



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

SOPRCE SMĚSÍ KOVOVÝCH IONTŮ NA PŘÍRODNÍM LIGNITU

SORPTION OF METAL IONS MIXTURE ON NATURAL LIGNITE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. LEOŠ DOSKOČIL

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. MILOSLAV PEKAŘ, CSc.

BRNO 2009



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0303/2008	Akademický rok: 2008/2009
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	Bc. Leoš Doskočil	
Studijní program:	Spotřební chemie (N2806)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806T002)	
Vedoucí diplomové práce:	doc. Ing. Miloslav Pekař, CSc.	
Konzultanti diplomové práce:	Ing. Pavel Diviš, Ph.D.	

Název diplomové práce:

Soprcce směsí kovových iontů na přírodním lignitu

Zadání diplomové práce:

Rešerše na téma lignit jako sorbent těžkých kovů.

Návrh sorpčních experimentů vybrané směsi těžkých kovů na lignitu včetně analytického zabezpečení.

Provedení a vyhodnocení experimentů.

Zhodnocení sorpčních schopností lignitu, selektivity vůči jednotlivým kovům, srovnání s literárními poznatky.

Termín odevzdání diplomové práce: 22.5.2009

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Leoš Doskočil
Student(ka)

doc. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Vedoucí práce

doc. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.10.2008

doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Na jihomoravském lignitu byla prováděna sorpce čtveřice iontů kovů (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} a Zn^{2+}). Z experimentů byla provedena sorpční kinetika, závislost sorpce na pH, závislost sorpce na počáteční koncentraci, závislost na teplotě, vliv přítomnosti elektrolytů (KNO_3 a NaCl) a desorpce v deionizované vodě. Pro srovnání vlivu počáteční koncentrace na průběh sorpce kovů ze směsi byla provedena i sorpce kovů z roztoků obsahující pouze jeden sorbující se kov. Všechny experimenty byly provedeny vsázkovým způsobem. Doba sorpce byla 24 h, třebaže po dvou hodinách byla již koncentrace iontů blízko rovnováhy. Za optimální pH bylo zvoleno pH 5. Sorpci kovů z jednosložkových roztoků bylo získáno pořadí jejich afinity k lignitu $\text{Pb} \gg \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu}$ a v případě sorpce ze směsi $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$. Maximální adsorpční kapacita z jednosložkových roztoků byla pro Pb 97,82 mg g^{-1} , Cd 60,34 mg g^{-1} , Zn 49,88 mg g^{-1} a Cu 30,28 mg g^{-1} a v případě sorpce ze směsi byla pro Pb 39,03 mg g^{-1} , Cu 25,94 mg g^{-1} , Zn 15,21 mg g^{-1} a Cd 5,18 mg g^{-1} . Experimentální data byla proložena Langmuirovou a Freundlichovou izotermou. Byly vypočítány termodynamické veličiny ΔH° , ΔS° a ΔG° . Desorpčním testem se ukázalo, že desorpční účinnost kovů je 0–3 %. Z elektrolytů vykazoval největší vliv na sorpci NaCl. Na základě získaných výsledků se zdá, že kovy jsou na lignitu vázány především chemickými interakcemi. Lignit je vhodným sorpčním materiálem pro ionty kovů, zvláště v oblasti nízkých koncentrací.

ABSTRACT

Sorption of quaternary metal ions (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+}) was carried out on lignite from the South Moravia. Following experiments were tested: kinetic sorption, dependence of sorption on pH, initial concentration, temperature, effect of electrolytes (KNO_3 and NaCl) and desorption in deionized water. Sorption studies was carried out in quaternary mixtures and in the case of initial concentration effect additional in a single-component solution. The batch sorption experiments was used. Sorption time was 24 hour, although concentration of ions was a near equilibrium after two hour. As the optimal pH was determined pH 5. The order of affinity by lignite was obtained $\text{Pb} \gg \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu}$ for the sorption of metals in the single-component solution and the order was $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$ for the sorption of mixture of metals. The maximum adsorption capacities from single solutions were for Pb 97,82 mg g^{-1} , Cd 60,34 mg g^{-1} , Zn 49,88 mg g^{-1} and Cu 30,28 mg g^{-1} and in the case of ones from mixture solutions were for Pb 39,03 mg g^{-1} , Cu 25,94 mg g^{-1} , Zn 15,21 mg g^{-1} and Cd 5,18 mg g^{-1} . Experimental data have been analysed using Langmuir and Freundlich model. Thermodynamic values ΔH° , ΔS° and ΔG° were calculated. Desorption test showed that desorption efficiency is 0–3 %. NaCl had the greatest influence on sorption from electrolytes. On the basis obtained results we can say that metals are binding to lignite in particular due to chemical interactions. Lignite is suitable as a sorption material for metal ions especially in the field of low concentrations.

KLÍČOVÁ SLOVA

lignit, sorpce, olovo, měď, zinek, kadmium, Langmuirova izoterma, Freundlichova izoterma

KEYWORDS

Lignite, Sorption, Lead, Copper, Zinc, Cadmium, Langmuir isotherm, Freundlich isotherm

DOSKOČIL, L. *Sorpce směsí kovových iontů na přírodním lignitu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 52 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Miloslav Pekař, CSc.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

Poděkování

*Velmi děkuji doc. Ing. Miloslavu Pekařovi, CSc.
za jeho pomoc a vstřícnost při vedení diplomové
práce.*

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	TĚŽKÉ KOVY V PŘÍRODĚ A JEJICH CHARAKTERISTIKA	8
2.1.1	Zdroje těžkých kovů	8
2.1.2	Průnik těžkých kovů do organismu	9
2.1.3	Legislativní ošetření výskytu těžkých kovů ve vodách	10
2.1.4	Charakteristika Pb, Cu, Cd a Zn iontů	11
2.1.4.1	Olovo	11
2.1.4.2	Měď	11
2.1.4.3	Zinek	12
2.1.4.4	Kadmium	12
2.2	ELIMINACE KOVŮ Z VODNÍCH PROSTŘEDÍ	13
2.3	LIGNIT	14
2.3.1	Lignit jako materiálový systém	14
2.3.2	Lignit jako disperzní systém pro sorpci	15
2.3.3	Lignit jako sorbent	16
2.3.4	Sorpce těžkých kovů na lignitu	17
2.3.5	Využití lignitu po sorpci	21
2.3.5.1	Těžké kovy a spalování uhlí	21
2.3.5.2	Těžké kovy a neenergetické zpracování uhlí	21
2.3.5.3	Desorpce těžkých kovů z uhlí	22
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	23
3.1	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE	23
3.2	POUŽITÉ PŘÍSTROJE	23
3.3	EXPERIMENTÁLNÍ POSTUPY	24
3.3.1	Závislost sorpce na čase	24
3.3.2	Závislost adsorpční kapacity na pH	24
3.3.3	Adsorpční izotermy pro kovy z jednosložkových roztoků	24
3.3.4	Adsorpční izotermy pro kovy ze směsi při teplotě 25 °C	24
3.3.5	Adsorpční izotermy pro kovy ze směsi při teplotě 35 °C a 45 °C	25
3.3.6	Desorpce kovů z lignitu	25
3.3.7	Vliv KNO ₃ a NaCl na sorpci směsi kovů	25
3.3.8	Sorpce na lignitu kovy o koncentraci 1 a 10 mg l ⁻¹	26
3.4	METODIKA VYHODNOCENÍ KONCENTRACE IONTŮ KOVŮ PO SORPCI	27
3.4.1	Postup měření na AAS	27
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	28
4.1	ZÁVISLOST SORPCE NA ČASE	28
4.2	ZÁVISLOST ADSORPČNÍ KAPACITY NA pH	29
4.3	ADSORPČNÍ IZOTERMY PRO IONTY KOVŮ Z JEDNOSLOŽKOVÝCH ROZTOKŮ	31
4.4	ADSORPČNÍ IZOTERMY PRO IONTY KOVŮ ZE SMĚSI PŘI 25 °C	33
4.5	VLIV TEPLoty NA PRŮBĚH SORPCE	36
4.6	DESORPCE	42
4.7	VLIV ELEKTROLYTŮ NA SORPCI KOVŮ	43

4.8	SORPCE NA LIGNITU KOVŮ O KONCENTRACÍCH 1 A 10 MG L ⁻¹	45
5	ZÁVĚR	46
6	SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ	48
7	LITERATURA	49

1 ÚVOD

Průmyslovou činností vznikají vedle žádoucích produktů souběžně i různé polutanty jako například těžké kovy, které se nejčastěji vyskytují jako součást odpadních vod. Těžké kovy se vyznačují značnou toxicitou a schopností akumulovat se v životním prostředí. Z tohoto důvodu je nutné tyto těžké kovy eliminovat. Jedním z možných způsobů je adsorpce, a to využitím lignitu jako vhodného adsorbentu. Pro jeho využití svědčí poměrně snadná dostupnost a nízká cena v porovnání s jinými běžně používanými materiály a metodami odstraňující kovy. V předkládané práci se používal k sorpci přírodní lignit, pocházející z jihomoravského dolu Mír v Mikulčicích. Lignit obecně patří mezi málo kvalitní paliva a tudíž jeho spalování v elektrárnách není zcela efektivní, navíc představuje plýtvání cennou surovinou, a tudíž se hledají jeho efektivnější využití. Z neenergetických aplikací patří právě k těm nejznámějším využití lignitu jako sorbentu.

Pro studium sorpce na lignitu z vodního prostředí byla zvolena čtveřice iontů kovů a to kadmia, mědi, olova a zinku. Pro sorpci byla navržena řada experimentů, které si kladly za úkol charakterizovat sorpční vlastnosti jihomoravského lignitu a získané výsledky srovnat s dostupnou literaturou. Sorpce probíhaly ze směsi iontů v roztoku, tj. v přítomnosti všech čtyř kovů, neboť i v odpadních vodách z průmyslové činnosti se spíše běžně vyskytuje současně několik kovů, a navíc problematice sorpce kovů ze směsi na lignitu není věnována dostatečná pozornost v odborných pracích.

Z experimentů byla provedena sorpční kinetika, závislost sorpce na pH, závislost sorpce na počáteční koncentraci, závislost na teplotě, vliv přítomnosti elektrolytů (KNO_3 a NaCl) a desorpce v deionizované vodě. Pro srovnání vlivu počáteční koncentrace na průběh sorpce kovů ze směsi byla provedena i sorpce kovů z roztoků obsahující pouze jeden sorbujeící se kov. Všechny experimenty byly provedeny vsázkovým způsobem. Stanovení koncentrace kovů ve vzorcích po sorpci bylo zajištěno provedením plamenovou atomovou absorpční spektrometrií AAS.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Těžké kovy v přírodě a jejich charakteristika

K těžkým kovům se řadí takové kovy, jejichž specifická hmotnost je vyšší než 5 g cm^{-3} (např. kadmium, rtuť, olovo, zinek, měď)¹. V přírodě se kovy vyskytují jako ryzí nebo ve formě solí. V určitých nízkých koncentracích jsou přirozenou součástí zemské kůry. Lokálně se mohou vyskytovat mnohonásobně vyšší přirozená množství kovů, většinou jde o zakoncentrování těchto prvků v příslušných rudách. Sloučeniny kovů zahrnují všechna skupenství; jsou mezi nimi tuhé látky, kapaliny i plyny a mohou tvořit i aerosoly. V životním prostředí se pohybují v geochemických a biologických cyklech. Z těchto cyklů v různých momentech vystupují a kumulují se velmi často např. v půdách nebo živých organismech. Migrační cykly kovů mohou být přirozené (přírodní) nebo mohou mít antropogenní původ. V případě některých kovů, např. rtuti, začínají množství kovu migrujícího antropogenními způsoby převažovat nad přirozenými cestami migrace. Některé mikroorganismy, zejména půdní, umožňují vstup toxických látek do komplexů s organickými látkami, ty mohou být z hlediska toxicity nebezpečnější než původní forma kovu (např. methylртуť). S mobilitou kovu je úzce spojena rozpustnost sloučeniny ve vodě. U rozpuštěných látek je podstatné, zda jde o nestálou hydratovanou iontovou sloučeninu nebo stabilní komplex. Důležitá je také rozpustnost sloučenin těžkých kovů v kyselinách, zejména v kyselině sírové a dusičné, které jsou často přítomné v životním prostředí. Při nadměrně vysoké kyselosti vodních srážek, případně prosakující vody, se mohou sloučeniny těžkých kovů vymývat z půdy, pronikat do rostlin a stromů a ohrožovat zdroje pitné vody. Na druhé straně je řada kovů ve stopových koncentracích pro organismus nezbytná. Většinou jde o esenciální prvky jako měď, zinek, chrom nebo železo, které jsou např. součástí některých enzymů. Výrazný zájem o kovy a jejich chování v životním prostředí je vyvolán zejména jejich rozsáhlým průmyslovým využitím. Z toho také vyplývá neúměrné zatěžování životního prostředí stále se zvyšujícím se množstvím produkovaných odpadů, které často obsahují tento typ znečišťujících látek v nadlimitním množství. A vzhledem k tomu, že na rozdíl od látek organických kovy nikdy nedegradují, je třeba počítat s jejich postupnou akumulací v životním prostředí¹.

