje podle metodických pokynů Ministerstva životního prostředí (MŽP) z 15.9.1996 nazvaných *Kritéria znečištění země, podzemních vod a podzemního vzduchu*. Tab. 1 obsahuje limitní hodnoty některých prvků pro podzemní vody. Překročení kritéria „C“ představuje znečištění, které může znamenat významná rizika pro zdraví lidí a složky životního prostředí.

Tab. 1 Vybrané limitní hodnoty pro podzemní vody (Eliod servis, 1996)

Prvek	A [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	B [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	C [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]
Al	100	250	400
As	5	50	100
Be	0,2	1	2,5
Cd	1,5	5	20
Cu	20	200	500
Hg	0,1	2	5
Ni	20	100	200
Pb	20	100	200
V	50	150	300
Zn	150	1500	5000

1.3.2 Odstra ování kov z odpadních vod

K odstra ování iont t žkých kov z odpadních vod se využívá vícestup ových technologií (Hel, 2000). Nejprve se zpravidla v prvním stupni provede alkalické srážení vápenným mlékem, sodou nebo roztokem vodního skla. Alkalické srážení je siln závislé na hodnot pH, nejlepších ú ink je dosahováno p i hodnotách pH v rozmezí 8-10, p i kterých m žeme odstranit v tšinu iont t žkých kov pod hran ici danou srážecími rovnováhami (tj. celková hodnota 10 mg sm si kov /l). Pevný podíl srážených hydroxid je následovn separován filtrací nebo v usazovacích nádržích. Takto získané pevné hydroxidy by mohly být využity jako surovina pro znovuzískání kov . Bohužel ast jším p ípadem je uložení na skládce nebezpe ných odpad . Za azení dalšího stupn je nutné ke snížení množství rozpušt ných t žkých kov pod hranici, která je stanovena tzv. *Vodním zákonem a provád cími vyhláškami* .

Velké objemy odpadních vod se mohou zpracovávat za pomo ci zrnitých ionex pracujících v sodíkovém nebo vodíkovém cyklu regenerace (Hel, 2000). Tyto procesy jsou z ekonomického hlediska p íjatelné pouze p í úprav vod pro parní kotle ele ktráren i destilovanou vodu. Vysoké ú innosti separace lze dosáhnout elekt rochemickými metodami. Tyto metody jsou nákladné a jejich použití je p íjateln jen p í zpracování n kolika stovek m^3 za den.

Pro menší množství odpadních vod jsou p edešlé metody p íliš nákladné, proto se využívají jiné metody, které mohou využít stávající za ízení, jako jsou srážecí a

usazovací nádrže i kalolisy⁶ (Hel, 2000). Snížení obsahu iontů těžkých kovů je možné dosáhnout pomocí nových srážecích činidel. Další možností je použití aktivního nebo hnědého uhlí. Ionty těžkých kovů se zachycují na povrchu sorbentu kombinovaným úinkem fyzikální sorpce a chemickou vazbou na různé funkční skupiny.

1.3.3 Měď

Tab. 2 Chemické vlastnosti mědi

Chemická značka	Teplota tání [°C]	Atomové číslo	Relativní atomová hmotnost	Hustota [g.cm ⁻³]
Cu	1 084	29	63.546	8,960

Jedná se o jeden z prvních kovů, který se člověk naučil využívat (Bencko a kol., 1995; IRZ, 2005). Z jeho slitiny nazývané bronz se vyráběly zbraně a dekorativní předměty již v době před 3 900 lety. Měď je ušlechtilý kov, který patří do I.B skupiny v periodické soustavě prvků. Je to měkký a tažný kov, který se dobře zpracovává.

Výskyt, výroba, použití

Měď se často nachází v rudách ve formě sulfidů (Bencko a kol., 1995). Mezi nejdůležitější rudy, ve kterých se měď nachází patří kuprit (Cu_2O), azurit [$\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuCO}_3$], chalkosin (Cu_2S), malachit [$\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$], bornit (CuFeS_4) a chalkopyrit (CuFeS_2). Přibližně 6% světových zásob mědi se nachází v České republice. Nejčastější způsob získávání mědi je tavení, tato forma zpracování se využívá především pro srovnání rudy.

V dnešní době se měď využívá jako tepelný vodič (chladiče, tepelné rozvody), elektrický vodič (integrované obvody, elektromagnet), stavební materiál (trubky, okapy, střešiny) a jako složka dalších slitin (mosaz, bronz). Měď je odolná vůči korozi, na jejím povrchu se vytváří tzv. měděná patina, která chrání kov před další oxidací.

Největší světová ložiska mědi se nalézají v Chile a Peru. Další významná ložiska se nacházejí v Polsku, Zaire, Kanadě, Zambii a v USA (Nové Mexiko, Utah).

Zdroje znečištění

Mezi nejvýznamnější zdroje znečištění patří především těžba a zpracování měděných rud (hutnictví, výroba železa a oceli, slévárny mosazi a bronzu), spalování odpadů

⁶ Kalolis neboli filtrační lis je zařízení používané k tlakové filtraci kapalin.

a fosilních paliv, odpadní vody z povrchové úpravy kovů a aplikací algicidních preparátů, které mají zamezit nadměrnému rozmnožení řas a sinic (IRZ, 2005). Kromě těchto antropogenních zdrojů znečištění existují samozřejmě i přirozené zdroje mědi jako je zvětrávání, sopečná činnost, lesní požáry a rozklad biomas.

Dopady na životní prostředí a zdraví člověka

Z Tab. 3 je zřejmé, že výroba mědi v posledních letech neustále stoupá. Se stoupající produkcí tohoto kovu se navyšuje také množství mědi, které se dostane do životního prostředí. Do podzemních vod se tento kov dostává atmosférickou depozicí ze vzduchu (Bencko a kol., 1995). V podzemních vodách se měď váže na organické nebo jílovité částice. Díky tomu neproniká hluběji a zůstává tak v povrchových vrstvách. Povrchové vody jsou nejzávažněji znečištěny díky průmyslovým, především pak slévárenským odpadním vodám.

Tab. 3 Produkce mědi (Data360, 2007)

Rok	Produkce mědi [tis. t]
1950	2 380
1970	6 000
1995	10 000
2004	14 600

Měď je esenciální stopový prvek pro všechny živé organismy včetně člověka. Je důležitá pro růst a vývoj kostí, pojivých tkání, mozku, srdce a dalších orgánů. Dále se podílí při tvorbě hemoglobinu a některých enzymů a při trávení. U lidí může nedostatek mědi způsobit fyzickou i duševní retardaci. Naopak vysoké dávky mědi způsobují žaludeční a stěvné bolesti, poškození jater, ledvin a anemii. Doporučená denní dávka v potravě u dospělého člověka se pohybuje kolem 1 mg.

Zvlášť velké nebezpečí skýtá měď pro vodní organismy. Nadměrné množství tohoto kovu ve vodě poškozuje žábry, játra, nervovou soustavu ryb i jiných vodních organismů. Navíc u ryb poškozuje i ikch, který je pro tyto tvory velice důležitý při výběru dobrého partnera.

1.3.4 Olovo

Tab. 4 Chemické vlastnosti olova

Chemická značka	Teplota tání [°C]	Atomové číslo	Relativní atomová hmotnost	Hustota [g.cm ⁻³]
Pb	327,5	82	207,2	11,34

Jedná se o jeden s nejrozšířenějších těžkých kovů, který se vyskytuje v půdě, vodách i atmosféře (Bencko a kol., 1995; IRZ, 2005). Olovo je lesklý, nízkotavitelný, mramkový, velmi těžký, kujný a tažný kov, který špatně vede elektřinu. Jeho toxicita je známa již mnoho staletí. Se zvyšující se kontaminací životního prostředí roste zájem o různé studie, které by napomohly ke snížení koncentrace tohoto toxického kovu.

Výskyt, výroba, použití

Elementární olovo se v přírodě vyskytuje pouze vzácně (Bencko a kol., 1995). Mezi minerály obsahující olovo patří především galenit (PbS), cerusit (PbCO₃), anglesit (PbSO₄) a pyromorfit [Pb₃(PO₄)₃Cl]. Nejčastěji se olovo získává z rudy obsahující sulfid olovnatý, který obsahuje až 87,57 % olova. Využití tohoto prvku je i přes jeho známou toxicitu stále velké. Z olova jsou vyráběny elektrické akumulátory, nádoby na uchování kyseliny sírové, radiační štíty, olovnatá skla, stěliivo, barviva, vodovodní rozvody (s cínovou vložkou) a různé slitiny (např. pájka). Mezi nejznámější sloučeniny patří tetraethylolovo a tetramethylolovo. Tyto sloučeniny byly v minulosti používány jako antidetonátory přidávané do benzínu.

Zdroje znečištění

Olovo se do životního prostředí dostává především z trávením minerálů nebo ve formě prachu, kouřů a aerosolů do ovzdušné vody (IRZ, 2005). Závažnější jsou však antropogenní znečištění, mezi které patří například spalování odpadů, odpadní vody ze zpracování rud, z výroby akumulátorů, ze skládkového prmyslu nebo také aplikace istírenských kalů do půdy. Nejvýznamnějším znečištěním olovem docházelo v minulosti během používání benzínu s tetraethylolovem ve spalovacích motorech. Tetraethylolovo bylo v dnešní době nahrazeno methyl *tert*-butyl etherem (MTBE). V kyselých horninách je koncentrace olova obvykle vyšší než v alkalickém prostředí.

Dopady na životní prostředí a zdraví člověka

Ve vzduchu se tento těžký kov váže na prachové částice, které mohou být smyty deštěm do půdy a vod, nebo mohou být inhalovány (Bencko a kol., 1995; IRZ 2005). Koncentrace olova v podzemní a povrchové vodě nejsou zpravidla nijak vysoké. Při příliš velké koncentraci ve vodě dochází u ryb k poškození žáber a následně k udušení.

Do lidského organismu se olovo dostává především příjemem potravin, v menším množství inhalací vzduchu a příjemem tekutin. Tento toxický kov se ukládá v kostech a určitě množství se nachází v krvi. Největší riziko představuje tento kov u dětí do dvou let a těhotné ženy, u kterých má olovo negativní účinky na plod (např. snížení porodní váhy, předčasný porod nebo špatný vývoj embrya). Nadměrný příjem olova vede k poškození ledvin, jater, nervového systému a svalstva.

1.3.5 Rtuť

Tab. 5 Chemické vlastnosti rtuti

Chemická značka	Teplota tání [°C]	Atomové číslo	Relativní atomová hmotnost	Hustota [g.cm ⁻³]
Hg	-38,83	80	200,59	13,534

Rtuť je těžký, toxický kovový prvek, který dobře vede elektrický proud. Za normálních podmínek je kapalná. Další charakteristickou vlastností tohoto jediného kapalného kovu je jeho stříbrná barva s kovovým leskem. Dle Bencka a kol. (1995) rtuť znali již starověcí Féničané, Egypťané, Kartaginci i Římané. V současnosti jsou sloučeniny tohoto prvku i tento prvek samotný považovány za jeden z nejzávažnějších kontaminantů životního prostředí.

Výskyt, výroba, použití

V přírodě se rtuť v elementární formě nachází velmi vzácně. Nejčastěji se vyskytuje v horninách ve formě sulfidů. Mezi hlavní minerální zdroje patří sulfid rtuťnatý (rumělka, cinabarit), který obsahuje až 70% Hg. Nejbohatší světová ložiska se nacházejí ve Španělsku, Itálii a Kalifornii. Podle Bencka a kol. (1995) se ve Španělsku nachází až polovina světových zásob tohoto kovu. Rtuť získáváme nejčastěji z přírodních rumělek pražením za přítomnosti vzduchu. Při tomto postupu se rtuť uvolňuje ve formě par, které se následně kondenzují v jímadlech.

Nejčastější využití rtuti spoívá ve výrobě slitin s jinými kovy, které odborně nazýváme amalgámy (IRZ, 2005). Dentální amalgámy se dodnes používají jako zubní

výpln po odstranění kazu. Sodíkový amalgám se využívá k výrobě hydroxidu sodného. Dále je rtuť využívána jako náplň teploměrů a tlakoměrů. Dále se využívá při výrobě výbojek, polohových rtuťových spínačů. Tento chemický prvek se uplatňuje i při výrobě zlata, chlůru a baterií.

Zdroje znečištění

Do životního prostředí se rtuť dostává převážně lidskou činností. Mezi nejvýznamnější antropogenní zdroje patří:

- spalování odpadu a fosilních paliv,
- těžba a zpracování rud s obsahem rtuti,
- používání hnojiv a různých fungicidů s obsahem rtuti.

Velké množství rtuti se do ovzduší uvolňuje při kremaci lidí. Podle Šuta (2008) jenom obyvatelé EU nosí ve svých zubech přes 1100 tun rtuti a stávají se tak vlastně nebezpečnou „toxickou skládkou“. Dalším zdrojem nebezpečí je požívání rtuti při těžbě a zpracování zlata například v Mongolsku, Jižní Americe, Africe.

Dopady na životní prostředí a zdraví člověka

Rtuť se v přírodě nachází nejčastěji ve formě kovové rtuti nebo anorganických sloučenin. Tento tekutý kov představuje pro životní prostředí vážné riziko. Do organismu se rtuť dostává potravou, dýchacím ústrojím, ale může pronikat i přes pokožku. Tento prvek patří stejně jako kadmium mezi kumulativní jedy. Dle Pitte (1999) má rtuť jeden z nejvyšších akumulčních koeficientů. Vylučování z organismu probíhá velmi pomalu a obtížně.

Do lidského těla se rtuť dostává vdechováním par rtuti, ale nejčastěji potravou. Z potravin jsou to především vnitřnosti (např. játra, ledviny), ve kterých se tento jed kumuluje. Určité riziko mohou představovat také zemědělské produkty, které byly pěstovány v kontaminované půdě, či byly ošetřovány postřiky s obsahem rtuti. Po jednorázové vysoké dávce může u člověka způsobit akutní otravu. Ta se projevuje bolestmi břicha, průjmem a zvracením. Chronická otrava se může projevovat poruchou sluchu nebo svalovou slabostí. Organické sloučeniny rtuti mohou způsobit trvalé poškození centrální nervové soustavy.

2 Experimentální část

Tato část bakalářské práce je zaměřena na vlastní popis laboratorních experimentů a jejich výsledků. V následujících kapitolách a podkapitolách jsou popsány jednotlivé fáze experimentu včetně konečného vyhodnocení výsledků.

2.1 Průběh výzkumu

- Laboratorní práce byly prováděny v laboratoři Výzkumného centra ARTEC na Technické univerzitě v Liberci. Chemické analýzy byly prováděny metodou ICP-EOS v laboratořích v Liberci a Praze.
- Provedené pokusy ovlivňovaly iontovým výměnné vlastnosti lignitu, který byl získán od konzultantky této práce Ing. Jany Kolesárové (VÚAnCH). Cílem výzkumu bylo odzkoušet účinnost lignitu jako adsorbentu k dekontaminaci různých vodných roztoků.
- Pro pokusy bylo zvoleno prtokové uspořádání, tj. zachycování kovů v kolonách (proces dynamické adsorpce). K realizaci tohoto experimentu byla navržena vhodná měřicí aparatura.
- Celková bilance provedených experimentů je následující: Doba průběhu činila 55 dnů a 10 hodin a celkový objem vody, který v průběhu kolonami protekl, byl 76 litrů. Během realizace pokusů bylo celkem odebráno 109 vzorků.

Reakční podmínky, za kterých byly pokusy prováděny:

- Použitý adsorbent byla frakce lignitu o velikosti zrn 1,0 – 2,5 mm.
- Konstantní velikost objemového prtoku je nastavena pomocí peristaltického čerpadla na 0,5 ml/min, kromě prvního pokusu, kde prtok byl stanoven na 0,2 ml.min⁻¹ (kolona A).
- Frekvence odběru vzorků byla 1 den, objem každého vzorku cca 30 ml a doba odběru vzorku cca 65 min.
- Doba provádění pokusů byla stanovena do dosažení vstupní koncentrace roztoku na výstupu z kolony.
- Hmotnost adsorbentu v kolonách cca 20 g, výška náplně byla cca 20 cm (přesné údaje obsahuje Tab. 8).
- Všechny pokusy probíhaly za laboratorní teploty (22 °C).

2.2 Příprava zásobních roztoků

Zásobní roztoky byly připraveny z těchto chemikálií:

dusičnan olovnatý – $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

dusičnan měďnatý – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

destilovaná voda

Při práci byly používány tyto nástroje a pomůcky:

Odběrné nádoby, digitální váha, zkumavka, kádinka, odměrná banka o objemu 1 l, skleněná tyčinka na míchání, nálevka, skleněná láhev o objemu 1 l.

Metodika

Jako polutanty byly použity v laboratorních podmínkách dusičnané soli. Pro přípravu 1 l zásobního roztoku byly vypočítány navážky dusičnanů (viz. Tab.6) tak, aby koncentrace kovových iontů v roztoku odpovídala hodnotě $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. Jednotlivé navážky dusičnanů viz. Tab. 6 byly vypočítány podle námi zvolené koncentrace zásobních roztoků – $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ o celkovém objemu 1 l.

Tab. 6 Navážky dusičnanů

Chemikálie	Hmotnost [g]
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	33,152
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	6,354

Spočítané množství dusičnanů bylo naváženo laboratorními váhami. Následně bylo navážené množství dusičnanů rozpuštěno v menší kádince s destilovanou vodou. Pro usnadnění rozpuštění soli byla použita skleněná tyčinka na míchání roztoku. Solný roztok o koncentraci $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ byl převeden do skleněné láhve a objem byl doplněn destilovanou vodou na požadovaný objem 1000 ml.

2.3 Sestavování měřicí aparatury

Pro experimenty byla třeba nejprve opatřit skleněný válec, který by posloužil jako kolona. Pro tyto účely posloužily skleněné trubice. Ty se podařilo získat na katedře chemie. Skleněné trubice byly cca 2 m dlouhé s vnitřním průměrem 14 mm. Průměr byl

změněn za pomoci posuvného měřidla. Pro pokusy byly skleněné trubice rozezány a následně upraveny nad kahanem.

2.3.1 Plnění kolony

Pro přípravu plnění kolony byly použity tyto chemikálie:

destilovaná voda

lignit (frakce 1,0 – 2,5 mm)

Pro práci byly používány tyto nástroje a pomůcky:

Odborné nádoby, skleněné kádinky, skleněná tyinka na míchání, stojan a držák na byretu, parafilm, gumové zátky, silikonové hadičky, kovová svorka, laboratorní váhy a skleněný válec (kolona), nůž, kovová lžička, vrtačka, plastová výztuž, nová ucpávka.

Metodika

Gumové zátky byly nožem upraveny do potřebné velikosti dle rozměrů kolony. Za pomoci vrtačky byly následovně vyvrtány otvory pro vstupní a výstupní hadičky. Na takto upravené gumové zátky byla navinuta tenká vrstva parafilmu, která zajistila důkladné utěsnění. Aby se zamezilo vniknutí malých částí lignitu, byla do kolony nejprve vložena nová ucpávka podepřená plastovou výztuhou.

Potřebné množství lignitu pro naplnění kolony o zrnitosti 1,0 – 2,5 mm bylo naváženo na digitální váze. Do skleněné kádinky, která obsahovala navážku lignitu byla přidána destilovaná voda. Za pomoci skleněné tyinky byla tato směs promíchána. Kolona byla pomocí stojanu a držáku na byretu upevněna do vertikální polohy tak, aby bylo možné nalít směs destilované vody s lignitem. Silikonová hadička na výstupu kolony byla přiškrtnuta kovovou svorkou a lignit byl pomocí malé kovové lžičky postupně dávkován do kolony. Během plnění kolony byl lignit v koloně uchovávaný skleněnou tyinkou. Množství destilované vody bylo regulováno povolováním svorky na výstupu z kolony. Po naplnění kolony lignitem byla kolona utěsněna stejným způsobem jako spodní část. Pro důkladné utěsnění byly konce kolony omotány parafilmem. Zbytek směsi lignitu s destilovanou vodou byl vysušen v sušičce a ponechán několik dní v laboratorní teplotě. Poté byl lignit zvážen na digitální váze. Tím bylo získáno přesné množství lignitu (viz. Tab. 8), které postačilo k naplnění kolony.