2.1.1 Zdroje těžkých kovů

Vzhledem k mnohostrannému využití nejrůznějších sloučenin těžkých kovů existuje mnoho zdrojů a možností úniku těchto nebezpečných látek do všech složek životního prostředí¹. Jedná se o různá odvětví průmyslu i zemědělství, která mohou být jak lokálními, tak i celoplošnými zdroji těžkých kovů. Přehled zdrojů kontaminace těžkými kovy, na které se zaměřuje předložená diplomová práce, jsou uvedeny v tabulce, viz Tabulka 1. Z uvedených údajů je zřejmé, že řada těchto kovů pochází ze shodných odvětví antropogenní činnosti. Jde např. o některé výrobní procesy s rizikem intoxikace kovy, jako je zpracování rud zahrnující jejich drcení nebo mletí, při kterém vzniká prach, dále tavení způsobující horečku z kovů (horečka slévačů) nebo pražení, při kterém vznikají páry, dýmy kovů ohrožující dýchací ústrojí. Do životního prostředí se v těchto případech dostává zejména Pb, As, Se, Cd, Hg a Ni. Dále spalováním fosilních paliv může uniknout do atmosféry směs látek jako jsou Pb, Cd, Hg a Cr často v nadlimitních koncentracích. Podobným zdrojem kontaminace těžkými kovy může být i zemědělská výroba. Jde např. o využití průmyslových hnojiv, zejména fosfátových, při jejichž aplikaci se do půd dostává především Cd nebo Pb a dále využití pesticidů

nezbytných pro zamezení poklesu zemědělské produkce, které se vyznačují rovněž nadměrným obsahem Pb, As, Cu, Cd a Hg (cit.¹).

Tabulka 1 Nejdůležitější zdroje kontaminace životního prostředí těžkými kovy.

<i>Těžký kov</i>	<i>Zdroje kontaminace</i>
Olovo	Úpravny rud, hutě, rafinerie, chemický průmysl, akumulátory, pigmenty do barev, olovnaté sklo, přísady do glazur, zemědělství (hnojiva, insekticidy), spalování fosilních paliv, automobilový provoz (používáním olovnatého benzínu)
Měď	Elektrotechnický materiál, slitiny (mosazi, bronzy), komunální odpad, chemický průmysl, zemědělství (fungicidy), měděné dráty a plechy
Zinek	Galvanizace, pigmenty do barev a keramických glazur, slitiny (mosazi, bronzy), zemědělství, komunální odpad, kouření, výroba viskózy, papírny
Kadmium	Doprovodný kov v zinkových a olovených rudách, zemědělství (fosfátová hnojiva), pigmenty pro barvy a plasty, baterie, spalování fosilních paliv, kouření

2.1.2 Průnik těžkých kovů do organismu

Ionty těžkých kovů mohou přecházet do organismů, přičemž hlavními vstupními branami jsou dýchací ústrojí, trávicí ústrojí a kůže, v případě teratogenních a embryotoxických látek i placenta¹. Ionty jsou do těla vstřebány a po určité době pronikají do krve, jejímž prostřednictvím jsou transportovány na různá cílová místa v organismu. Při transportu je kov v některých případech obsažen přímo v červených krvinkách, nejčastěji však ve specifických bílkovinách krevní plazmy. Jako cílové jsou označovány orgány, které jsou příslušným kovem ovlivňovány nebo je v nich kov ukládán. Ovlivnění specifických cílových orgánů jednotlivými kovy je uvedeno v tabulce, viz Tabulka 2 (cit.¹).

Tabulka 2 Ovlivnění cílových orgánů jednotlivými těžkými kovy.

<i>Těžký kov</i>	<i>Cílový orgán</i>
Olovo	Dlouhé kosti, mozek, játra, ledviny, placenta
Arsen	Centrální nervový systém, kůže, vlasy
Kadmium	Ledviny, játra, varlata
Rtuť	Mozek, játra, ledviny, imunitní systém
Chrom	Plíce, játra, ledviny, pohlavní orgány, kůže
Nikl	Plíce, srdce, imunitní systém, kůže

Nejvíce vnímavý k toxickému působení těžkých kovů jsou staří lidé a malé děti¹. Poškození organismu je přímo úměrné době, po kterou jsou ionty kovu v organismu přítomny. Z tohoto důvodu se pro každý kov zjišťuje hodnota jeho biologického poločasu, což je doba, za kterou tělo vyloučí polovinu naakumulované toxické látky – u kadmia, olova se jedná o dvacet až třicet let. V řadě případů je biologický poločas silně ovlivněn i formou, v jaké se kov v organismu vyskytuje. Chemická forma kovu a jeho mocenství určují míru absorpce, tak distribuci kovu v organismu, často i typ a sílu toxického efektu.

Dispozici lidského těla absorbovat kovy mohou ovlivnit i stravovací návyky, a to jak negativně, tak pozitivně. Tak např. vitamín C významně snižuje absorpci kadmia a olova, pravděpodobně proto, že zvyšuje absorpci železa, které je jejich antagonistou. Naopak konzumace mléka absorpci některých kovů zvyšuje. Vedle složení potravy je vstřebávání kovů organismem ovlivněno i jinými faktory, např. konzumací alkoholu nebo kouřením, jejichž škodlivost v souvislosti s toxicitou těžkých kovů byla mnohokrát potvrzena¹.

2.1.3 Legislativní ošetření výskytu těžkých kovů ve vodách

Nařízení vlády č. 61/2003 Sb. udává emisní standardy, přípustné hodnoty znečištění pro odpadní vody vypouštěné z vybraných odvětví². V tabulce 3 jsou uvedeny přípustné hodnoty emisních koncentrací sloučenin kadmia, mědi, olova a zinku ve vyčištěné vodě pro vybrané provozy^{2,3}.

Tabulka 3 Přípustné hodnoty emisních koncentrací pro kovy ve vyčištěných odpadních vodách.

<i>Průmyslový obor</i>	<i>Cd (mg l⁻¹)</i>	<i>Cu (mg l⁻¹)</i>	<i>Pb (mg l⁻¹)</i>	<i>Zn (mg l⁻¹)</i>
Těžba a zpracování jiných rud		1	0,5	3
Textilní průmysl		0,5		2
Výroba a zpracování skla			1,5	
Barevná metalurgie		0,5	0,5	2
Spalování odpadů	0,05	0,5	0,2	1,5
Povrchová úprava kovů	0,1	0,5	0,5	2
Smaltování	0,2	0,5	0,5	2
Lakování	0,2	0,5	0,5	2
Obrábění	0,2			
Elektrotechnická výroba	0,2	0,5	0,5	2

Pro kadmium jsou zvlášť uvedeny přípustné hodnoty ukazatelů znečištění odpadních vod. Koncentrace pro měsíční průměr činí 0,2 mg l⁻¹ a denní průměr 0,4 mg l⁻¹ v případě následujících činností: těžba zinku, rafinace olova a kadmia, metalurgie kadmia a neželezných kovů, výroba sloučenin kadmia, výroba pigmentů, stabilizátorů, galvanických článků a baterii, galvanické pokovování, výroba kyseliny fosforečné a/nebo fosforečných hnojiv z fosfátových hornin².

Povolené koncentrace v povrchových vodách jsou u kadmia 1 µg l⁻¹, mědi 30 µg l⁻¹, olova 15 µg l⁻¹ a zinku 200 µg l⁻¹ (cit.²). Koncentrace Cu a Zn jsou též vymezeny v imisních standardech, vyjadřujících ukazatele a přípustné hodnoty znečištění povrchových vod, které jsou vhodné pro život a reprodukci původních druhů ryb a dalších živočichů³. Pro vody lososové je přípustná hodnota pro celkový obsah Zn menší než 0,3 mg l⁻¹ a pro vody kaprové menší než 1,0 mg l⁻¹ (cit.²). V případě rozpuštěných sloučenin mědi je přípustná koncentrace pro vody lososové a kaprové stejná, tedy nižší než 40 µg l⁻¹. Přípustné koncentrace sloučenin Zn a Cu závisejí i na obsahu vápníku a hořčíku ve vodě (na tvrdosti vody), protože v jejich přítomnosti dochází k tvorbě komplexních kationtů Zn a Cu se sloučeninami Ca a Mg a toxický vliv se snižuje. Obecně se vzrůstající „tvrdostí“ vody stoupá i povolená koncentrace sloučenin Zn a Cu^{2,3}.

Koncentrace kadmia, mědi, olova a zinku pro povrchové vody, které jsou využívány, nebo u kterých se předpokládá využití jako zdroje pitné vody, je uvedena pro jednotlivé kategorie

v tabulce 4, kde imisní standardy uvedené jako „cílové“ pro povrchové vody využívané příslušnou kategorií úpravy surové vody na vodu pitnou musí být dosaženy do 22. 12. 2012 (cit.^{2,3}). Kategorie A1 až A3 se vztahují k standardním metodám úpravy surové vody na vodu pitnou a se zvyšujícím se číslem roste i náročnost na technologické stupně úpravy.

Tabulka 4 Koncentrace kovů pro povrchové vody, které jsou využívány, nebo u kterých se předpokládá využití jako zdroje pitné vody.

	<i>Kategorie A1</i>		<i>Kategorie A2</i>		<i>Kategorie A3</i>	
	<i>Cílové (mg l⁻¹)</i>	<i>Přípustné (mg l⁻¹)</i>	<i>Cílové (mg l⁻¹)</i>	<i>Přípustné (mg l⁻¹)</i>	<i>Cílové (mg l⁻¹)</i>	<i>Přípustné (mg l⁻¹)</i>
Kadmium	0,001	0,005	0,001	0,005	0,001	0,005
Měď	0,02	0,05	0,05	0,05	0,1	0,1
Olovo	0,01	0,025		0,025		0,05
Zinek	0,5	3	1	5	1	5

Pro pitnou vodu je vyhláškou č. 252/2004 Sb. vymezena jako nejvyšší mezní hodnota pro kadmium 5 µg l⁻¹, měď 1 mg l⁻¹, olovo 10 µg l⁻¹ a v případě zinku koncentrace není uvedena⁴. Pro srovnání lze uvést směrnici Světové zdravotnické organizace pro pitnou vodu, která stanovuje koncentraci pro kadmium 3 µg l⁻¹, měď 2 mg l⁻¹, olovo 10 µg l⁻¹ a u zinku není rovněž uvedena hodnota⁵.

2.1.4 Charakteristika Pb, Cu, Cd a Zn iontů

2.1.4.1 Olovo

V přírodních vodách převažuje z rozpuštěných forem Pb²⁺ a [PbCO₃(aq)]⁰ (cit.⁶). V alkalické oblasti se mohou tvořit ještě komplexy [Pb(CO₃)₂]²⁻, [Cu(OH)₂(aq)]⁰ a [PbOH]⁺. Při velké koncentraci chloridů je potřeba počítat i s chlorokomplexy⁶.

V lidském těle se olovo chová jako antagonist a vápníku¹. Přibližně 90 % olova přijatého organismem se akumuluje v kostech, kde negativně ovlivňuje krvetvorbu. V období, kdy má tělo nedostatek vápníku (např. v období těhotenství), se může akumulované olovo z kostí mobilizovat, vstupovat do krevního řečiště a toxicky působit na další orgány. Dochází tak k poškození jater, ledvin a reprodukčního systému. Toxicky rovněž působí na nervový systém, zejména dětí, kde může být příčinou mentální retardace. Olovo je zvláště nebezpečné pro těhotné ženy, neboť olovo může přestupovat placentou a poškozovat nervový systém plodu nebo způsobit potrat¹.

2.1.4.2 Měď

Formy výskytu mědi ve vodách jsou vzhledem k její snadné komplexaci značně rozmanité³. Z rozpuštěných forem výskytu přicházejí v úvahu kromě jednoduchého iontu Cu²⁺ především hydroxokomplexy [CuOH]⁺, [Cu(OH)₂(aq)]⁰, [Cu(OH)₃]⁻, [Cu(OH)₄]²⁻ a dále uhličitánové komplexy [CuCO₃(aq)]⁰, [Cu(CO₃)₂]²⁻, [Cu(CO₃)OH]⁻ a [Cu(CO₃)(OH)₂]²⁻. Značně stabilní jsou také aminokomplexy [Cu(NH₃)₂]²⁺ až [Cu(NH₃)₅]²⁺, dále pak kyanokomplexy [Cu(CN)₂]⁻ a [Cu(CN)₄]³⁻. Aminokomplexy a kyanokomplexy přicházejí v úvahu především v odpadních vodách z galvanizoven. Naopak málo stabilní jsou například chlorokomplexy a sulfatokomplexy³.

V kyselém prostředí především převažuje měď ve formě Cu^{2+} iontů, při pH 6–8 převažuje Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $[\text{CuHCO}_3]^+$, CuCO_3 a $[\text{CuOH}]^+$, zatímco při pH > 10 hlavním druhem jsou $[\text{Cu}(\text{OH})_3]^-$ a $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ (cit. 7).

Na rozdíl od olova a kadmia je měď pro lidský organismus nezbytným (esenciálním) prvkem. Soli mědi jsou dráždivé, iritují pokožku a oční sliznice a požití většího množství vyvolává zvracení, průjem a nadměrné slinění. Chronická akumulace mědi v lidském organismu je způsobena genetickou poruchou, neschopností vylučovat měď žlučí. Tato porucha se nazývá Wilsonova nemoc. Vede k poškození jater a mozku³. Absorpce mědi organismem snižuje přítomnost zinku a kadmia v těle¹. Měď se akumuluje především v játrech a kostní dřeni.

Měď je nepříliš toxická pro zvířata a mírně toxická pro rostliny a řasy¹. Značnou toxicitu má tento kov pro nižší organismy typu plísní, bakterií a nižších hub. Poměrně přísné limity pro koncentraci mědi jsou dány její toxicitou pro vodní organismy včetně ryb³. Koncentrace přibližně 1 mg l^{-1} a vyšší dodává vodě nepříjemnou svíravou chuť.

2.1.4.3 Zinek

Velké množství zinku se dostává do podzemní vody při oxidačním rozkladu sulfidických rud³. Z průmyslových odpadních vod obsahují zinek např. vody ze zpracování zinkových rud, z moření mosazi a ze závodů na zpracování tuků. Významné množství zinku se do životního prostředí dostává atmosférickým spádem (spalování fosilních paliv)³.