2.3.2 M ící aparatura

Pro sestavení m ící aparatury byly použity tyto chemikálie :

pracovní roztoky $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

destilovaná voda

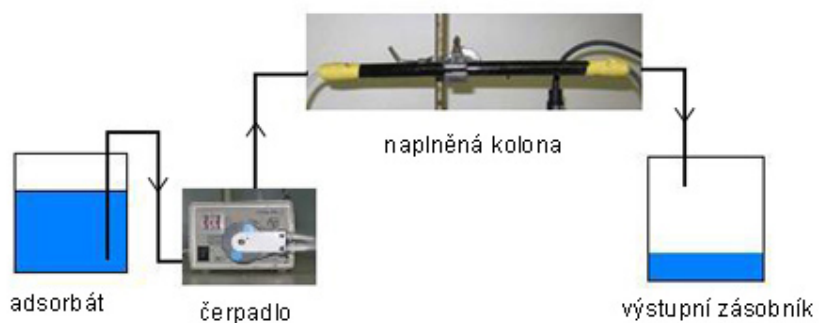
P í sestavování byly použity tyto nástroje a pom ůcky:

Stojan a držáky na byretu, plastové kanystry o objemu 10 l, peristaltické ěrpadlo, parafilm, sklen ěná pipeta o objemu 50 a 100 ml, odm ěrný válec.

Metodika:

P ed samotným sestavováním m ící aparatury byly nejprve p ípraveny pracovní roztoky solí o požadované koncentraci viz. Tab. 8. T ě bylo dosaženo na ed ěním (stokrát) zásobních roztok ů destilovanou vodou s použitím odm ěrného válce a 100 ml sklen ěné pipety. Tyto vstupní roztoky byly p ípravovány v plastových kanystrech o objemu 10 l.

Napl ěná kolona byla za pom ůci držáku horizontáln ě upevn ěna ke stojanu. Na vstup kolony byl ze vstupního zásobníku p ívád ěn um ěle p íravený roztok soli pom ůcí peristaltického ěrpadla. Roztok poté procházel vrstvou adsorbentu. Dále byl výstup z kolony vyveden do druhého zásobníku - výstupního. Blokové sch ěma uspo řádání kolonového experimentu je uvedeno na Obr. 5.



Obr. 5 Blokové sch ěma kolonového experimentu

2.4 Kolonové experimenty

Před zahájením samotného experimentu byla na vstup kolony přivedena destilovaná voda. Touto byla celá měřicí aparatura promývána po dobu jednoho dne. Poté byl na vstup přiveden konkrétní pracovní roztok. Nejprve byly použity uměle vytvořené roztoky solí, které obsahovaly pouze jediný kov (Pb nebo Cu). Cílem těchto pokusů bylo určit schopnost lignitu vázat kationty jednotlivých kovů pro případ, že nebyl proces adsorpce ovlivován dalším kovem. V praxi se z čídky vyskytují roztoky obsahující pouze jeden kov. Další experiment měl prokázat, jak se budou kovy navzájem ovlivňovat v průběhu zachycování. Za tímto účelem byl vytvořen smíšený roztok olova (Pb) a mědi (Cu) o celkové koncentraci 1 mmol.l^{-1} . V poslední části experimentu měly být zjištěny schopnosti použitého adsorbentu odstraňovat kovy obsažené v reálném vzorku. Pro tento experiment byla použita kontaminovaná podzemní voda z vrtu VP26 ze Stráže pod Ralskem. Jedná se o lokalitu znečištěnou chemickou látkou uranu. Podzemní voda byla již na první pohled velice znečištěná. Její žlutá barva byla důsledkem nadměrného obsahu kovů rozpustných ve vodě. Vzhledem k vysokým koncentracím různých kovů byl tento vzorek destilované vody naředěn destilovanou vodou v poměru 1:9. Koncentrace kovů naředěného vzorku VP26 je v Tab. 7. Při odběru každého vzorku byl zaznamenán i čas a změna hodnota pH. Každý odebraný vzorek byl naředěn destilovanou vodou v poměru 1:9 a okyselen 1 ml kyseliny dusičné HNO_3 . Poté byly vzorky odeslány k chemické analýze.

Tab. 7 Složení vzorku VP26_10 .

Prvek	Koncentrace [mg/l]
Al	233
Cr	0,6
Co	0,46
Mn	0,87
Cu	0,12
Ni	0,12
Pb	0,72
U	2,3
V	0,69
Zn	4
Fe	76,4
pH	2,72

Tab. 8 Parametry jednotlivých kolon

Oznaení kolony	Adsorbát	hmotnost adsorbentu [g]	c_0 [mmol.l ⁻¹]	v[m/hod]	h[m]
A	Pb	22,21	10,37	0,078	0,21
B	Cu	19,17	0,98	0,195	0,2
C	Pb	19,85	0,99	0,218	0,215
D	Pb+Cu	21,61	1,01	0,199	0,225
E	Vp26_10x	22,99	viz. Tab. 7	0,195	0,2
F	Pb	22,68	0,99	0,195	0,155



Obr. 6 Kolonový experiment

2.5 Výpočet analytického tvaru pro níkové křivky

Pro výpočet analytického tvaru pro níkové křivky byla použita *Bohart-Adamsova rovnice* ve tvaru:

$$t = \frac{N_0}{c_0 \cdot v} \cdot h - \frac{1}{k_a \cdot c_0} \cdot \ln\left(\frac{c_0}{c_t} - 1\right). \quad (12)$$

Kde c_0 je koncentrace adsorbátu na pítoku kolony, c_t označuje koncentraci vase t , N_0 [kg.m⁻³] představuje maximální absorbovatelnou hmotnost adsorbátu, h je výška náplně kolony a k_a je rychlostní konstanta.

Z naměřené série experimentálních dat $\{t_i, c_i\}$ se dají určit konstanty N_0 a k_a . Pro výpočet těchto konstant byla v *Bohart-Adamsova rovnici* zavedena substituce:

$$Y_Z = \frac{1}{c_0 \cdot t} \cdot \ln\left(\frac{c_0}{c_t} - 1\right), \quad (13)$$

$$X_Z = \frac{h}{c_0 \cdot v \cdot t}. \quad (14)$$

Pomocí této substituce přechází Bohart-Adamsova rovnice do rovnice přímky

$$Y_Z = \alpha \cdot X_Z + \beta, \quad (15)$$

kde konstanty α a β nabývají tvaru:

$$\alpha = N_0 \cdot k_a, \quad (16)$$

$$\beta = -k_a. \quad (17)$$

Konstanty α a β byly vypočítány řešením rovnice přímky pro dvojice dat $\{X_Z; Y_Z\}$. Dvojice dat $\{t_i; c_i\}$ byla vypočítána z naměřených experimentálních dat a známých konstant h, c_0 . Výpočet byl proveden v programu EXCEL metodou nejmenších čtverců s použitím aproximace přímku. Ověření správnosti řešení proběhlo pomocí vestavěné funkce - lineární regrese.

Při výpočtu konstant α a β byly použity vztahy:

$$k_a = -\alpha, \quad (18)$$

$$N_0 = \frac{-\alpha}{\beta}. \quad (19)$$

Metoda nejmenších čtverců

Tato matematická metoda slouží ke statistickému zpracování dat. Umožňuje nalézt vhodnou aproximační funkci (např. přímku, parabolu, polynomickou funkci). Metoda nejmenších čtverců hledá takové koeficienty, aby součet čtverců odchylek (reziduí) funkčních hodnot dané funkce od naměřených hodnot byl minimální.

Právě tato metoda bývá často používána při regresní analýze k aproximaci zadaných hodnot. Při aproximaci přímku, neboli lineární regresi, funkce danou rovnicí $y = a \cdot x + b$, lze konstanty této rovnice vypočítat ze vztahů:

$$a = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}, \quad (20)$$

$$b = \frac{\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}. \quad (21)$$

2.6 Výsledky a diskuze

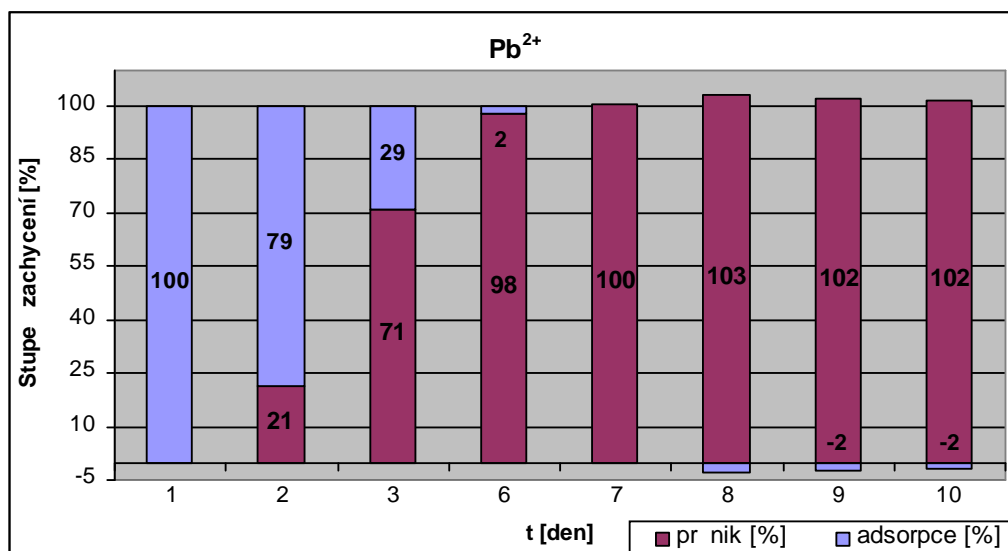
K vyhodnocení výsledků byla použita *Bohart-Adamsova rovnice* pro níkovou křivku. Pro získání analytického tvaru této pro níkovou křivku z naměřených dvojic dat $\{t_i; c_i\}$ byl použit postup popsáný v kapitole 2.5.

2.6.1 Roztoky obsahující jeden kov

Celkem byly provedeny tyto i kolonové experimenty s vodnými roztoky obsahujícími jeden kov. Nejprve bylo potřeba zjistit, zda námi zvolené parametry kolonového experimentu jsou správné. K tomuto účelu posloužil prvotní pokus s *kolonou A*. Vzhledem k získaným výsledkům, které obsahuje Tab. 9, byla pro další pokusy snížena koncentrace adsorbátu z 10 mmol.l^{-1} na 1 mmol.l^{-1} . Dále byl zvýšen průtok z $0,2 \text{ ml.min}^{-1}$ na hodnotu $0,5 \text{ ml.min}^{-1}$. Naměřené hodnoty *kolony A* viz. Tab. 9 byly přeneseny do Obr. 7. Graf znázorňuje míru průniku a adsorpce olovnatého iontu Pb^{2+} v závislosti na době adsorpčního procesu.

Tab. 9 Naměřené hodnoty – kolona A, adsorbát Pb^{2+}

t [den]	1	2	3	6	7	8	9	10
c [mmo/l]	0,00	2,20	7,34	10,13	10,42	10,69	10,59	10,54



Obr. 7 Míra průniku a adsorpce olova – kolona A

Z naměřných dat u *kolony A* nelze pro rychlý průběh adsorpce stanovit dobu průniku kolony. Doba průniku kovu kolonou (θ ; $c_{\theta} = 0,1 \cdot c_0$) se nachází mezi prvním a druhým dnem. Aby bylo možné tuto dobu stanovit přesněji, byl u všech dále provedených pokusů přesně zaznamenáván čas odběru každého vzorku.

Po provedení tohoto pokusu byly součástí započaté pokusy s adsorbáty mědi - Cu (*kolona B*) a olova - Pb (*kolona C*). Přehled naměřných hodnot koncentrací v odtoku těchto kolon je soustředěn do Tab. 10. Symbolem *N/A* v této tabulce jsou označeny znehodnocené vzorky v průběhu odběrávání. Vyhodnocením výsledných experimentálních dat pro adsorbáty Pb a Cu byly získány analytické tvary průnikových křivek při konstantním povrchovém hydraulickém zatížení $v = 0,2 \text{ m.hod}^{-1}$ a při zvolené vstupní látkové koncentraci $c_0 = 1 \text{ mmol.l}^{-1}$.

Tab. 10 Naměřné hodnoty v odtoku – kolona B a kolona C

Vzorek	Doba adsorpce		Kolona B		Kolona C	
			C_{Cu}		C_{Pb}	
	[hod]	[den]	[mg.l ⁻¹]	[mmol.l ⁻¹]	[mg.l ⁻¹]	[mmol.l ⁻¹]
1	6,50	1	0,24	0,004	0,00	0,000
2	31,36	2	0,24	0,004	0,39	0,002
3	55,57	3	0,24	0,004	0,00	0,000
4	77,20	4	0,26	0,004	0,36	0,002
5	101,16	5	0,93	0,015	0,00	0,000
6	121,36	6	6,97	0,110	2,03	0,010
7	148,92	7	12,53	0,198	19,78	0,095
8	174,04	8	17,73	0,279	68,11	0,329
9	198,10	9	22,16	0,349	109,20	0,527
10	225,35	10	28,35	0,447	127,82	0,617
11	243,01	11	31,79	0,501	N/A	N/A
12	269,89	12	32,49	0,512	155,20	0,749
13	290,81	13	41,38	0,652	148,19	0,715
14	316,61	14	47,16	0,743	162,11	0,782
15	338,66	15	49,97	0,788	168,53	0,813
16	421,98	18	56,47	0,890	178,54	0,862
17	442,53	19	56,97	0,898	179,28	0,865
18	458,19	20	57,76	0,910	175,81	0,848
19	483,25	21	N/A	N/A	182,69	0,882
20	510,75	22	42,89	0,676	172,03	0,830
21	535,50	23	54,85	0,864	210,00	1,014
22	559,75	24	48,73	0,768	157,95	0,762
23	581,08	25	42,52	0,670	181,00	0,874
24	606,53	26	45,61	0,719	147,57	0,712
25	628,16	27	53,99	0,851	163,42	0,789
26	657,72	28	51,93	0,818	187,34	0,904
27	676,7	29	58,23	0,918	192,33	0,928
28	735,23	31	55,77	0,879	174,02	0,840
29	750,84	32	56,16	0,885	190,51	0,919

Z grafického znázornění pro nikových kivek Obr. 8 a Obr. 9 je patrné kolísání hodnoty výstupní koncentrace, především v druhé polovině pokusu. Dá se předpokládat, že při použití v praxi by se adsorbát vždy vymyl před dosažením prahové koncentrace. Pro všechny naše experimenty byla prahová koncentrace stanovena na 10 %-ní hodnotu koncentrace vstupních roztoků. Vyhodnocení experimentálních dat pro pokusy s kolonou B a kolonou C bylo provedeno dvojím způsobem:

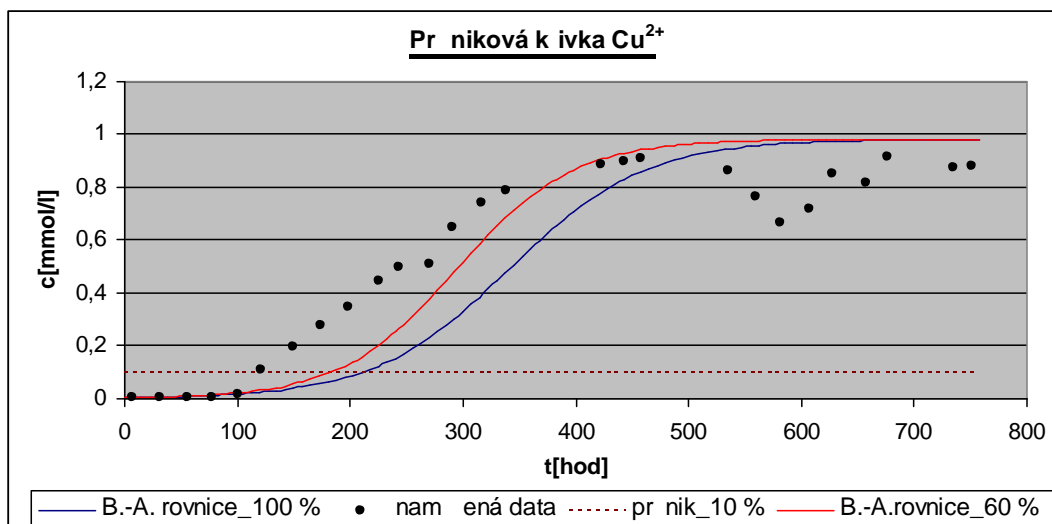
- Pro výpočet konstant Bohart-Adamsovy rovnice byla použita všechna naměřená data i přes jejich značné kolísání hodnot koncentrace v odtoku z kolony v druhé části pokusu.
- Pro výpočet konstant Bohart-Adamsovy rovnice byla použita pouze taková data, u kterých koncentrace v odtoku z kolony nedosáhla 60 % vstupní koncentrace.

Tab. 11 Hodnoty pro B. – A. rovnice ze 100 % naměřených dat - kolona B, C

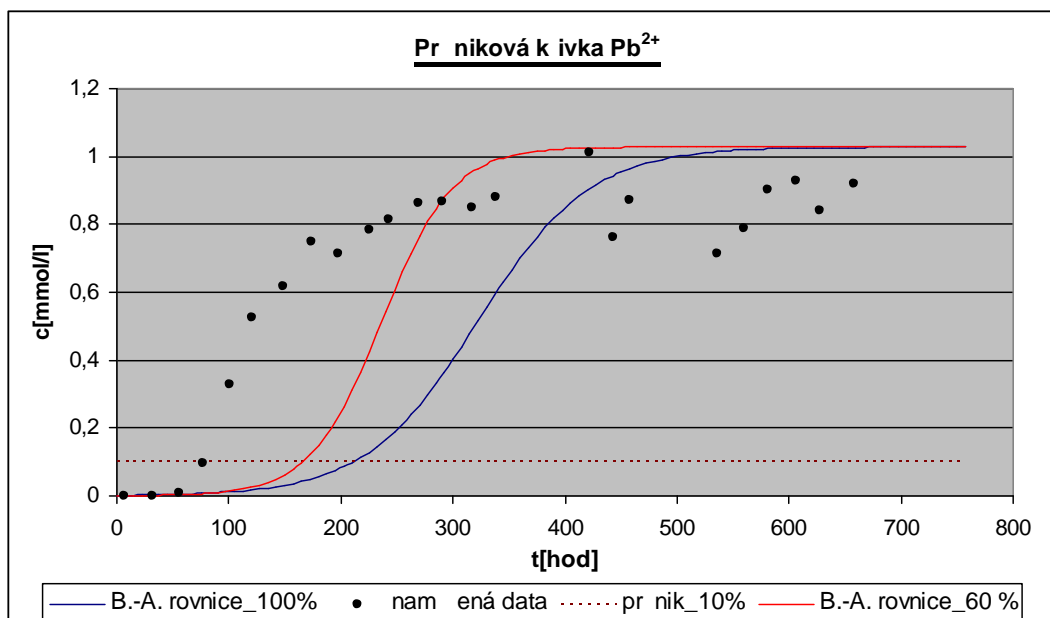
Adsorbát	c_0 [kg.m ⁻³]	h [m]	v [m.hod ⁻¹]	$\vartheta_{10\%}$ [hod]	$No_{100\%}$ [kg.m ⁻³]	$Ka_{100\%}$ [kg ⁻¹ .m ³ .hod ⁻¹]	$R^2_{100\%}$
Cu	0,0624	0,200	0,195	210	20,7635	0,2669	0,9979
Pb	0,213	0,215	0,2183	213	69,6982	0,0941	0,9679

Tab. 12 Hodnoty pro B. – A. rovnice z 60 % naměřených dat

Adsorbát	$\vartheta_{10\%}$ [hod]	$No_{60\%}$ [kg.m ⁻³]	$Ka_{60\%}$ [kg ⁻¹ .m ³ .hod ⁻¹]	$R^2_{60\%}$
Cu	181	17,9295	0,3106	0,9982
Pb	167	51,6982	0,0941	0,984