Z rozpuštěných forem výskytu přicházejí v úvahu jednoduchý ion Zn^{2+} , hydroxokomplexy $[\text{ZnOH}]^+$, $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]^0$, $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, uhličitánové komplexy $[\text{ZnCO}_3(\text{aq})]^0$, $[\text{Zn}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, $[\text{ZnHCO}_3]^+$ a ve vodách s vysokou koncentrací síranů též sulfatokomplex $[\text{ZnSO}_4(\text{aq})]^0$ (cit. 3). Kromě toho jsou známy i chlorokomplexy a fosfatokomplexy. V průmyslových odpadních vodách přicházejí v úvahu kyanokomplexy a aminokomplexy³.

Při pH nižším než 7 dominují v roztoku Zn^{2+} ionty, kdežto při pH < 7 se vyskytují různé formy zinku, při pH 8–9 se vyskytují v roztoku hlavně Zn^{2+} , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ a v menší množství $[\text{ZnOH}]^+$ (cit. 8,9).

Zinek patří mezi esenciální prvky pro lidi, zvířata i rostliny³. V organismech je součástí enzymů a jiné je potřebují ke své funkci¹. Pro člověka se považuje koncentrace zinku ve vodě 30 mg l^{-1} za prahovou hranici toxicity³. Chuťově se obsah zinku zřetelně pozná při koncentracích $10\text{--}20 \text{ mg l}^{-1}$ svíravou chutí vody⁶. Rozpustné sloučeniny zinku, např. ZnCl_2 nebo ZnSO_4 , mají místní leptavé účinky. Jejich požití vyvolává žaludeční potíže, zvracení a průjem¹.

Zinek je rozšířen ve všech abiotických médiích životního prostředí – atmosféře, půdě a vodě¹. Pro vodní organismy je zinek toxicitější než pro člověka, a to jak pro ryby, tak i pro zooplankton. Efekt zinečnatých iontů je přitom větší v měkké vodě než ve vodě tvrdé¹.

2.1.4.4 Kadmium

V rozpuštěné formě se kadmium ve vodách vyskytuje jako jednoduchý ion Cd^{2+} , jako anorganické komplexy $[\text{CdOH}]^+$, $[\text{CdCO}_3(\text{aq})]^0$, $[\text{CdCl}]^+$, $[\text{CdSO}_4]^0$ a jako organické komplexy s různými organickými látkami⁶.

Kadmium má při pH ≤ 8 velmi malou tendenci k hydrolyze a převažuje tudíž ve formě Cd^{2+} , ale při pH > 11 se nachází veškeré kadmium jako hydroxykomplexy, při pH nad 8 se objevují ve významné míře $[\text{CdOH}]^+$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ aj. (cit. 8,10,11).

Na rozdíl od zinku, který často doprovází v různých zinkových rudách, nepatří mezi esenciální prvky a na biotiku působí vysoce toxicky¹. Vzhledem k podobnému atomovému poloměru však může kadmium zinek nahrazovat v biochemických strukturách organismů, a tím může měnit jejich funkčnost (např. způsobit inaktivaci některých enzymů). Je jednou z příčin vysokého tlaku, způsobuje poškození ledvin, reprodukčních orgánů, destrukci červených krvinek a může vyvolat i rakovinu plic. Kadmiové ionty jsou rovněž příčinou křehnutí kostí, které při dostatečné akumulaci kadmia v těle vede až k zborcení kostního skeletu¹.

Soli kadmia mohou být vymyty z půd do vodního prostředí, kde se kadmium jeví jako vysoce toxický prvek vůči vodní biotice¹. Ve zvýšené míře kumulují kadmium ve svých organismech někteří mořští živočichové, zejména mušle, ústřice a krabi. V menší míře hromadí tento kov ryby¹. Kadmium zesiluje toxické účinky jiných kovů, např. Zn a Cu (synergismus)⁶.

2.2 Eliminace kovů z vodních prostředí

K odstraňování sloučenin kovů z vod je využívána řada postupů. Obecně je možné pro eliminaci kovů z vod použít procesy iontové výměny, srážecí postupy, adsorpci, elektrolytickou a kapalnou extrakci, elektrodiálýzu, membránové filtrace, odlučovače pěny, biosorpce atd. (cit.^{3,12,13,14}). Účinným řešením odstraňování některých organických a anorganických polutantů z vody je adsorpce, které je v posledních letech věnována zvýšená pozornost (zvláště ve vztahu k cenově levným sorbentům)^{3,12}. Ostatní postupy jsou spíše ekonomicky nepříznivé nebo technicky komplikované a jsou používány jen pro určité případy¹². Což je také dáno tím, že je totiž poměrně obtížné odstranit těžké kovy z odpadních vod, ve kterých se nacházejí v relativně nízkých koncentracích (tj. méně než 10 mmol l⁻¹)¹³.

Pro adsorpci je vyvíjena celá řada moderních adsorpčních materiálů (aktivní uhlí, aktivní koks, uhlíkatá molekulová síta, uhlíkové tkaniny, iontově výměnné pryskyřice, hydroxid hořečnatý aj.), jejichž účinnost je poměrně vysoká, ale nevýhodou je vysoká cena³. Další možností je využití přírodních sorbentů (hnědé a černé uhlí, humáty železa, rašelina, kůra, huminové kyseliny, řasy atd.), jejichž cena je nesrovnatelně nižší, nicméně sorpční kapacita je omezená. Z tohoto hlediska se jako vhodné jeví zeolity (syntetické i přírodní)³. Z ryze přírodních sorbentů přicházejících v úvahu, které použil například Dakiki¹⁴ pro odstranění šestimocného chromu, jsou takové materiály jako vlna, zbytky vylišaných oliv, piliny, jehličí z borovic, skořápky mandlí a dřevěné uhlí¹⁴. Všechny tyto materiály, jež lze označit jako biosorbenty, vykazovaly největší adsorpční účinnost při pH okolo 2, dále s rostoucím pH adsorpční účinnost klesá, největší účinnosti ze všech materiálů pro odstranění šestimocného chromu vykazovala ovčí vlna s adsorpční kapacitou 41,15 mg g⁻¹ vypočítanou z Langmuirovy izotermy¹⁴.

Přehled tzv. levných sorbentů (tedy takových sorbentů, které splňují podmínku, že vyžadují nepatrnou úpravu, jsou hojně rozšířeny v přírodě nebo jsou vedlejším produktem či odpadem nějaké činnosti) pro těžké kovy podává Bailey¹⁵, rovněž uvádí příslušné maximální adsorpční kapacity pro vybrané těžké kovy na různých sorpčních materiálech¹⁵. Ovšem v přehledu neuvádí lignit a soustředí se spíše na biologické materiály, zeolity, jíly a jiné sorbenty. Podobný přehled adsorbentů podává Kumar¹⁶. Hanzlík a spol.¹⁷ studovali řadu dvanácti uhlíkatých materiálů z hlediska adsorpce Cd, Cu a Ag z vodních roztoků¹⁷. Přičemž biologické materiály (dřevěné piliny, kůra, korek) vykazovaly velmi nízkou adsorpci kovů. Nejlepších výsledků bylo dosaženo u materiálů středního stupně prouhelnění s vysokým

obsahem kyslíkatých funkčních skupin (lignit, leonardit, rašelina). Vysoce prouhelněné materiály měly nízkou schopnost adsorbovat Cu a Cd, zatímco jejich schopnost vázat Ag byla velmi vysoká (bituminózní uhlí, antracit)¹⁷.

2.3 Lignit

2.3.1 Lignit jako materiálový systém

Lignit lze definovat jako přechodný organicko-minerální substrát na cestě přeměny od rostlinné fytohmoty do vysokého stupně dehydrogenovaného/dehydratovaného a současně deoxidovaného uhlí¹⁸. Jedná se o morfologicky a molekulárně polydisperzní systém obsahující:

- komplex cyklano/aromatických sloučenin s významnými reaktivními skupinami,
- velké množství vody situované jednak ve volném objemu lignitických partikulí (póry, mikrotrhliny původní mezibuněčné prostory pletivového systému mateřské hmoty), jednak vodu fyzikálně vázanou na oxidované uhlíkaté struktury,
- partikulární minerální útvary na bázi sloučenin křemíku, hliníku, železa a dalších prvků,
- makroskopické složky náhodného původu a výskytu.

Fyzikální model struktury lignitu zahrnuje:

- vláknité, destičkovité a různě prostorově symetrické i nesymetrické složky o různém stupni prouhelnění,
- mikro a makro disipace příměsí,
- volný vnitřní objem zahrnující: kapiláry, mikrotrhliny, vakuoly¹⁸.

Z makroskopického hlediska lze říct, že ve vlhkém stavu¹² je lignit tmavě hnědý nebo až černě zbarvený uhlí, zatímco v suchém stavu je světle hnědý, s obvykle se vyskytující amorfni a vláknitou nebo dřevitou strukturou, viz Obr. 1. Hustota leží v rozmezí 1,0–1,35 g cm⁻³.



Obr. 1 Lignit – hemifázní semidetritický typ. Vzorek z jihomoravského revíru, důl 9. květen¹⁹.

Lignity často obsahují poměrně velké množství huminových kyselin a fulvokyselin^{20,21,22}. A předpokládá se, že za sorpční schopnosti lignitu jsou především

zodpovědné huminové kyseliny. Pentari a spol.²³ zkoumali sorpci kovů na několika různých lignitech, které se vzájemně lišily obsahem huminových kyseliny a fulvokyselina a zjistili, že nejúčinnějším adsorbentem byl ten s vyšším obsahem huminových látek než lignit s nejvyšším obsahem minerálních látek a současně s nejnižším množstvím huminových látek. Pentari a spol. tak uzavírají, že adsorpční vlastnost lignitu může být spíše připsána na vrub huminovým látkám než minerálním²³. Elementární složení¹⁸ jihomoravského lignitu je uvedeno v tabulce 5.

Je velmi dobře známo, že lignit má velkou výměnnou kapacitu pro kationty a schopnost tvořit komplexy s ionty kovů a rovněž, že obsahuje velké množství kyslíku, který je fixován v karboxylových, alkoholových a karbonylových skupinách¹². Tyto skupiny jsou aktivními centry iontově výměnných materiálů. A především karboxylové nebo hydroxylové skupiny jsou schopny účastnit se iontově výměnných mechanismů. Tyto vlastnosti umožňují využití lignitu jako sorbentu pro odstraňování těžkých kovů z odpadních vod¹².

Lignit tedy představuje složitý makromolekulární komplex především polyelektrolytů (huminové kyseliny atd.), polysacharidů, polyaromátů, uhlíkatých řetězců modifikovaných sirnými a dusíkatými skupinami, obsahujících kyslíkaté články spojené s hlavními řetězci¹⁸.

Tabulka 5 Složení jihomoravského lignitu.

<i>Látka</i>	<i>hm. %</i>
Voda	48–50
Popel	11,6–13,2
Hořlavina	39,1–40,3
H	~ 2,15
C	25,91
O	10,92
S celková	0,81
S organická	0,48
S pyritová	0,27
N	~ 0,32
Halogenidy	< 0,01

2.3.2 Lignit jako disperzní systém pro sorpci

Lignit¹⁸ jako složitý makromolekulární systém získal v procesu transformace původní rostlinné hmoty specifické povrchové vlastnosti dané:

1. chemickým složením,
2. volným objemem mezi orientovanými složkami materiálu (kapiláry, mikrotrhliny)
3. členitým povrchem se situovanými defekty (paramagnetické radikály, volné valence, ionizovatelné skupiny),
4. nerovnovážnou, nerovnoměrnou disipací napětí,
5. přítomností orientovaných molekul vody jako základního peptizačního činidla¹⁸.

Uvedené povrchové vlastnosti předurčují lignit jako sorbent samotný, případně po vhodné úpravě¹⁸. Lignit je z fyzikálně-chemického hlediska disperzní systém tvořený průnikem několika strukturních prvků navzájem propojených především prostřednictvím vody jako samostatného disperzní složky nebo disperzního prostředí. Vzájemná adheze složek má původ

jednak ve struktuře výchozí fytoplazmy (průnik tkáňových pletiv rostlinných buněk), a jednak v kompresi hmot při geologickém tvarování prouhelňující se vrstev.

Aplikace lignitu jako adsorbentu má několik oblastí:

1. lignit jako adsorbentu pro fyzikální sorpci plynů, kapalin, roztoků,
2. lignit jako adsorbent pro chemisorpci těžkých kovů, aniontů a organických sloučenin schopných reagovat s volnými karboxylovými skupinami, fenolickými skupinami a vytvářet komplexy,
3. lignit jako složka směsných adsorbentů, ve kterých se uplatňuje vedle adsorpčních schopností především jeho elasticita,
4. lignit jako výchozí materiál pro sorpci toxických organických látek.

V podobě, v jaké se lignit dobývá a dostává na povrch, je přímo aplikovatelný jen v omezeném počtu případů. Jako jeho první úprava, která v podstatné míře zvyšuje jeho užité vlastnosti, je drcení a třídění podle velikosti částic, přičemž každá z frakcí může mít specifické použití buď přímo, nebo po určité fyzikálně-chemické úpravě. Při drcení a následném mletí vzniká systém organického substrátu, který může být oddělen od anorganické minerální doprovodné složky klasickým úpravárenskými procesy. Jedním z důležitých parametrů sorpčních materiálů je jejich specifický povrch a objem pórů¹⁸.

Pórovitou texturu uhlí tvoří komplex pórů, u nichž délka převládá nad šířkou a jejíž uspořádání je podobné větvení nervového systému²⁴. Podle průměru bývají rozdělovány do tříd: mikropórů (0,2–1,6 nm), mezopórů (1,6–30 nm) a makropórů (30–7500 nm). U derivátů uhlí, polokoksů a koksů se vyskytují i hrubé póry (nad 7500 nm)²⁴. IUPAC definuje distribuci pórů podle poloměru na mikropóry s poloměrem pod 1 nm, mezopóry pro rozmezí 1–25 nm a makropóry pro velikost větší než 25 nm (cit.²⁵). Makropóry splňují především funkci pro vstup látek, mezopóry pro transport a mikropóry pro adsorpci látek²⁶.

Podle Mikuláškové a spol.¹⁸, kteří zkoumali jihomoravský lignit, zjistili, že specifický povrch se v průměru pohybuje v rozmezí 3 až 5 m² g⁻¹ (jeho určení je závislé na obsahu vlhkosti²⁷) a objem mikropórů v rozmezí 0,0015 až 0,0026 cm³ g⁻¹. Což jsou poměrně malé hodnoty, například pro aktivní uhlí se pohybují hodnoty specifického povrchu v rozmezí 50 až 300 m² g⁻¹ (cit.¹⁸). Přehled dalších hodnot specifického povrchu u uhlíkatých sorbentů lze nalézt v práci Hanzlíka a spol.²⁸. Uvedený rozdíl v hodnotách specifického povrchu lignitu a jiných sorbentů je způsoben odlišným a různým povrchovým opracováním jednotlivých materiálů a různým tvarem sorpčních partikulárních mikročástic (kulovité, destičkovité, válcovité, eliptické Raschigovy kroužky)¹⁸. Celková porozita (suchého) lignitu se pohybuje kolem 10 % (objemových), přičemž asi 95 % pórů lze charakterizovat jako makropóry²⁷.

Mechanické vlastnosti partikulárních systémů významně závisí na distribuci velikosti částic. Je všeobecně známo, že taktéž celkový objem volně sypaného lože je určen touto distribucí.

2.3.3 Lignit jako sorbent

Zejména v posledních dvaceti letech se ve světě rozšiřuje výroba sorbentů z uhlíku (uhelných sorbentů)²⁴. Na měrném povrchu se podílejí převážně velmi jemné mikropóry. Makropóry, které přispívají minimálně k velikosti povrchu, hrají naopak významnou roli při transportu adsorbátu k vnitřnímu povrchu mezopórů a mikropórů. Jedním z důvodů proč je upřednostňováno hnědé uhlí (včetně lignitu) pro výrobu uhelných sorbentů se zakládá na některých publikovaných pracích, které označují hnědá uhlí za výhodnější prekurzory pro přípravu sorbentů^{24,29}.

Z hlediska využití lignitu jako sorbentu většina publikací uvádí jeho upravenou formu tzv. aktivního uhlí, což sebou nese jisté energetické nároky a tím i ekonomické náklady²⁰. Úprava uhlí se provádí karbonizací (tepelná aktivace) a slouží ke zvýšení obsahu uhlíku a ke snížení obsahu heteroatomů (vodíku, dusíku, síry a kyslíku) v meziprojektu, kterým je karbonizát²⁴. Dále obvykle navazuje fyzikální aktivace karbonizátu prováděna parciálním zplyněním variantně vodní parou, nebo oxidem uhličitým, nebo kyslíkem^{24,30}. Při použití fyzikální aktivace rozvíjí nejúčinněji povrch (mikroporezitu) karbonizátu jeho parciální zplynění vodní parou. Zlepšení sorpčních vlastností sorbentu lze docílit demineralizací použitého uhlí kyselinami (HCl, HF, HNO₃). Odstranění minerálních složek podporuje při návazné aktivaci rozvoj mikroporezity a brání usazování uhlíku v pórech²⁴. Zvětšení sorpční schopnosti a vnitřního povrchu lze dosáhnout kombinací moderních postupů demineralizace uhlí a jeho následné chemické aktivace (např. KOH) před karbonizací.

Přesto se vyskytují publikované práce, které uvádějí využití lignitu v jeho přírodním stavu nebo minimálně upravený. Z oblasti minimální úpravy lignitu lze například nalézt postup biologické aktivace uhlí. Praščáková a spol.³¹ uvádí, že po sedmi týdenním luhování hnědého uhlí mikromycetami druhu *Penicillium glabrum* bylo dosaženo pro Cu²⁺ zvýšení adsorpční kapacity, konkrétně z 8,25 mg g⁻¹ na 8,82 mg g⁻¹. Tato změna není příliš výrazná a tedy pokud by se mělo uvažovat o biologické aktivaci uhlí, pak je potřeba najít vhodnější mikroorganismus k aktivaci uhlí s přiměřenou dobou jeho působení. Z dalších metod minimální úpravy lze uvést chemické navázání vápníku na lignit, kdy dochází ke značnému zlepšení adsorpčních vlastností^{13,32}. Jochová a spol.¹³ ukázali, že tato modifikace lignitu vede k velmi účinnému způsobu odstraňování těžkých kovů zvláště v případě nízkých koncentrací z odpadních vod. Ze zkoumaných kovů selektivita k sorbentu klesala v tomto pořadí: Pb > Cr³⁺ > Fe²⁺ > Cu > Zn ≥ Cd ≥ Co ≥ Ni. Dále je možné uvést působení kyseliny fosforečné a/nebo kyseliny sírové na lignit, jejichž účinkem lze docílit zvýšení výměnné kapacity pro kationty³². Rovněž byl pozorován značný nárůst výměnné kapacity sulfonací lignitu, kdy sorpce Cu²⁺ iontů zpočátku probíhala reakcí se sulfonovými skupinami, dokud se nenasytily, a další fáze sorpce již probíhala difúzí do pórů adsorbentu³².

Eventuálně se zkouší využít surový lignit v přítomnosti jiného adsorbentu. Mizera a spol.²² se zaměřili na sorpci Cs, Co a Eu na lignitu a oxihumolitu v přítomnosti chitosanu. Obdržené výsledky ukázaly, že příspěvek chitosanu v sorpci na lignitu byl negativní nebo zanedbatelný. Naopak tomu bylo v případě oxihumolitu, kde přítomnost chitosanu se projevila pozitivně, tj. zlepšením sorpční účinnosti, zvláště v případě Eu a Co (cit.²²).

Využití lignitu jako sorbentu ve svém přírodním neupraveném stavu se zkoumá v případě sorpce barviv (např. kyselá barviva³³ nebo bazická barviva³⁴), organických látek (např. fenol³⁵, neionogenních surfaktantů³⁶), aniontů (např. fluoridy³⁷), těžkých kovů^{5,12,17,23,34}, ale i oxidů dusíku³⁴ ze vzduchu nebo sekvestrace³⁸ CO₂.

2.3.4 Sorpce těžkých kovů na lignitu

Z těžkých kovů se nejčastěji v publikovaných pracích sorbují následující ionty: Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Hg²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Cr³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺. Sorpce se zkoušejí buď z roztoku směsi kovů, tj. v přítomnosti několika jiných kovů nebo častěji z roztoků pouze jednoho kovu. Sorpční kapacity se mohou pohybovat v jednotkách až desítkách mg g⁻¹. Sorpce závisí na mnoha faktorech jako je pH, iontová síla, teplota, velikost částic lignitu, poměr lignitu k roztoku apod. Nicméně, je potřeba brát v potaz i samotné vlastnosti daného lignitu, neboť jeho sorpční vlastnosti se mohou výrazně lišit dle lokality, např. lignit z Bey pazari vykazoval

adsorpční kapacitu pro Cu^{2+} $1,62 \text{ mg g}^{-1}$, kdežto lignit z lokality Ilgin měl kapacitu Cu^{2+} $17,8 \text{ mg g}^{-1}$, přičemž oba sorpční experimenty probíhaly za velmi podobných podmínek^{12,39}.

Adsorpční kapacita sorbentu roste s velikostí specifického povrchu³². Z tohoto důvodu není překvapující, že s klesající velikostí částic lignitu roste adsorpční kapacita, což bylo například prokázáno v práci Mohana a Chandera⁴⁰. Na druhou stranu Klučáková s Omelkou pozorovali, že sorpce kovů na lignitu rostla s rostoucí velikostí částic⁴¹. Tento jev vysvětlili změnami ve vnitřní struktuře během mechanického zpracování surového lignitu. Byla publikována i práce, v níž pro různé frakce lignitu v rozmezí 850 až 220 μm nepozorovali žádný vliv na sorpci pro Cu^{2+} ionty⁴².

Na dvou druzích lignitu Pehlivan s Godem⁴³ ukázali, že s rostoucí navázkou lignitu při stálé koncentraci Zn a Cd se zvyšuje adsorpční účinnost, ale klesá adsorpční kapacita. S rostoucím množstvím adsorbentu se zvyšuje totiž počet volných adsorpčních míst a tak roste i adsorpční účinnost. Pokles adsorpční kapacity s rostoucím množstvím sorbentu může být připsán tomu, že adsorpční místa zůstávají nenasyčenými během adsorpčního procesu. Navíc může probíhat interakce částic sorbentu například agregací, která by mohla vést k poklesu celkového specifického povrchu sorbentu a k nárůstu difúzní dráhy⁴³. Ke stejnému pozorování vlivu množství lignitu na sorpci dospěl i v jiné práci Gode s Pehlivanem⁴⁴. Zde se ke všemu objevuje i jistá mez, kdy se dalším zvyšováním lignitu výsledné zachycení kovu nemění.

Vliv počáteční koncentrace na sorpci kovů je sledován pomocí adsorpční izotermy a obecně platí, že sorpce kovů na lignitu roste s rostoucí koncentrací. K popisu sorpce kovů na lignitu se nejčastěji využívá Langmuirova a Freundlichova izoterma^{12,23,31,34,37,39,40,41}, případně je možné se setkat s Langmuir-Freundlichovou izotermou⁵ nebo Redlich-Petersenovou izotermou⁴². Experimentální data jsou nejčastěji vyhodnocována s využitím transformace rovnice izotermy na lineární tvar^{12,23,42,43,44}, méně častý případ je využití nelineární regrese^{3,5}. Přitom ovšem, jak ukázal Ho⁴⁵ na příkladu tří izoterm, nelineární metoda poskytuje lepší hodnoty vypočtených parametrů izoterm než lineární regrese. Přehled publikovaných prací zabývajících se sorpci kovů na lignitu za různých podmínek je uvedeno v tabulce na str. 19, viz Tabulka 6.

Desorpce kovů z lignitu v čisté vodě je nízká, např. Pehlivan a Gode⁴³ zaznamenali, že 10 až 20 % Pb, Cu, Zn a Cd se uvolnilo z lignitu. K podobnému výsledku (15–20 %) dospěli totiž autoři v jiné práci⁴⁴, kde se zabývali desorpčí Cr^{3+} . Podobné údaje uvádí i jiní autoři a poukazují tím, že sorpce kovů k lignitu má především chemický charakter a vzhledem k ireverzibilnímu navázání kovů předpokládají, že jednoduchá reverzibilní iontová výměna nemůže vysvětlit obdržené výsledky^{12,46}. Pehlivan a spol.⁴⁶ na základě experimentů na třech různých lignitech pozorovali, že starší lignit má menší schopnost dlouhodobě vázat kovy než mladší lignit. Desorpce Pb a Zn dosahovala až 80 %. Vyšší desorpce kovů lze dosáhnout použitím komplexotvorného činidla, kdy desorpce Cu a Zn pomocí EDTA dosahovala 80 až 90 % (cit.³⁹).

Z publikovaných prací plyne, že lze s úspěchem využít lignit jako vhodný, levný sorbent místo jiných materiálů. V některých případech může neupravený lignit vykazovat větší sorpční účinnost oproti aktivnímu uhlí, jak například ukázala práce Pehlivana a Arslana¹², kdy adsorpční kapacita lignitu z oblasti Beysehir byla $18,9 \text{ mg g}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, $68,5 \text{ mg g}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$, $12,0 \text{ mg g}^{-1} \text{ Ni}^{2+}$ a v případě použitého aktivního uhlí $7,2 \text{ mg g}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, $62,3 \text{ mg g}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$, $5,4 \text{ mg g}^{-1} \text{ Ni}^{2+}$. K podobným výsledkům například dospěla Klučáková a Omelka⁴¹, kdy zlepšení adsorpční kapacity lignitu karbonizací nebyla potvrzena.

Aplikace lignitu směřují především k sorpcím kovů z odpadních vod průmyslových činností, zejména v případě důlní vody, metalurgického zpracování a galvanického pokovování⁴⁰. Sorpci Hg, Cd a Pb ze vzorku odpadní vody báňského průmyslu Arpa a spol.⁴⁷ pozorovali vysoce efektivní způsob odstranění těchto kationtů pomocí lignitu.

Tabulka 6 Přehled prací zabývajících se sorpcí kovů na neupraveném lignitu, kde zkratka nd značí, že hodnota nebyla v článku uvedena.