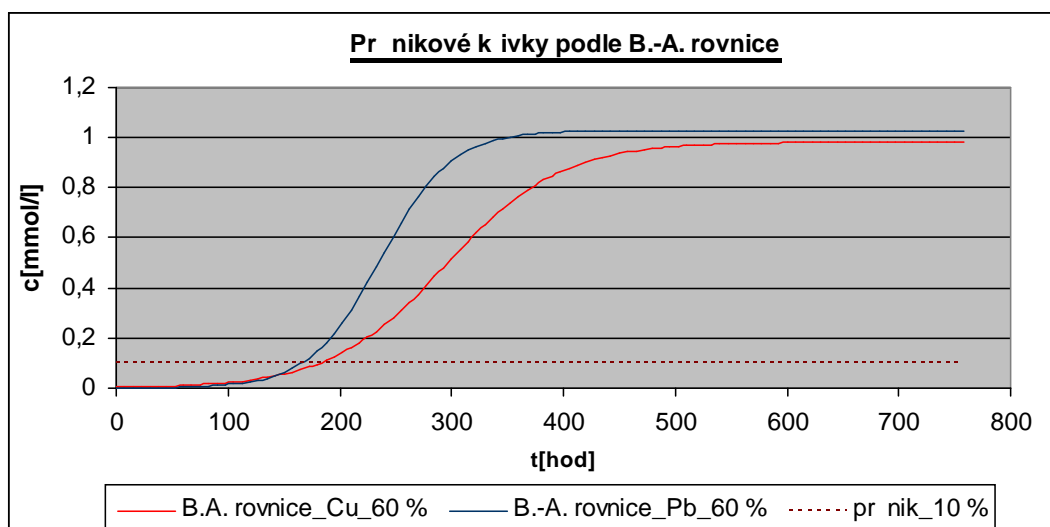
Obr. 8 Bohart-Adamsova pr níková k ivka – kolona B, adsorbát Cu



Obr. 9 Bohart–Adamsova pr níková k ívka – kolona C, adsorbát Pb

Z grafického zobrazení dvojího způsobu aproximace naměřených experimentálních dat a z hodnot koeficientu determinace uvedených v tabulkách Tab. 11 a Tab. 12, lze vyvozovat, že bylo dosaženo lepší aproximace při výpočtu z dat u kterých koncentrace nedosáhla 60 % c_0 .

Grafické porovnání průběhu adsorpce pomocí B.-A. rovnic pro měď a olovo je provedeno na následujícím Obr. 10.



Obr. 10 Průběh adsorpce pro Cu a Pb

Z předšlého grafického zobrazení pro nikových kivek pro jednotlivé kovy je zřejmé, že menší adsorpční kapacity a doby pro niku bylo dosaženo pro ionty olovnaté Pb^{2+} než pro ionty měnaté Cu^{2+} . Všechny vypočtené B.–A. pro nikové kiveky poměrně dobře aproximují experimentální data. Tato data jsou z oboru koncentrací od 0 % do 60 % z c_0 a dosažené hodnoty koeficientu determinace R^2 se pohybují v intervalu od 0,984 do 0,9982.

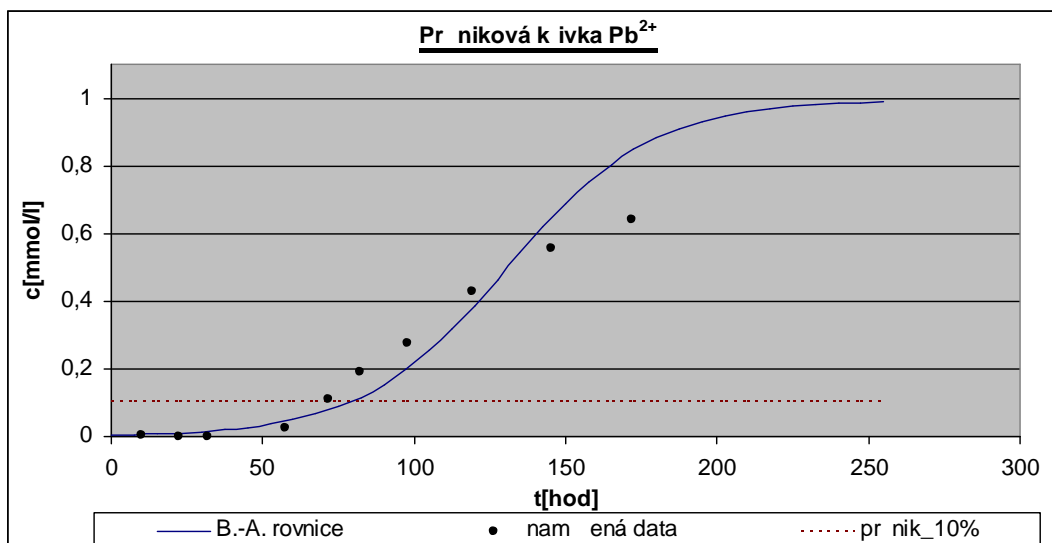
U dalšího pokusu s kolonou F byla zkrácena délka adsorpční vrstvy na 15,5 cm. Hodnota povrchového hydraulického zatížení byla stejná jako u předchozích pokusů. Jako adsorbent byl zvolen solný roztok s olovem (Pb) o koncentraci 1 mmol.l⁻¹. Vzhledem ke zjištěnému kolísání hodnot koncentrace v odtoku kolony u předšlých pokusů a neumožňujícímu dlouhému reakčnímu času potřebnému k vyrovnání koncentrace na vstupu i výstupu, byla zkrácena doba pokusu. Naměřené hodnoty koncentrací jsou soustředěny v následující Tab. 13.

Tab. 13 Naměřené hodnoty v odtoku kolony F

Vzorek	Doba adsorpce		Kolona F	
	[hod]	[den]	C_{Pb}	
			[mg.l ⁻¹]	[mmol.l ⁻¹]
1	9,86	1	1	0,005
2	22,51	1	0	0,000
3	31,70	2	0	0,000
4	57,30	3	5,4	0,026
5	71,61	3	22,7	0,110
6	82,13	4	39,5	0,191
7	97,95	5	57,3	0,277
8	119,03	5	88,7	0,428
9	145,28	7	115	0,555
10	171,70	8	133	0,642

Tab. 14 Hodnoty pro B. – A. rovnice – kolona F

Adsorbát	C_0 [kg.m ⁻³]	h [m]	v [m.hod ⁻¹]	$S_{10\%}$ [hod]	$NO_{100\%}$ [kg.m ⁻³]	$Ka_{100\%}$ [kg ⁻¹ .m ³ .hod ⁻¹]	$R^2_{100\%}$
Pb	0,206	0,155	0,1949	78	33,8505	0,2034	0,9271



Obr. 11 Bohart–Adamsova pr níková k ívka – kolona F, adsorbát Pb

Délka *kolony F* dosahovala pouze 72 % délky náplně *kolony C*, ale doba potřebná k dosažení pr níkové koncentrace se zmenšila přibližně dvakrát. Z grafického zobrazení pr níkové k ívky je patrná dobrá shoda vypočtených hodnot s daty experimentálními. Důležitou vlastností adsorbentu při dekontaminaci kovů z vody je jeho pevnost vazby s kovy. Z tohoto důvodu proběhla u *kolony F* zkouška vyplavování již zachycených kovů. Nasycený lignit v koloně byl promýván destilovanou vodou a na výstupu z kolony byly zjištěny výsledné koncentrace. Ty byly téměř nulové. Můžeme tedy konstatovat, že k vyplavování zachyceného kovu nedocházelo.

2.6.2 Roztoky obsahující dva kovy

Pro tento pokus byl jako adsorbát vytvořen směsný roztok mědi (Cu) a olova (Pb). Molární poměr kovů v roztoku byl 1:1, celková koncentrace roztoku byla 1 mmol.l⁻¹. Následující Tab. 15 obsahuje naměřené hodnoty koncentrací na výstupu z *kolony D*. K vyhodnocení tohoto pokusu byly opět použity B.–A. rovnice. Grafické znázornění pr níkových k ívek obsahuje Obr. 12.

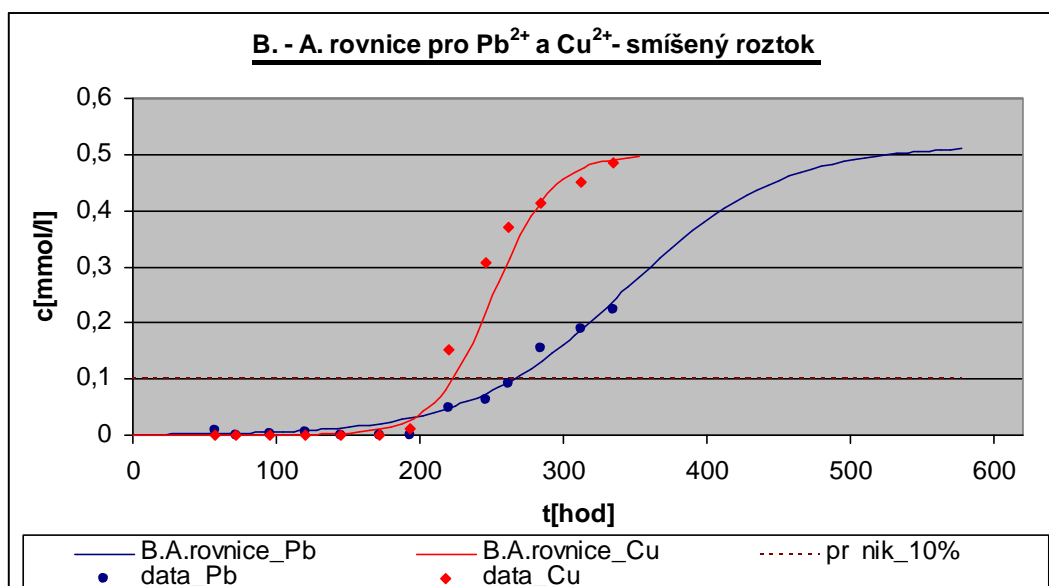
Tab. 15 Naměřené hodnoty pro směrné vzorky Cu a Pb – kolona D