<i>Práce</i>	<i>Lokalita lignitu</i>	<i>Zrnitost</i>	<i>Poměr lignit/roztok (g dm⁻³)</i>	<i>Doba sorpce</i>	<i>Teplota (°C)</i>	<i>pH</i>	<i>Sorpce ze směsi</i>	<i>Kov/Adsorpční kapacita (mg g⁻¹)</i>	
cit. ⁴⁰	Martin Lake, USA	325 B.S.S. mesh	6	48 h	25	3,5	ne	Fe ²⁺ (34,22)	
								Fe ³⁺ (11,90)	
								Mn ²⁺ (25,84)	
					10			Fe ²⁺ (24,70)	
								Mn ²⁺ (28,11)	
					40			Fe ²⁺ (46,46)	
								Mn ²⁺ (7,70)	
					25			Fe-Mn Fe ²⁺ (25,00)	
								Fe-Zn Fe ²⁺ (21,00)	
								Fe-Ca Fe ²⁺ (21,00)	
	Fe-Mn-Zn Fe ²⁺ (11,00)								
	Fe-Mn-Zn-Ca Fe ²⁺ (11,00)								
cit. ⁴⁷	Bey pazari, Turecko	65 mesh ASTM	10	20 min	20	4	ne	Hg ²⁺ (7,82)	
									Cd ²⁺ (0,90)
								5	Pb ²⁺ (8,50)
								4	Hg-Cd-Pb Pb ²⁺ (1,86)
									Hg ²⁺ (1,81)
cit. ³⁹	Bey pazari, Turecko	65 mesh ASTM	10	20 min	20	4	ne	Cu ²⁺ (1,62)	
									Zn ²⁺ (1,20)
									Cu-Zn Cu ²⁺ (1,58)
									Zn ²⁺ (0,98)
cit. ¹²	Ilgin, Turecko	100 mesh ASTM	4	nd	20	4,5	ne	Pb ²⁺ (56,7)	
									Cu ²⁺ (17,8)
									Ni ²⁺ (13,0)
									Beysehir, Turecko Pb ²⁺ (68,5)
									Cu ²⁺ (18,9)
cit. ⁵	Mikulčice, ČR	nd	5	6 h	25	5	ne	Ni ²⁺ (12,0)	
									Pb ²⁺ (481,7)
									Cd ²⁺ (435,0)
									Cu ²⁺ (94,4)
cit. ¹⁷	Bílina, ČR	1-2 mm	50	72 h	nd	5	ne	Zn ²⁺ (64,9)	
									Ag ⁺ (10,0)
									Cu ²⁺ (6,7)
									Cd ²⁺ (4,0)

Tabulka 6 (pokračování)

<i>Práce</i>	<i>Lokalita lignitu</i>	<i>Zrnitost</i>	<i>Poměr lignit/roztok (g dm⁻³)</i>	<i>Doba sorpce</i>	<i>Teplota (°C)</i>	<i>pH</i>	<i>Sorpce ze směsi</i>	<i>Kov/Adsorpční kapacita (mg g⁻¹)</i>
cit. ⁴¹	Mikulčice, ČR	0,3–0,4 mm	nd	nd	nd	nd	ne	Cu ²⁺ (50,83) Ni ²⁺ (16,85)
cit. ⁴⁶	Ilgin, Turecko	100 mesh	2	10 h	nd	4,7	ne	Pb ²⁺ (93,3) Cd ²⁺ (45,5) Zn ²⁺ (19,2)
cit. ²³	Řecko	0,25 mm	10	45 min	25	4-5	ne	Pb ²⁺ (150,10) Cd ²⁺ (51,48) Cu ²⁺ (42,68) Zn ²⁺ (10,71)
cit. ⁴⁴	Yarikkaya Turecko Kasikara, Turecko	80–100 mesh	1,67	1 h	25	4,5	ne	Cr ³⁺ (2,60) Cr ³⁺ (13,52)
cit. ⁴³	Yarikkaya Turecko Kasikara, Turecko	65 mesh ASTM	0,1	1 h	25	4,5	ne	Pb ²⁺ (92,20) Cd ²⁺ (51,48) Zn ²⁺ (34,59) Cu ²⁺ (32,28) Pb ²⁺ (90,13) Cd ²⁺ (48,67) Zn ²⁺ (36,13) Cu ²⁺ (15,30)
cit. ⁴⁸	Ilgin, Turecko	100 mesh	20	10 h	25	3,7 4,7 5,7	ne	Cd ²⁺ (28,6) Zn ²⁺ (12,9) Cd ²⁺ (45,7) Zn ²⁺ (19,4) Cd ²⁺ (50,0) Zn ²⁺ (23,0)
cit. ⁴²	Crumlin, UK	< 5 mm	5	7 dní	18 ± 2	5,3	ne	Cd ²⁺ (40,5) Cu ²⁺ (28,0) Zn ²⁺ (24,5) Cu-Cd Cu ²⁺ (22,2) Cd ²⁺ (10,1) Cu-Zn Cu ²⁺ (23,5) Zn ²⁺ (3,3) Cd-Zn Cd ²⁺ (28,1) Zn ²⁺ (8,5) Cu-Cd-Zn Cu ²⁺ (22,9) Cd ²⁺ (9,6) Zn ²⁺ (4,6)

2.3.5 Využití lignitu po sorpci

Problematika jak dál nakládat s lignitem, obecně uhlím, po sorpci, není příliš rozvedena. Z možných řešení přichází v úvahu jeho přímé spálení, nízkoteplotní zpracování a desorpce.

2.3.5.1 Těžké kovy a spalování uhlí

Přímým spalováním uhlí obohaceného o těžké kovy ovšem dochází k distribuci kovů mezi popel zůstávající po spálení ve spalovacím zařízení a úlet opouštějící pec spolu s plynnou fází⁴⁹. V průběhu spalování uhlí obsahujícího přirozené nebo sorpcí zvýšené množství těžkých kovů dochází díky redukčním podmínkám v blízkosti hořící uhelné částice k redukci kovových prvků na elementární formu (příp. suboxydy), která je vesměs těkavější než původní sloučeniny a při teplotě oxidace přechází do plynné fáze. Zvýšení obsahu těžkých kovů v úletu souvisí přímo s jejich teplotou varu, příp. s teplotou varu jejich stabilních sloučenin. Při případném spalování uhlí se zvýšeným obsahem těžkých kovů bude nutné především zajistit minimalizaci přeměny těžkých kovů do formy velmi jemných částic (pod 1 μm) a zabránit tak jejich neřízenému unikání do prostředí. Základním přístupem pro snižování emisí těžkých kovů při spalování je použití vhodných sorbentů, které by páry kovů imobilizovaly na větších částicích (a tedy schopných zachycení). Jako vhodné sorbenty se využívají oxidy křemičité, hlinitý, titaničitý, příp. hlinítkřemičitany nebo podvojný oxidy obsahující vápník. V současné době je problematika kontroly emisí těžkých kovů při spalování látek se zvýšeným obsahem kovů stále otevřená a definitivní řešení dosud popsáno nebylo. V každém případě spalování uhlí se zvýšeným obsahem kovů v energetice by v podstatě popíralo současný trend směřující spíše k energetickému využití „čistšího“ (např. demineralizovaného) uhlí⁴⁹.

2.3.5.2 Těžké kovy a neenergetické zpracování uhlí

Druhou možností využití uhlí se zvýšeným obsahem těžkých kovů je jeho zpracování jiným než přímo oxidačním způsobem, z nichž lze zmínit především procesy pyrolýzní, parciálně oxidační, redukční (např. hydrogenolýzu) a extrakční (superkritické extrakce, extrakce organickými látkami)⁴⁹. Všechny tyto procesy dělí uhlí na dvě složky. První z nich je tvořena těkavými nebo rozpustnými látkami buď v uhlí přímo přítomnými nebo vznikajícími během procesu (plyny, dehty, „čisté“ uhlí aj.). Druhá složka je pak tvořena uhlíkatým netěkavým nebo nerozpustným zbytkem (koks, polokoks aj.). Všechny tyto procesy lze provozovat za relativně nízkých teplot (stovky $^{\circ}\text{C}$), které nepřesahují teploty varu elementárních těžkých kovů vznikajících za redukčních podmínek. Proto se těžké kovy akumulují v netěkavých složkách, zatímco těkavé produkty zůstávají v podstatě čisté, což umožňuje jejich následné využití jako paliv. Výjimku zde samozřejmě tvoří rtuť, která bude problematická i při těchto nízkých teplotách⁴⁹. Z tohoto důvodu se zdá, že k sorpci iontů Hg by bylo vhodnější použít jiné sorbenty než lignit nebo jiné přírodní materiály. Těžké kovy jsou vesměs známými katalyzátory pyrolýzních reakcí organických látek⁴⁹. Jejich přítomnost zvyšuje výtěžek těkavých produktů pyrolýz, hydrogenolýz, zvyšují produkci vodíku při zplyňování uhlí vodní parou i výtěžek extraktu při extrakci uhlí organickými rozpouštědly. To samozřejmě následně vede k vyššímu zakoncentrování kovů ve zbývajícím netěkavém nebo nerozpustném zbytku. Navíc alespoň v některých případech bylo prokázáno, že kovy mají vyšší katalytickou účinnost pokud jsou zavedeny iontově výměnným (tedy sorpčním)

způsobem, než když se uhlí aditivuje jejich metallocenovými nebo karbonylovými komplexy. Uhlíkaté zbytky s obsahem kovů lze s výhodou dále využít. Kovy na uhlíkatém nosiči jsou stále kvalitními katalyzátory různých procesů, např. odstraňování amoniaku z plynů rozkladem nebo hydrotermického zplyňování organických látek.

Známa je také skutečnost, že přítomnost kovů v uhlí sice snižuje množství z něj připraveného koksu ale výrazně zvyšuje jeho karboxyreaktivitu. To má význam pro jeho použití v pyrometalurgii, kde zvýšený obsah kovů v koksu nemusí vadit.

Zdá se, že neenergetické zpracování při relativně nízkých teplotách různými technologiemi je velmi perspektivní možností pro uhlí se zvýšeným obsahem těžkých kovů⁴⁹

2.3.5.3 Desorpce těžkých kovů z uhlí

Třetím způsobem by mohla být desorpce kovů z uhlí pro jeho následné opětovné použití k sorpci⁴⁹. Ovšem v případě uhlí a jiných přírodních sorbentů, kde adsorpční kapacita dosahuje jednotek až stovek mg g^{-1} , se tento postup zdá být neefektivní. Při loužení kovů adsorbovaných na uhlí čistou vodou lze extrahovat 1–80 % z adsorbovaného množství kovu a tento podíl závisí jak na kvalitě kovu, tak na charakteru uhlí. Lepších výtěžků (80–90 %) lze dosáhnout použitím roztoků komplexotvorných látek tvořících s kovy pevné cheláty (např. EDTA). To umožňuje opakované použití uhlí k sorpci. Srovnatelné výsledky poskytuje loužení adsorbovaných kovů kyselinami, při kterém však dochází k narušování uhlíkatého skeletu. Možným médiem pro extrakci kovů z uhlí jsou i roztoky amoniaku, neboť aminokomplexy kovů se obecně hůře sorbují než aquakomplexy. Přes relativní jednoduchost desorpce kovů z uhlí a jeho recyklovatelnost jako sorbentu se ovšem tento přístup nezdá být akceptovatelným především z ekonomického hlediska⁴⁹.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie

Lignit, přesušen při 105 °C, zrnitost pod 0,2 mm, důl Mír, Mikulčice, evidován 27. 3. 2007

CuCl₂·2H₂O, p.a., Fluka

CdCl₂·2,5H₂O, p.a., Lachema

ZnCl₂, p.a., Fluka

Pb(NO₃)₂, p.a., Lachema

HNO₃, 65 %, p.a. Lach-Ner, šarže PP/2007/986; hustota 1,4 kg dm⁻³

NaOH, p.a. Penta, šarže 290 103

Pufir 4,01, technický pufir, WTW Weilheim, dodáno 27. 11. 2004

Pufir 7,00, technický pufir, WTW Weilheim, dodáno 27. 11. 2004

Standard Cu, Analytika, matrice 2% HNO₃, koncentrace 1,000 ± 0,005 g dm⁻³

Standard Cd, Analytika, matrice 2% HNO₃, koncentrace 1,000 ± 0,005 g dm⁻³

Standard Zn, Analytika, matrice 2% HNO₃, koncentrace 1,000 ± 0,005 g dm⁻³

Standard Pb, Analytika, matrice 2% HNO₃, koncentrace 1,000 ± 0,005 g dm⁻³

KNO₃, p.a., Lachema

NaCl, p.a., Merci

3.2 Použité přístroje

AAS, Varian SpectrAA – 30

Výbojka s dutou katodou pro AAS Cu, Varian, Austrálie, maximální proud 15 mA

Výbojka s dutou katodou pro AAS Cd, Varian, Austrálie, maximální proud 10 mA

Výbojka s dutou katodou pro AAS Zn, Pb, Varian Techtron, Austrálie, plyn Ne, maximální proud 10 mA

pH metr, Mettler Toledo, elektroda Toledo – InLab 410 NTC, pH sonda

Třepačka s vodní lázní, Memmert

3.3 Experimentální postupy

3.3.1 Závislost sorpce na čase

V odměrné baňce 500 ml byl připraven roztok kovů o koncentraci 50 mg l^{-1} rozpuštěním $0,0629 \text{ g CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $0,0510 \text{ g CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $0,0546 \text{ g ZnCl}_2$ a $0,0407 \text{ g Pb(NO}_3)_2$ a následným doplněním obsahu baňky deionizovanou vodou po rysku. Do plastových zkumavek na 50 ml bylo naváženo $0,1 \text{ g}$ lignitu. Z připraveného roztoku kovů se vždy odpipetovalo 20 ml roztoku, který byl přelit do plastové zkumavky a změřilo se pH. Daná hodnota pH nebyla více neupravována neboť se nacházela v požadované oblasti pH 5,5. Roztoky kovů se přelily do zkumavek s naváženým lignitem. Každý experiment pro daný čas byl proveden třikrát. Zalitý lignit roztokem kovů byl umístěn na třepačku po dobu 20; 40; 60; 120 min a jednoho dne.

Pět minut před uplynutím uvedených časů byly vzorky dány do odstředivky po dobu 5 min při otáčkách 4000 rpm a teplotě $25 \text{ }^\circ\text{C}$, následně byly přefiltrovány přes filtr (velikost pórů $0,2 \text{ }\mu\text{m}$). Získaný filtrát se proměřil na AAS.

3.3.2 Závislost adsorpční kapacity na pH

V odměrné baňce 500 ml byl připraven roztok kovů o koncentraci 50 mg l^{-1} rozpuštěním $0,0681 \text{ g CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $0,0523 \text{ g CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $0,0517 \text{ g ZnCl}_2$ a $0,0436 \text{ g Pb(NO}_3)_2$ a následným doplněním obsahu baňky deionizovanou vodou po rysku. Do plastových zkumavek na 50 ml bylo naváženo $0,1 \text{ g}$ lignitu. Z připraveného roztoku kovů bylo vždy odpipetováno 20 ml roztoku, který byl přelit do plastové zkumavky a změřeno pH. Daná hodnota pH byla upravena na požadovanou hodnotu pH (pH 2; 3; 4; 5,5; 7 a 8) pomocí $0,1 \text{ M HNO}_3$, nebo $0,1 \text{ M NaOH}$. Takto upravené roztoky kovů byly přelity do zkumavek s naváženým lignitem. Každý experiment pro dané pH byl proveden třikrát. Zalitý lignit roztokem kovů byl umístěn na třepačku po dobu jednoho dne.

Na druhý den byly vzorky umístěny do odstředivky po dobu 10 min při otáčkách 4000 rpm a teplotě $25 \text{ }^\circ\text{C}$, následně byly přefiltrovány přes filtr (velikost pórů $0,2 \text{ }\mu\text{m}$). Filtrát byl proměřen na AAS.

3.3.3 Adsorpční izotermy pro kovy z jednosložkových roztoků

Do 500 ml odměrné baňky bylo odváženo $0,6706 \text{ g CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ k přípravě roztoku o koncentraci 500 mg l^{-1} . Stejně bylo postupováno i v případě přípravy ostatních roztoků, kdy se navážilo $0,5062 \text{ g CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $0,5252 \text{ g ZnCl}_2$ a $0,3932 \text{ g Pb(NO}_3)_2$. Zásobní roztoky byly ředěny v 100 ml odměrných baňkách na koncentrace 10, 50, 100, 200, 300 a 400 mg l^{-1} . Z každého roztoku bylo třikrát odpipetováno 20 ml a upraveno pH těchto roztoků $0,1 \text{ M HNO}_3$, případně $0,1 \text{ M NaOH}$, na pH 5. Takto upravené roztoky byly přelity do 50 ml plastových zkumavek s naváženým $0,1 \text{ g}$ lignitu. Suspenze lignitu byla umístěna na třepačku po dobu 24 h a na druhý den se nechal lignit odstředit při 4000 rpm, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a po dobu 10 min. Kapalina nad usazeným lignitem byla odsáta stříkačkou a následně přefiltrována přes filtr (velikost pórů $0,2 \text{ }\mu\text{m}$). Filtrát byl proměřen na AAS.

3.3.4 Adsorpční izotermy pro kovy ze směsi při teplotě $25 \text{ }^\circ\text{C}$

V 1000 ml odměrné baňce byl připraven roztok kovů o koncentraci 500 mg l^{-1} rozpuštěním $1,3420 \text{ g CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $1,0101 \text{ g CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $1,051 \text{ g ZnCl}_2$ a $0,7872 \text{ g}$

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ doplněním obsahu baňky deionizovanou vodou po rysku. Z tohoto roztoku bylo postupným pipetováním do 100 ml odměrné baňky připravena sada roztoků o koncentraci v rozmezí 10–400 mg l^{-1} . Do plastových zkumavek na 50 ml bylo naváženo 0,1 g lignitu. Z připraveného roztoku kovů bylo vždy odpipetováno 20 ml roztoku, který byl přelit do plastové zkumavky a změřeno pH. Daná hodnota pH se upravila na hodnotu pH 5 pomocí 0,1 M HNO_3 , nebo 0,1 M NaOH . Takto upravené roztoky kovů byly přelity do zkumavek s naváženým lignitem. Každý experiment pro danou koncentraci byl proveden třikrát. Lignit byl zalit roztokem kovů a umístěn na třepačku po dobu jednoho dne. Na druhý den byly vzorky umístěny do odstředivky po dobu 15 min při 4000 rpm a teplotě 25 °C, následně byly vzorky přefiltrovány přes filtr (velikost pórů 0,2 μm). Získaný filtrát byl proměřen na AAS.

3.3.5 Adsorpční izotermy pro kovy ze směsi při teplotě 35 °C a 45 °C

Příprava a úprava pH roztoků byla shodná s výše popsáním postupem v bodě 3.3.5. Upravené roztoky s pH 5 byly odkládány do vodní lázně třepačky o teplotě 35 °C, v druhém případě do lázně o teplotě 45 °C. Zahřáté roztoky byly přelity do zkumavek s naváženým 0,1 g lignitu. Vzorky byly nechány protřepávat se na třepačce ve vodní lázni po dobu 24 h. Vzhledem k horizontálnímu protřepávání, které bylo poměrně neúčinné v daných zkumavkách, byly vzorky občas ručně protřepány – zvláště na začátku a konci sorpce. Na druhý den byly vzorky odstředěny při 4000 rpm, po dobu 10 min a teplotě 35 °C, druhá sada byla odstředěna při maximální teplotě, kterou umožňuje nastavit odstředivka, tedy 40 °C. Odstředěné vzorky byly uloženy do vodní lázně a postupně přefiltrovány přes filtr (velikost pórů 0,2 μm). Získané filtráty byly proměřeny na AAS.

3.3.6 Desorpce kovů z lignitu

Do 200 ml odměrné baňky byl připraven zásobní roztok směsi kovů rozpuštěním 0,1079 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,0844 g $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, 0,0829 g ZnCl_2 a 0,0540 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Zředěním výchozího roztoku byly získány roztoky v koncentračním rozmezí 10–200 mg l^{-1} . Vzhledem k navážce $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ byla koncentrace olova ve směsi iontů roztoku vždy nižší oproti ostatním kovům. Z připravených roztoků bylo pipetováno po 20 ml, upravilo se pH pomocí 0,1 M HNO_3 , případně 0,1 M NaOH na hodnotu pH 5. Takto upravenými roztoky byly zality navážky 0,1 g lignitu. Suspenze byla umístěna na třepačku po dobu 24 h. Na druhý den byl lignit odstředěn (4000 rpm, 10 min a 25 °C) a roztok nad lignitem se přefiltroval přes filtr (velikost pórů 0,2 μm) a následně proměřil na AAS.

Zbylý lignit v jednotlivých zkumavkách byl promyt 2,5 cm^3 deionizované vody a obsah se nechal odstředit při 4000 rpm, 25 °C po dobu 5 min. Voda byla od usazeného lignitu odlita a k lignitu ve zkumavkách bylo odpipetováno 20 ml deionizované vody za účelem desorpce kovů. Suspenze byla umístěna na dobu 24 h na třepačku. Druhý den byl lignit odstředěn (4000 rpm, 10 min a 25 °C), roztok přefiltrován přes filtr a získaný filtrát se proměřil na AAS.

3.3.7 Vliv KNO_3 a NaCl na sorpci směsi kovů

V 500 ml odměrné baňce byl připraven roztok kovů o koncentraci 50 mg l^{-1} rozpuštěním 0,0662 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,0502 g $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, 0,0523 g ZnCl_2 a 0,0403 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Ze zásobního roztoku bylo vždy odpipetováno třikrát 20 ml pro přípravu dané koncentrace KNO_3 . Koncentrace KNO_3 byly zvoleny následovně: 0,1; 0,25; 0,5; 0,75 a 1,0 mol dm^{-3} . Do každého objemu byla nasypána příslušná navážka KNO_3 .

Ve 250 ml odměrné baňce byl připraven roztok kovů o koncentraci 50 mg l^{-1} rozpuštěním $0,0335 \text{ g CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $0,0236 \text{ g CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $0,0261 \text{ g ZnCl}_2$ a $0,0215 \text{ g Pb(NO}_3)_2$. Ze zásobního roztoku bylo vždy odpipetováno třikrát 20 ml pro přípravu dané koncentrace NaCl . Koncentrace NaCl byly zvoleny následovně: $0,1$; $0,25$; $0,5$; $0,75$ a $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$. Do každého objemu byla nasypána příslušná navážka NaCl . Vzorky byly protřepány, upravilo se jejich pH $0,1 \text{ M HNO}_3$ na $\text{pH } 5$ a následně se těmito roztoky zalil lignit. Suspenze byla umístěna na třepačku po dobu 24 h . Na druhý den byly vzorky odstředěny (4000 rpm , 10 min , $25 \text{ }^\circ\text{C}$) a přefiltrovány přes filtr (velikost pórů $0,2 \text{ }\mu\text{m}$). Filtrát byl proměřen na AAS.

3.3.8 Sorpce na lignitu kovů o koncentraci 1 a 10 mg l^{-1} .

Do 25 ml odměrné baňky bylo nasypáno $0,0328 \text{ g CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $0,0267 \text{ g CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $0,0264 \text{ g ZnCl}_2$ a $0,0200 \text{ g Pb(NO}_3)_2$ za účelem přípravy výchozího roztoku, který byl následně rozředěn v 100 ml odměrných baňkách na koncentrace 1 a 10 mg l^{-1} . Do 50 ml plastových zkumavek byl naváženo $0,1 \text{ g}$ lignitu. Pro každou koncentraci byly provedeny tři opakování. Bylo upraveno pH $0,1 \text{ M HNO}_3$ na $\text{pH } 5$, suspenze protřepána a umístěna na třepačku po dobu 24 h . Na druhý den byly vzorky odstředěny (4000 rpm , 10 min , $25 \text{ }^\circ\text{C}$) a přefiltrovány přes filtr (velikost pórů $0,2 \text{ }\mu\text{m}$). Filtrát byl proměřen na AAS.

3.4 Metodika vyhodnocení koncentrace iontů kovů po sorpci

Koncentraci iontů kovů po sorpci, které se nenasorbovaly na lignitu a zůstaly v roztoku, jsem stanovoval pomocí plamenové atomové absorpční spektrometrie AAS.

3.4.1 Postup měření na AAS

Po proběhnutí sorpce byla suspenze lignitu a roztoku kovů od sebe oddělena centrifugací a následně byl roztok nad usazeným lignitem ještě přefiltrován, aby byl prostý zbytků lignitu. Získaný filtrát byl proměřen na AAS pro kovy Pb, Cu, Cd a Zn. Oddělení lignitu od roztoku bylo prováděno především proto, aby nedošlo k ucpání kapiláry a případnému ovlivňování stanovení koncentrace kovů spalováním lignitu v hořáku.

Pro stanovování kovů byla zvolena příslušná výbojka, která se nechala alespoň 20 min zahřívat, a nastavily se specifické parametry pro změření daného kovu. Přehled parametrů pro jednotlivé výbojky s dutou katodou jsou uvedeny v tabulce 7.

Tabulka 7 Parametry pro práci na AAS.

<i>Prvek</i>	<i>Vlnová délka (nm)</i>	<i>Velikost štěrbin (mm)</i>	<i>Pracovní proud (mA)</i>
Pb	283,3	0,5	10
Cu	324,8	0,5	4
Cd	228,8	0,5	4
Zn	213,9	1,0	5

Po zahřátí výbojky byl spuštěn acetylen (průtok $3,5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$) a vzduch (průtok $1,5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$). Nastavení výšky hořáku bylo 13,5 mm. Pro samotné proměření vzorků se nejprve změřil blank (deionizovaná voda) a kalibrační roztoky, které byly připraveny ze standardů pro jednotlivé kovy. Přehled koncentrací kalibračních roztoků je uvedena v tabulce 8. Na základě proměření kalibračních roztoků program AAS sestrojil kalibrační křivku. Vzorky byly pak změřeny zasunutím kapiláry do roztoku a program AAS po následném vyhodnocení zobrazil změřenou koncentraci vzorku.

Po ukončení měření se nechala kapilára po dobu asi 5 min „propláchnout“ okyselenou (HNO_3) deionizovanou vodou. Poté byl uzavřen přívod acetylenu, plamen se nechal dohořet a nakonec byl vypnut i kompresor pro přívod vzduchu.

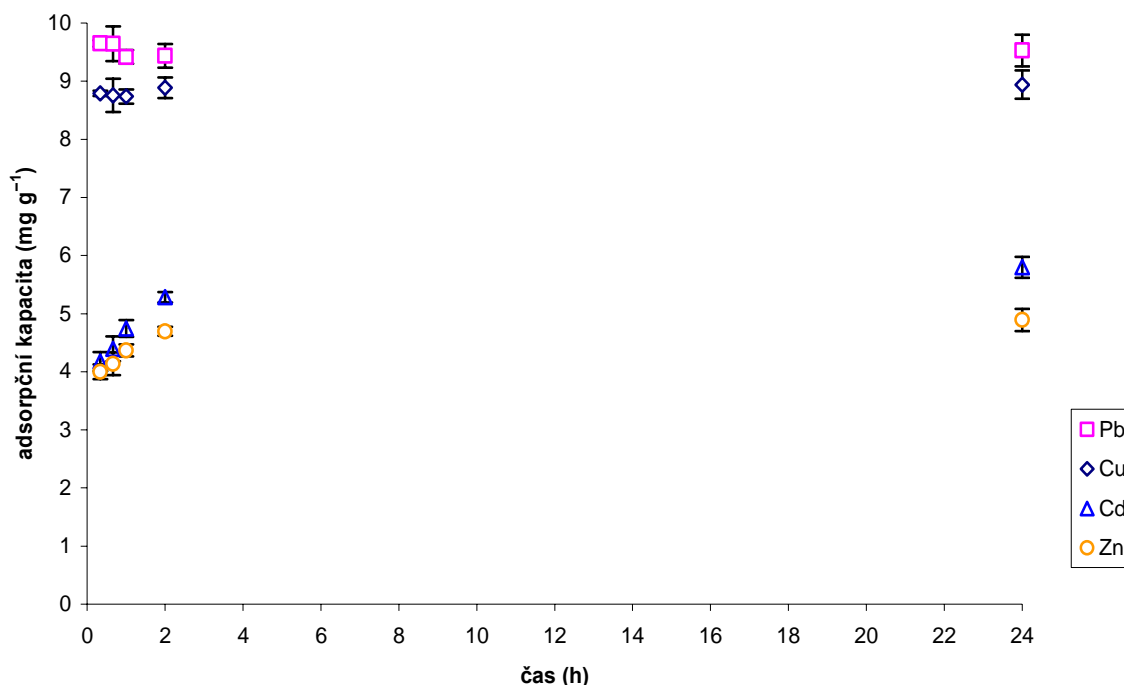
Tabulka 8 Koncentrace kalibračních roztoků pro tříbodovou kalibrační křivku na AAS.