Vzorek	Doba adsorpce		Kolona D			
			C _{Cu}		C _{Pb}	
	[hod]	[den]	[mg.l ⁻¹]	[mmol.l ⁻¹]	[mg.l ⁻¹]	[mmol.l ⁻¹]
1	57,45	3	0,00	0,0000	2,00	0,0097
2	71,57	3	0,00	0,0000	0,00	0,0000
3	95,50	4	0,00	0,0000	0,70	0,0034
4	120,07	5	0,00	0,0000	1,00	0,0048
5	145,15	6	0,00	0,0000	0,00	0,0000
6	171,50	8	0,00	0,0000	0,00	0,0000
7	193,42	9	0,80	0,0126	0,00	0,0000
8	219,67	10	9,60	0,1511	10,40	0,0502
9	246,09	11	19,60	0,3084	13,20	0,0637
10	262,21	11	23,60	0,3714	19,30	0,0931
11	284,54	12	26,30	0,4139	32,20	0,1554
12	312,09	14	28,70	0,4516	39,00	0,1882
13	334,24	14	30,80	0,4847	46,30	0,2235

Tab. 16 Hodnoty pro B.–A. rovnice, směrné vzorky – kolona D

Adsorbát	c ₀ [kg . m ⁻³]	h [m]	v [m . hod ⁻¹]	q _{10%} [hod]	No _{100 %} [kg. m ⁻³]	Ka _{100 %} [kg ⁻¹ . m ³ . hod ⁻¹]	R ² _{100%}
Cu	0,0317	0,225	0,1989	225	7,0406	1,5395	0,9147
Pb	0,1070	0,225	0,1989	270	32,4266	0,1730	0,9802

Z Tab. 15, Tab. 16 a Obr. 12 je patrná menší adsorpční kapacita pro měď než pro olovo. Na konci pokusu dosahovala koncentrace Cu na výstupu z kolony 97 % po úměrné hodnoty koncentrace (dále c₀), kdežto koncentrace Pb dosáhla pouze 46 % c₀.



Obr. 12 Bohart–Adamsova pr níková křivka – kolona D, směrný roztok (Cu, Pb)

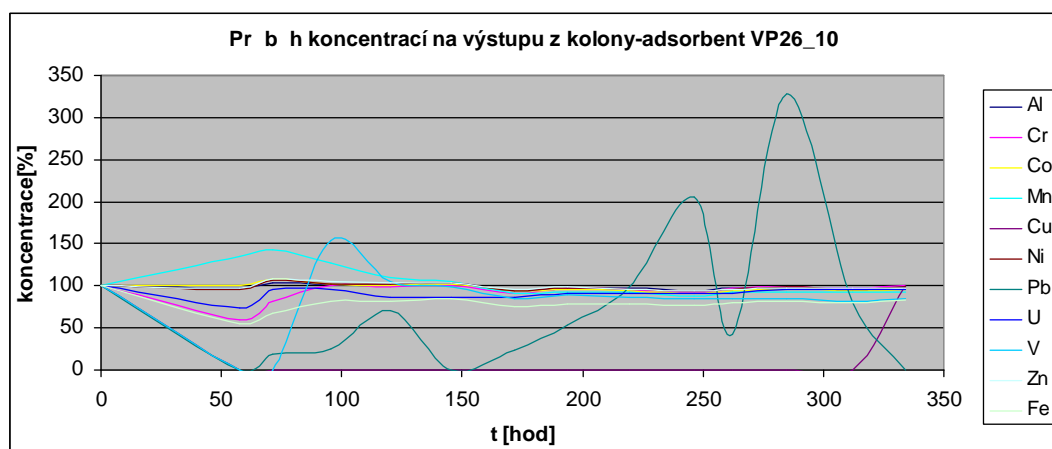
U tohoto pokusu bylo dosaženo velmi dobré aproximace naměřených dat B.-A. k ivkou, viz. Obr. 12.

2.6.3 Reáln zne išt ný roztok

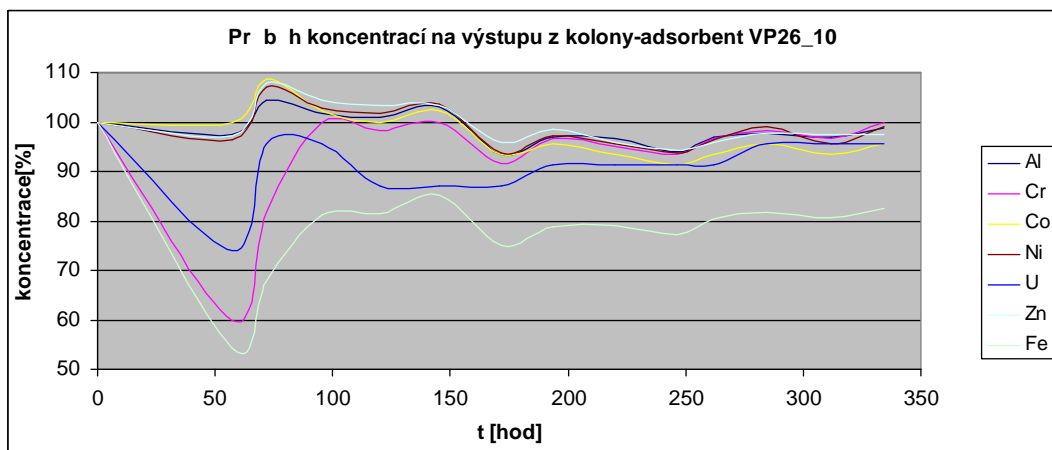
Zám rem tohoto pokusu bylo ov it ú innost použitého adsorbentu p i dekontaminaci reáln zne išt ného vzorku. Pr b h sorpce v etn po áte ních hodnot m ených kov obsahuje Tab. 17. I p esto, že byl vzorek VP26 desetkrát na ed n destilovanou vodou, obsahoval zna né množství hliníku (Al), železa (Fe), zinku (Zn) a uranu (U). K vyhodnocení tohoto pokusu byly sestaveny k ivky viz. Obr. 13 a Obr. 14.

Tab. 17 Nam ěné hodnoty pro reáln kontaminovaný vzorek VP26_10 . – kolona E

Doba adsorpce [hod]	Koncentrace kov [mg .l ⁻¹]										
	Al	Cr	Co	Mn	Cu	Ni	Pb	U	V	Zn	Fe
0	233	0,6	0,46	0,87	0,012	1,12	0,72	2,3	0,69	4	76,4
57,45	227	0,36	0,46	1,17	0	1,08	0	1,7	0	3,89	41,4
71,57	243	0,49	0,5	1,24	0	1,2	0,14	2,2	0	4,31	51,8
95,5	237	0,6	0,47	1,1	0	1,15	0,18	2,2	1,06	4,18	62
120,07	235	0,59	0,46	0,95	0	1,14	0,51	2	0,73	4,13	62,2
145,15	240	0,6	0,47	0,91	0	1,16	N/A	2	0,68	4,13	65
171,5	218	0,55	0,43	0,79	0	1,05	0,17	2	0,59	3,83	57,3
193,42	226	0,58	0,44	0,81	0	1,09	0,38	2,1	0,62	3,94	60,2
219,67	225	0,57	0,43	0,8	0	1,07	0,71	2,1	0,6	3,84	60,5
246,09	219	0,56	0,42	0,77	0	1,05	1,48	2,1	0,58	3,77	59
262,21	226	0,58	0,43	0,8	0	1,08	0,3	2,1	0,58	3,84	61,5
284,54	228	0,59	0,44	0,8	0	1,11	2,36	2,2	0,58	3,91	62,4
312,09	226	0,58	0,43	0,8	0	1,07	0,58	2,2	0,56	3,9	61,7
334,24	230	0,6	0,44	0,81	0,012	1,11	N/A	2,2	0,58	3,9	63,1

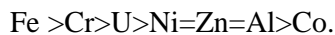


Obr. 13 Grafické znázorn ění pr b hu pokusu s reáln kontaminovaným vzorkem – všechny m ěné kovy



Obr. 14 Grafické znázornění průběhu pokusu s reálně kontaminovaným vzorkem – vybrané kovy

Z Obr. 13 byly vzaty průběhy s podobným rozptylem hodnot koncentrací a byl vytvořen Obr. 14. Díky tomu došlo ke zjemnění stupnice koncentrace v tomto grafu. Z obou grafických vyhodnocení koncentrací (Obr. 13 a Obr. 14.) na výstupu z kolony je patrný pokles zpočátku koncentrace všech měřených kovů, kromě manganu (Mn), až do 55. hodiny pokusu. Od této doby začala koncentrace všech kovů stoupat. Nárůst koncentrace je způsoben přesycením adsorbentu, jehož kapacita při takto nízké hodnotě pH (2,72) je nižší než v neutrálním prostředí. Po pozdějším snížení koncentrací jednotlivých kovů na výstupu kolony vystoupaly po přesycení adsorbentu koncentrace kovů nad jejich hodnotu v pracovním roztoku, který byl přiváděn na vstup kolony. Tento fakt lze vysvětlit uvolněním již zachycených iontů kovů z adsorbentu. Poté se koncentrace kovů ustálily na hodnotě nepatrně nižší než byla jejich koncentrace v pracovním roztoku. U iontu olova došlo v průběhu pokusu dokonce k třikrát většímu nárůstu koncentrace Pb oproti její počáteční hodnotě. Z uvedených důležitých výsledků můžeme vytvořit jednoduchou posloupnost kovů dle schopnosti lignitu adsorbovat jednotlivé kovy do 55. hodiny pokusu:



Z důvodu pozdního odběru prvního vzorku se nepodařilo přesně zachytit průběh adsorpce. Pro získání přesnějších dat je nutné snížit průtok nebo zmenšit dobu mezi jednotlivými odběry, především v první fázi pokusu.

2.6.4 Měnění pH

V průběhu kolonových experimentů byla měřena hodnota pH. Záměrem tohoto měření bylo stanovit vliv použitého adsorbentu - lignitu na konečnou hodnotu pH vzorku odebraném na výstupu z kolony. Tab. 18 obsahuje počáteční a koncové hodnoty pH. Grafické znázornění průběhu pH na ose obsahuje Příloha 2. K ustálení hodnoty pH došlo v druhé polovině experimentu. pH se ustálilo na hodnotě 4. U pokusu s reálně kontaminovaným vzorkem došlo k ustálení hodnoty pH již v první třetině průběhu experimentu. Lze tedy usuzovat, že lignit neovlivňuje hodnotu pH extrémně kyselých vzorků, které navíc obsahují velké množství rozpuštěných látek.