<i>Prvek</i>	<i>1. roztok (mg l^{-1})</i>	<i>2. roztok (mg l^{-1})</i>	<i>3. roztok (mg l^{-1})</i>
Pb	2,5	5,0	10,0
Cu	1,0	2,0	4,0
Cd	0,2	0,4	0,8
Zn	0,24	0,5	1,0

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Závislost sorpce na čase

Studium sorpce kinetiky, tj. závislosti adsorpční kapacity na čase, ukázalo, že sorpční proces probíhá velmi rychle, viz Obr. 2. Během prvních dvaceti minut proběhla sorpce v největší míře, dále pokračovala s pozvolným nárůstem. Po dvou hodinách lze pozorovat, že adsorpční kapacita se mění nepatrně a tudíž lze mluvit s ohledem na praktické využití, že po dvou hodinách sorpce probíhá blízko rovnováhy. Doba sorpce kovů na lignitu byla stanovena na 24 h. Tato doba byla dále používána i pro následující sorpční experimenty. V případě Pb^{2+} a Cu^{2+} iontů v rozmezí 20 až 60 min došlo k poklesu adsorpční kapacity, což lze vysvětlit tak, že olovo a měď, jako nejrychleji sorbující se kovy, zaujaly sorpční místa, z nichž byly posléze vytěsněny kadmiiem a/nebo zinkem. Při bližším pohledu na graf je vidět, že kadmium dosahuje ze všech sorbujících se kovů nejpomaleji rovnováhy.



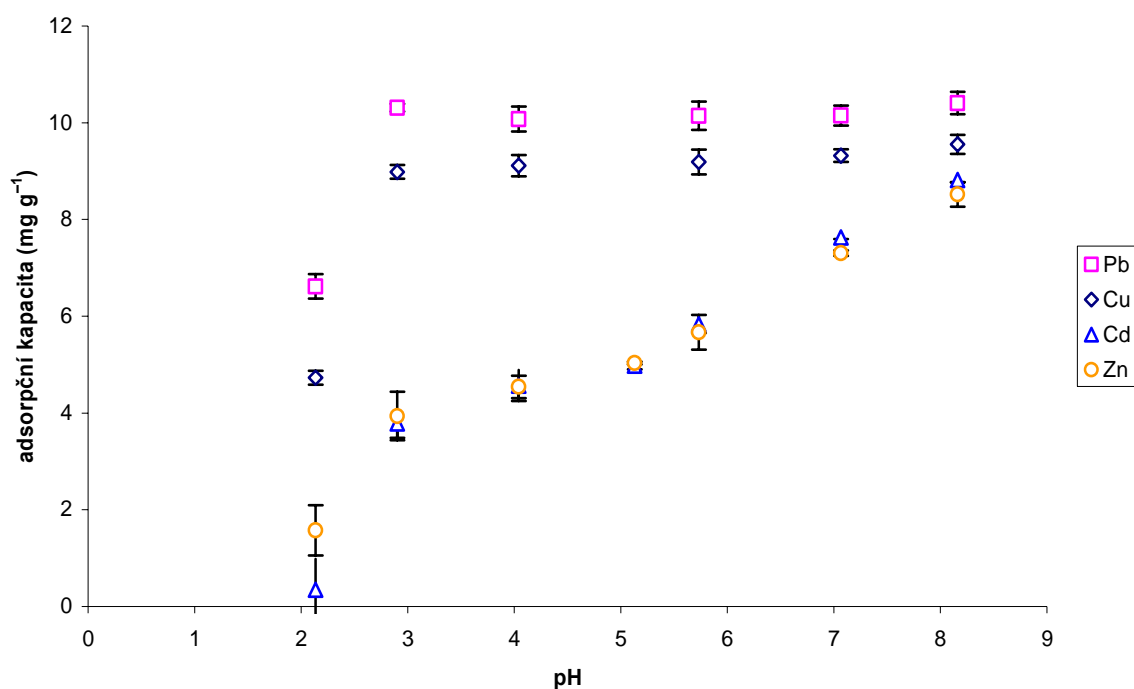
Obr. 2 Závislost adsorpční kapacity na čase pro sorpci směsi kovů; navážka lignitu 0,1 g, počáteční koncentrace 50 mg l⁻¹, pH 5,5, objem roztoku 20 ml.

Sorpci tedy lze popsat jako dvoufázový proces, kdy v první fázi dochází velmi rychle k sorpci, kdežto druhá fáze je spíše charakterizována velmi pozvolným průběhem. První, nejrychlejší fázi lze vysvětlit jako důsledek přítomnosti velkého a nepokrytého povrchu, na který se snadno mohou sorbovat ionty kovů, kdežto druhá, pomalejší fáze je spíše řízena difúzí, kdy ionty kovů pronikají póry lignitu¹².

Zvolený čas jako rovnovážný, tj. dobu, kdy sorpce probíhá rovnovážně, se u jednotlivých autorů značně liší, což je dáno experimentálními podmínkami, včetně použitého lignitu, typu adsorbátu apod., např. Havelcová a spol.⁵ používali čas k sorpci 6 h, Karabulut a spol.³⁹ zvolili po dosažení rovnováhy Cu a Zn za 20 min jako dobu sorpce 1 h, Pehlivan a Gode⁴³ zvolili 1 h, Arpa a spol.⁴⁷ prováděli sorpci po dobu 20 min.

4.2 Závislost adsorpční kapacity na pH

Sledovaná závislost rovnovážné adsorpční kapacity na pH pro koncentraci iontů 50 mg l^{-1} je vynesena v grafu, viz Obr. 3. Z průběhu je patrné, že v případě Pb^{2+} a Cu^{2+} iontů adsorpční kapacita roste strmě do pH 3, v oblasti pH 3–8 se hodnota adsorpční kapacity v podstatě nemění. Jinak je tomu v případě Zn^{2+} a Cd^{2+} iontů, kdy v rozmezí pH 2–3 sice rovněž dochází k strmému nárůstu adsorpční kapacity, ale v rozmezí pH 3–8 nadále pokračuje lineární růst adsorpční kapacity, třebaže s nižší strmostí. Z obdržných výsledků bylo nakonec zvoleno pro sorpci kovů na lignitu jako vhodné pH 5,0. Při vyšším pH začíná docházet k hydrolyze iontů a srážení kovů ve formě hydroxidů.

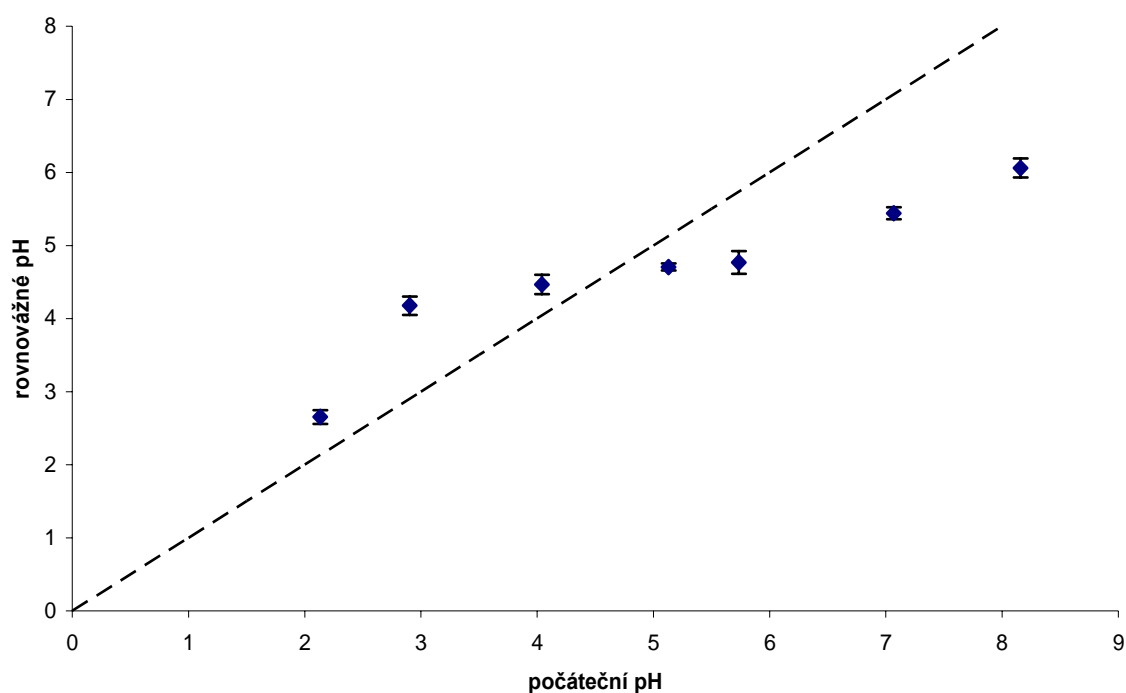


Obr. 3 Závislost adsorpční kapacity na pH pro sorpci kovů ve směsi; navážka lignitu 0,1 g, počáteční koncentrace 50 mg l^{-1} , doba sorpce 24 h, objem roztoku 20 ml.

Sorpce iontů kovů na lignitu je především popisována iontovou výměnou a tvorbou komplexů^{5,39,43}. Funkční skupiny zodpovědné za sorpční procesy obsahují buď dusík nebo kyslík. Ze skupin obsahujících kyslík to mohou být takové jako hydroxyl, karboxyl, fenol, methoxyl atd., nicméně, pro sorpci na lignitu patří k nejdůležitějším funkčním skupinám karboxylové a fenolické hydroxylové. Na sorpci kovů může být nahlíženo jako na rovnovážnou reakci schématicky zapsanou následovně pro příklad karboxylové skupiny¹²:



V rovnovážné reakci při pH nižším než 2, kdy je přítomna vysoká koncentrace vodíkových iontů, je směr reakce (1) posunut doleva, což znamená, že iontově výměnné skupiny jsou především protonizované a tudíž v menší míře k dispozici pro iontovou výměnu nebo tvorbu komplexů¹². Karboxylové skupiny uhlí mohou být značně deprotonizované v roztoku mezi pH 2–5, rovnice (2) tak výrazně směřuje doprava, s rostoucím pH roztoku tudíž vzrůstá odstranění kovových iontů z roztoku. Hlavní mechanismus odstraňování kovů z roztoku v tomto rozmezí pH je způsobeno iontově výměnným procesem nebo tvorbou komplexů. Při rostoucím pH je potřeba brát v potaz, že některé kovy nad pH 6 jsou hydrolyzovány a začínají se srážet ve formě hydroxidů (3)¹². Je velmi dobře známo, že např. dvě vedlejší hydroxyskupiny mohou vytvořit s dvojmocným iontem kovu komplexní sloučeninu s koordinačním číslem čtyři za současného uvolnění dvou iontů vodíku do roztoku⁴³. Komplexní sloučeniny dále mohou tvořit kovy i s jinými funkčními skupinami jako jsou karboxylové, fenolové, methoxylové aj. Pehlivan s Godem⁴³ uvažují, že na sorpci kovů na lignitu se uplatňují i vodíkové vazby. Skutečnost, že sorpce na jihomoravském lignitu probíhá převážně tvorbou komplexních sloučenin potvrzují i výsledky provedeného desorpčního testu, kdy se uvolnilo zanedbatelné množství kovů (desorpční účinnost do 3 %).



Obr. 4 Závislost rovnovážného pH na počátečním pH pro sorpci ze směsi kovů, čárkovaná čára představuje pomocnou přímku $x = y$; navážka lignitu 0,1 g, počáteční koncentrace 50 mg l^{-1} , doba sorpce 24 h, objem roztoku 20 ml.

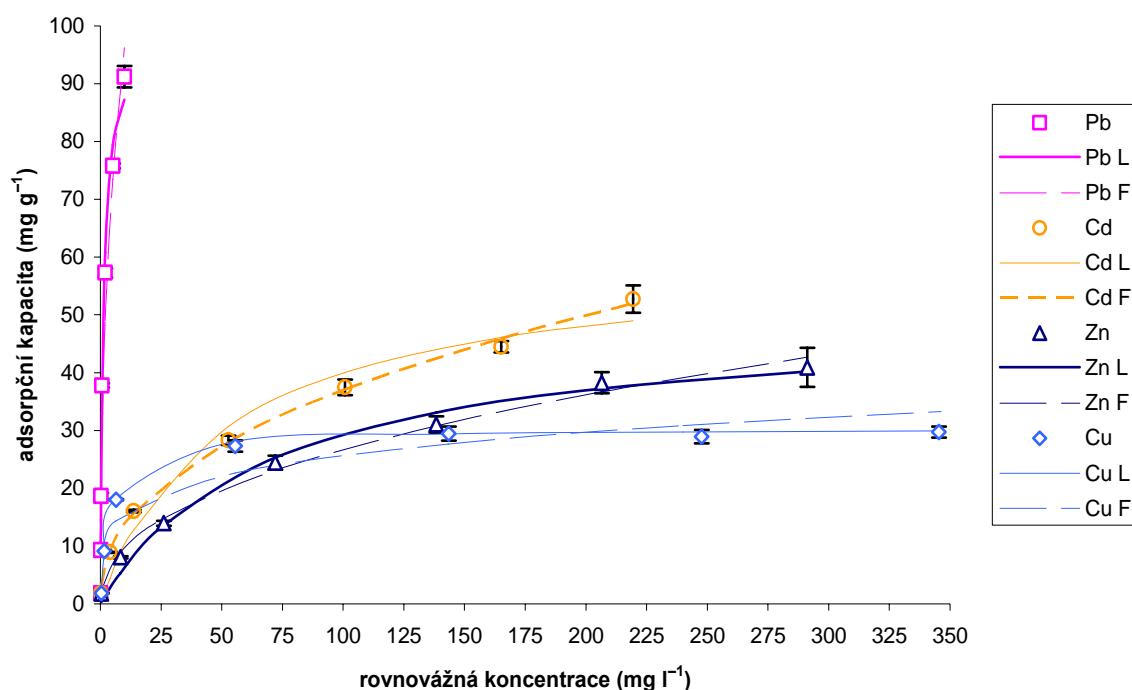
Vynesením závislosti rovnovážného pH na počátečním pH, viz Obr. 4, lze pozorovat, že v silně kyselé oblasti pH (asi do pH 3) dochází k nárůstu rovnovážného pH, což poukazuje na kompetici mezi ionty těžkých kovů a H^+ o vazebná místa na lignitu s původně navázanými výměnnými kationty⁵. S rostoucím pH začíná rovnovážné pH klesat, neboť se uvolňuje proton výměnou za iont kovu, což lze pozorovat v grafu jako „konstantní“ průběh. Od počáteční hodnoty pH 6 je pozorován pokles rovnovážného pH vzhledem k počátečnímu

pH, což tedy Havelcová a spol.⁵ vysvětluje jako důsledek hydrolyzy iontů kovů a případně jejich srážení na hydroxidy.