Tab. 18 Změna pH dekontaminovaných roztoků

Kolona	Adsorbent	pH _{poč.}	pH _{kon.}
B	Cu	4,11	4,02
C	Pb	4,84	4,05
D	Cu+Pb	5,05	4,16
E	VP26_10	2,72	2,70

Závěr

V České republice je problematika kontaminovaných vod aktuální. Jako příklad můžeme uvést následky těžby uranu v letech 1974 - 1996 v lokalitě Stráž pod Ralskem. V našem výzkumu byl použit i vzorek kontaminované podzemní vody z této lokality. Z důlů výzkumu, během kterého byl použit právě tento vzorek, byly zjištěny následující skutečnosti:

- Do 55. hodiny pokusu byl na výstupu z kolony zaznamenán patrný pokles koncentrací u všech sledovaných kovů, kromě manganu (Mn). Pak měla koncentrace již vzrůstající tendenci. Tento nárůst byl způsoben přesycením adsorbentu, jehož kapacita při takto nízké hodnotě pH byla nižší než v neutrálním prostředí.
- U iontu olova došlo dokonce k třikrát většímu nárůstu oproti počáteční hodnotě koncentrace v pracovním roztoku.
- Z analýzy vzorku byla vytvořena výsledná posloupnost kovů, která zachycuje schopnosti lignitu adsorbovat jednotlivé kovy do 55. hodiny pokusu:
$$\text{Fe} > \text{Cr} > \text{U} > \text{Ni} = \text{Zn} = \text{Al} > \text{Co}.$$

Zjednodušený systém adsorpce kovů byl studován pomocí kolonových experimentů se vzorky obsahujícími jeden nebo dva kovy, které byly připraveny v laboratorii. U roztoků obsahujících jeden kov (Cu nebo Pb) byly zjištěny následující skutečnosti:

- Lepší aproximace pomocí Bohart–Adamsovy rovnice bylo dosaženo při výpočtu využívajícího experimentálně získaných dat z intervalu koncentrací od 0 do 60-ti % hodnoty počáteční koncentrace. Dosažené hodnoty koeficientu determinace R^2 se pohybují v intervalu od 0,984 do 0,9982, což svědčí o dobré aproximaci experimentálních dat.
- Pro olovnaté ionty (Pb^{2+}) bylo dosaženo menší adsorpční kapacity a doby průniku než pro ionty měďnaté (Cu^{2+}).
- Při zmenšení délky náplně kolony o 28 % bylo dosaženo pro měďnaté koncentrace olovnatých iontů přibližně dvakrát rychleji.
- U roztoku s ionty olova bylo zjištěno, že v neutrálním prostředí nedochází k desorpci a vyplavování již zachycených iontů z kolony.

U roztoků obsahujících dva kovy, měď a olovo, byly zjištěny následující skutečnosti:

- Pro měď byla naměřena menší adsorpční kapacita než pro olovo. Tyto námi dosažené výsledky se shodují například s výzkumnými zprávami Mandronová (2001) a Ježíková a kol. (2001).
- Při ukončení pokusu v době 334,24 hodin dosahovala koncentrace mědi na výstupu z kolony 97-ti % po stejné hodnoty koncentrace, kdežto koncentrace olova dosahovala pouze 46-ti % po stejné koncentraci. Tato skutečnost svědčí o lepší schopnosti lignitu adsorbovat ionty olovnaté než měďnaté.

Výsledky pokusů dokázaly, že je možné využít sorbent na bázi huminových látek pro odstranění těžkých kovů v kontaminovaných vodách. Také bylo ověřeno, že v reálně kontaminovaných kyselých vodách je schopnost lignitu adsorbovat těžké kovy nižší než u neutrálních vodných roztoků.

Vím, že přínos bakalářské práce spoívá ve využití přírodního sorbentu při odstranění těžkých kovů. Tuto metodu čištění vod je možné aplikovat například do čištění odpadních průmyslových vod například v papírenském nebo potravinářském průmyslu. Adsorpční schopnosti huminových látek lze v budoucnu využít v kombinaci s dalšími sorbenty. Touto problematikou se zabývá například Jing-Fu Lio a kol. (2008), který studuje sorpční vlastnosti směsi huminových látek a železných nanočástic.

Během výzkumu adsorpčních procesů byla v rámci této bakalářské práce neustále optimalizována metodika kolonových experimentů. Bylo by zajímavé navázat na tuto práci dalším výzkumem, který by podrobněji studoval vliv hodnoty pH kontaminovaných roztoků na průběh adsorpce v kolonovém uspořádání. Pro další pokusy doporučuji navýšit počet odběrů vzorků před dosažením průnikové koncentrace. Přínosem do budoucna by mohl být další výzkum adsorpčních procesů využívající kombinaci huminových látek a železných nanočástic.

V závěru musím konstatovat, že zkoumaný problém čištění podzemních vod je jen dílčím problémem celé ekologie. Přesto by neměl být opomíjen a měla by mu být věnována pozornost. Je chyba, že se tento problém neřeší globálně, ale že hlavní roli v této problematice hrají politické situace států, mezinárodní vztahy a smlouvy. V této problematice je potřeba rozbořit pomyslné hranice států a jednat v zájmu celé Země.

Seznam použité literatury

BENCKO, V.; CIKRT, M.; LENER, J. *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí*. 2. vyd. 1995. ISBN 80-7169-150-x.

EŽÍKOVÁ, J., kol. Humic acids from coals of the North-Bohemian coal field * II . Metal-binding capacity under static conditions. *React. Funct. Polym.*, 2001, (47), 111-118.

TU EK, F.,; CHUDOBA, J.; KONÍ EK, Z. *Základní procesy a výpočty v technologii vody*. 2. vyd. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1988. část 3, Adsorpce z roztoků, s. 52-105.

JING-FU LIO, kol. Coating FE_3O_4 Magnetic Nanoparticles with Humic Acid for High Efficient Removal of Heavy Metals in Water. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42, 6949-6954.

MADRONOVÁ, L., kol. Humic acids from coal of the North-Bohemia coal field * III . Metal-binding properties of humic acids — measurements in a column arrangement. *React. Funct. Polym.*, 2001, (47), 119-123.

MALÝ, J.; HLAVÍNEK, P. *Čištění průmyslových odpadních vod*. 1. vyd. Brno : NOEL 2000 s.r.o., 1996. Part 12, Adsorpce, p. 129-144. ISBN 80-86020-05-3.

NOVÁK, J., kol. Humic acids from coals of the North-Bohemian coal field I. Preparation and characterisation. *React. Funct. Polym.*, 2001, (47), 101-109.

NOVÁK, J., kol. (eds.). *Využití huminových látek v průmyslu a zemědělství : sborník příspěvků 8. konference Aprochem 2005*. Milovy - Sněžná na Moravě, 24. - 26. 10. 2005. s. 198-205.

PITTER, P. *Hydrochemie*. 3. vyd. Praha : VŠCHT, 1999. 568 p. ISBN 80-7080-340-1.

PITTER, P., kol. *Laboratorní metody v technologii vody*. 2. vyd. SNTL - Nakladatelství technické literatury n. p., 1983. 246 p.

SKOKANOVÁ, M.; DERCOVÁ, K. Humínové kyseliny. Povod a struktúra. *Chem. listy*, 2008, 102, 262-268.

VESELÁ, L., kol. Struktura a vlastnosti půrodních huminových látek typu oxihumolit. *Chem. listy*, 2005, 99, 711-717.

Internetové zdroje:

BARTOVSKÁ, L.; ŠIŠKOVÁ, M. *Co je co v povrchové a koloidní chemii* [online]. 1.0. Praha: VŠCHT Praha, 2005 [cit. 2009-05-05]. Dostupný z www: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/ebook.help.htm>

Data360. *Copper World Production* [online]. , 23.2. 2007 [cit. 2009-05-11]. Dostupný z www: <http://www.data360.org/dataset.aspx?Data_Set_Id=3166>.

ELIOD servis. [online]. 31.7.19996 [cit. 2009-03-06]. Dostupný z www: <www.eliodservis.cz/czech/abclimity.pdf>

HEL, K. *Technicko-ekonomická studie za ízení a technologie pro odstra ování t žkých kov z odpadních vod pomocí speciálních sorbent* [online]. ervenec 2000 [cit. 2009-05-09]. Dostupný z www: <<http://www.sdas.cz/showdoc.do?docid=520>>

IRZ-Integrovaný registr zne iš ování. [online]. 2005 [cit. 2009-05-09]. Dostupný z www: < <http://www.irz.cz/obsah/ohlasovane-latky#seznam> >

OSHA. *Safety and Health Topics: Toxic Metals* [online]. , 1.9. 2004 [cit.2009-05-04]. Dostupný z www: <<http://www.osha.gov/SLTC/metalsheavy/index.html> .>

ŠUTA, M. *Dám i nedám (si) amalgám?*. [online]. , 24.1.2008 [cit. 2009-03-26]. Dostupný z www: <<http://suta.blog.respekt.cz/c/22884/Dam-ci-nedam-si-amalgam.html>>

Seznam příloh

- Příloha .1 Výpočet navážky dusičnanu**
- Příloha .2 Grafické znázornění pH na výstupu kolony**
- Příloha .3 Analýza lignitu**
- Příloha .4 Fotografie z realizovaného experimentu**

P íloha . 1

V ýpo et nav ážky dusi nan pro pracovní roztoky

- požadovaná koncentrace $c = 0,1 \text{ mol/l}$
- objem roztoku 1 l
- molární hmotnost dusi nanu: $M_r(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 331 \text{ g/mol}$;
 $M_r(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 241,6 \text{ g/mol}$
- molární hmotnost kov dle periodické tabulky $M_r(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g/mol}$;
 $M_r(\text{Cu}) = 63,546 \text{ g/mol}$

$$V = \frac{n}{c} \Rightarrow n = V \cdot c$$

$$n = 1 \cdot 0,1 = 0,1 \text{ mol}$$

$$m = n \cdot M_r$$

$$m(\text{Pb}) = 0,1 \cdot 207,2 = 20,72 \text{ g}$$

$$m(\text{Cu}) = 0,1 \cdot 63,546 = 6,3546 \text{ g}$$

$$\text{Pb} \quad 20,72\text{g} \dots\dots\dots 207,2 \text{ g/mol}$$

$$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \quad \underline{m_1 \text{ g} \dots\dots\dots 331,2 \text{ g/mol}}$$

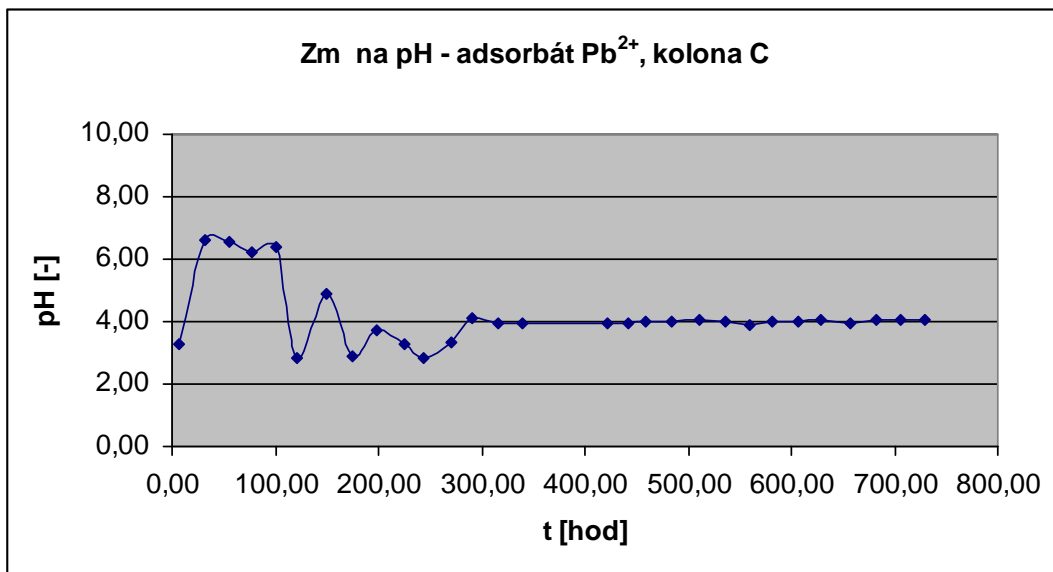
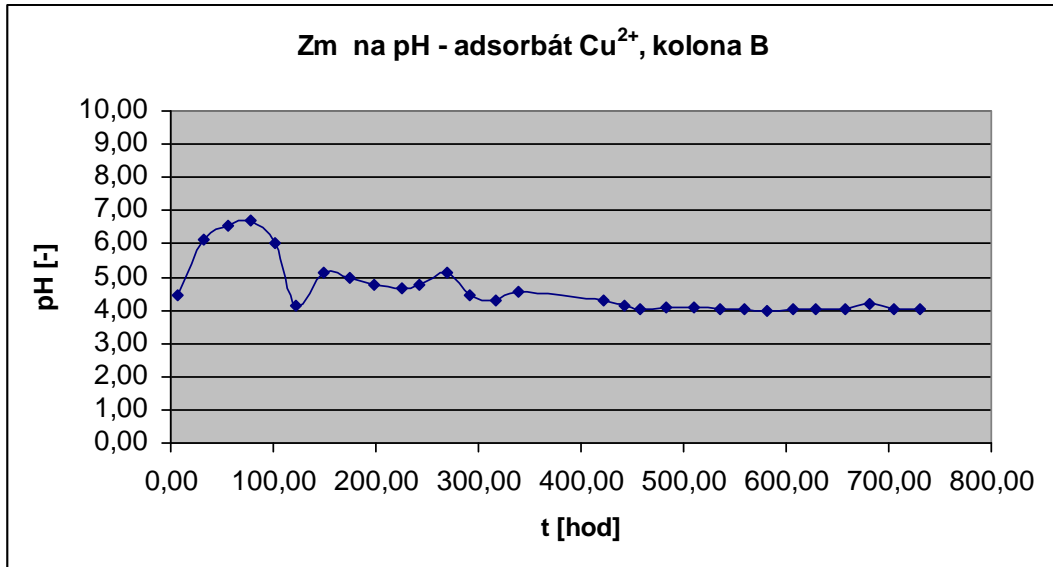
$$m_1 = 20,7 \cdot \frac{331,2}{207,2} = \underline{33,152 \text{ g}}$$

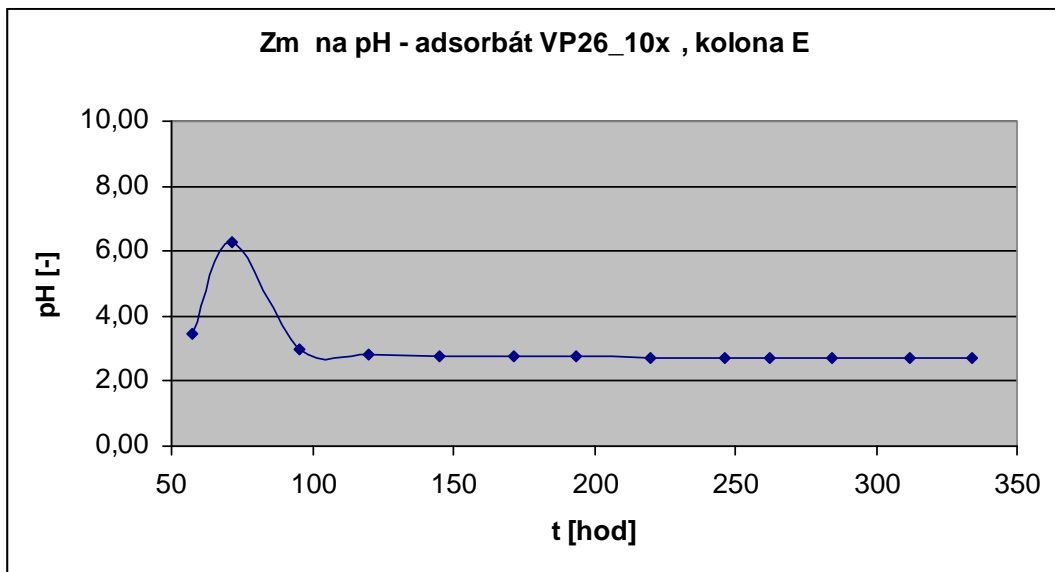
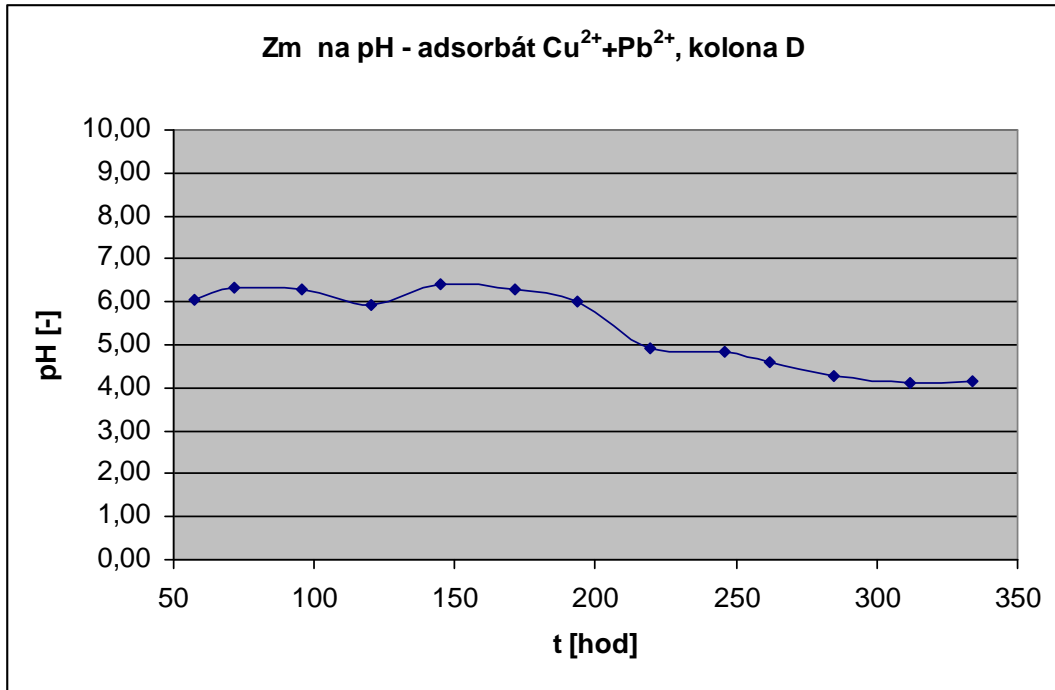
$$\text{Cu} \quad 6,3546 \text{ g} \dots\dots\dots 63,546 \text{ g/mol}$$

$$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \quad \underline{m_2 \text{ g} \dots\dots\dots 241,6 \text{ g/mol}}$$

$$m_2 = 6,3546 \cdot \frac{241,6}{63,546} = \underline{24,159 \text{ g}}$$

Grafické znázorn ní pH na výstupu z kolony





Analýza lignitu

Tabulka základní analýzy lignitu

Vzorek	H ₂ O	popel	HS _{DOP}
	% v sušin		
lignit f 1-2,5	31,83	21,77	78,23
	% ve vzorku		
	31,83	14,84	53,33

HS – huminové látky (humic substances)

voda – stanovena sušením do konstantní hmotnosti při 105 °C

popel – zbytek po spálení a žhání 900 °C

HS_{DOP} = 100 – popel (resp. 100 – popel - voda)

Výsledky rentgenové spektrální analýzy jsou vyjádřeny v procentech a v jednotkách ppm v následujících tabulkách.

Tabulka majoritních prvků – obsah v hm. %

Vzorek	Na	Mg	Al	Si	P	So	K	Ca	Ti	Fe
H7-S	0	0,5	3,2	4,7	0	3,3	0,3	3,7	0,1	2

Tabulka sledovaných prvků v humátech -obsah v ppm

Vzorek	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Hg	Pb
H7-S	62	150	19	50	47	63	50	<1	<1	<1	<1	<10

Tabulka elementárního zbytku – obsah v hm. %

Vzorek	O (obsah kyslíku)	H (obsah humátů)
H7-S	16	66