Zvolené pH 5,0 jako optimální pro sorpce směsi kovů na jihomoravském lignitu se pohybuje v rozmezí běžně používaného i jinými autory, např. Havelcová a spol.⁵ používali rovněž pH 5,0, Karabulut a spol.³⁹ zvolili pH 4,0 nebo Pehlivan a Arslan¹² pracovali v rozmezí pH 4,0–5,5.

4.3 Adsorpční izotermy pro ionty kovů z jednosložkových roztoků

V rozmezí koncentrace kovů 10–500 mg l⁻¹ při pH 5 byly provedeny sorpční experimenty z roztoku obsahující pouze jeden druh iontu kovu. Z výsledků vyplynulo, viz Obr. 5, že na jihomoravském lignitu se ve značné míře sorbují obzvláště ionty Pb²⁺, za ním následují Cd²⁺, dále Zn²⁺ a Cu²⁺. Pořadí afinity kovů k lignitu lze tedy vyjádřit jako Pb >> Cd > Zn > Cu. U různých autorů lze nalézt rozdílné pořadí afinity iontů kovů k lignitu. Havelcová a spol.⁵ uvádí Pb >> Cu ≥ Cd > Zn, kdežto Pentari a spol.²³ dospěli k pořadí Pb >> Cd ≥ Cu >> Zn, a Pehlivan s Godem⁴³ v případě lignitu z Yarikkaya zjistili sled Zn > Cu > Cd > Pb a pro lignit z Kaşıkara Zn > Pb > Cd > Cu. Další pořadí pro lignity z různých lokalit pro tyto kovy lze najít v jiné práci Pehlivana⁴⁶.



Obr. 5 Adsorpční izotermy pro ionty kovů sorbované z jednosložkových roztoků a jim příslušné Langmuirovy (čárkovaná čára) a Freundlichovy izotermy (spojitá čára); navážka lignitu 0,1 g, počáteční koncentrace 10–500 mg l⁻¹, doba sorpce 24 h, objem roztoku 20 ml, pH 5, teplota 25 °C.

Ze závislosti adsorpční účinnosti na koncentraci, viz Obr. 6, je vidět, že při nízkých koncentracích je sorpce iontů kovů velmi vysoká. Sorpční schopnost lignitu vůči Pb zůstává téměř neměnná až k vyšším koncentracím, kdy se teprve objevuje nepatrný pokles.

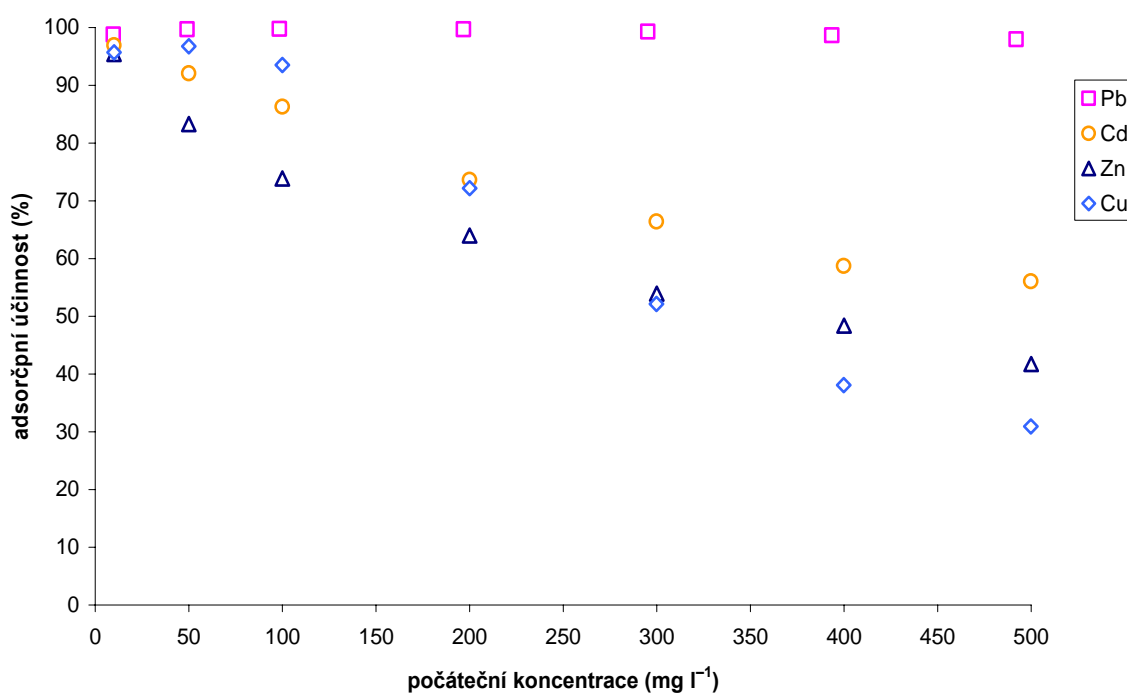
K popisu experimentálních dat byl zvolen model Langmuirovy a Freundlichovy izotermy. Tyto dva modely jsou nejčastěji využívány k popisu sorpce těžkých kovů na lignitu a jiných

biosorbentech. Langmuirova a Freundlichova izoterma byla původně používána pro popis adsorpce plynů⁵⁰. Přehled jiných příkladů izoterem využitelných v sorpci těžkých kovů na biosorbentech je možné najít např. v článku Febrianta a spol.⁵⁰.

Langmuirova izoterma je teoreticky odvozená rovnice na základě kinetických představ (rychlost adsorpce a desorpce je stejná) a předpokladů, že se vytváří jen jedna vrstva molekul, adsorpce je stejně pravděpodobná na všech místech povrchu a adsorbované molekuly se vzájemně neovlivňují⁵¹. Neboli jinými slovy Langmuirův model předpokládá, že sorpční proces probíhá na homogenním povrchu, který obsahuje stálý počet sorpčních míst o stejné sorpční energii a sorpce probíhá dokud se na povrchu nevytvoří monovrstva⁵. Aplikací těchto předpokladů a kinetického principu lze Langmuirovu izoterma psát⁵⁰ ve tvaru

$$q = \frac{Q_{\max} \cdot b \cdot c}{1 + b \cdot c} \quad (4)$$

kde Q_{\max} je maximální adsorpční kapacita, c je rovnovážná koncentrace a b je konstanta, která vyjadřuje afinitu adsorpčních center k adsorbátu – formálně představuje poměr rychlostní konstanty adsorpce a desorpce. Konstanta b je také někdy označována jako Langmuirova konstanta. Mez nasycení sorbentu je ovlivněna několika faktory, např. počtem sorpčních míst sorbentu, dostupností těchto míst, jejich chemickým stavem, afinitou mezi kovem a sorpčním místem apod.



Obr. 6 Závislost adsorpční účinnosti na počáteční koncentraci pro ionty kovů z jednosložkových roztoků; navážka lignitu 0,1 g, počáteční koncentrace 10–500 mg l⁻¹, doba sorpce 24 h, objem roztoku 20 ml, pH 5, teplota 25 °C.

Freundlichova izoterma je empirickou rovnicí⁵⁰. Uvádí se však, že Freundlichův model popisuje sorpci na energeticky heterogenním povrchu, který není omezen na tvorbu monovrstvy⁵. Rovnice Freundlichovy izotermy⁵⁰ má tvar

$$q = k \cdot c^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

kde q je adsorpční kapacita, k je konstanta, c je rovnovážná koncentrace a $1/n$ je konstanta, která se někdy označuje jako faktor heterogenity. Někteří autoři⁴⁴ uvádějí, že konstanta k je mírou adsorpční kapacity a $1/n$ je konstanta vyjadřující intenzitu adsorpce. Proces podporující průběh adsorpce⁵⁰ má tendenci mít Freundlichovu konstantu n mezi 1 a 10. Větší hodnoty n (neboli menší hodnoty $1/n$) poukazují na silnější interakce mezi sorbentem a těžkým kovem, kdežto situace $1/n$ rovnající se 1, indikuje lineární průběh adsorpce a vedoucí k tomu, že všechna adsorpční místa mají stejnou energii. Freundlichova rovnice není vhodná k předvídání rovnovážných dat adsorpce při velmi vysokých koncentracích. Navíc tato rovnice se neredukuje na lineární tvar při velmi nízkých koncentracích a při vysokých koncentracích nedosahuje meze, ale pokračuje její průběh do nekonečna⁵⁰.

Tabulka 9 Výsledky obdržené nelineární regresí pro kovy sorbované z jednosložkových roztoků.

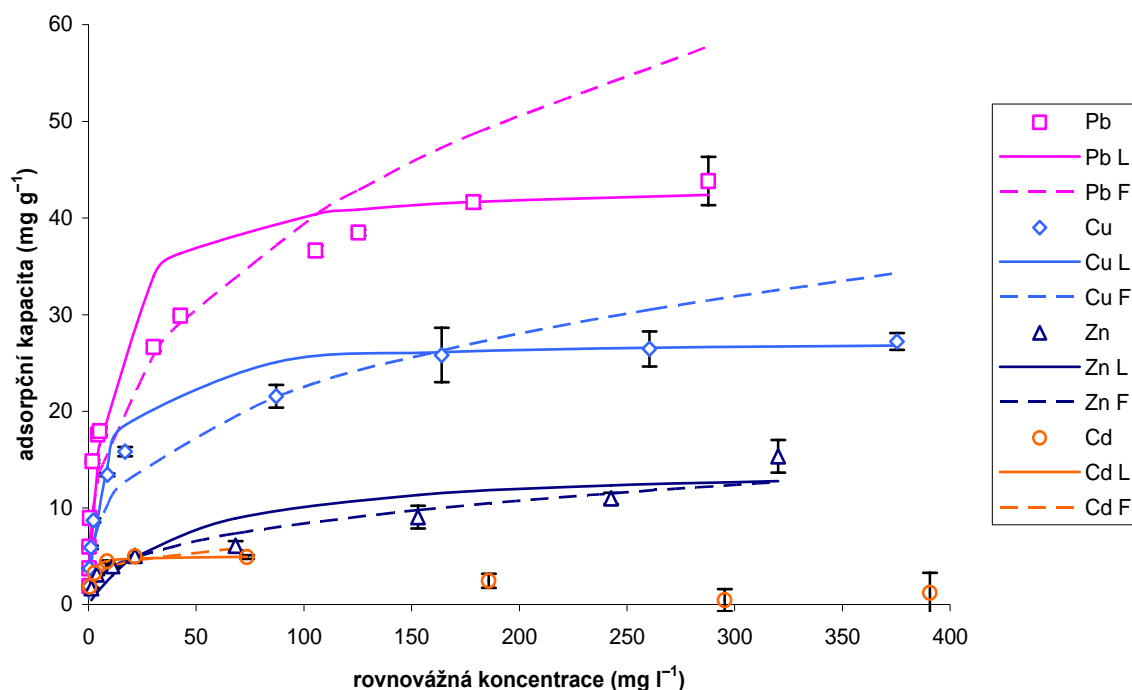
Iont kovu	Freundlichova izoterma			Langmuirova izoterma		
	k ($\text{mg}^{1-1/n} \text{l}^{1/n} \text{g}^{-1}$)	$1/n$	R^2	Q_{\max} (mg g^{-1})	b (l mg^{-1})	R^2
Pb	37,01	0,417	0,9350	97,82	0,833	0,9777
Cu	9,73	0,210	0,8562	30,28	0,233	0,9955
Zn	3,52	0,440	0,9919	49,88	0,014	0,9809
Cd	5,00	0,434	0,9975	60,34	0,020	0,9647

Přehled vyhodnocení experimentálních dat pro jednotlivé kovy na lignitu zvolenými modely izoterem udává tabulka 9. Vyhodnocení bylo provedeno nelineární regresí pomocí programu Origin. Z tabulky je patrné, že pro popis průběhu sorpce vyhovuje jak Langmuirůva, tak i Freundlichova rovnice. Pouze v případě Cu na základě koeficientu spolehlivosti R^2 (získaného z nelineární regrese programem Origin) se zdá být vhodnější přece jen Langmuirova izoterma. Maximální adsorpční kapacita vypočítaná z Langmuirovy izotermy je pro Pb 97,82 mg g^{-1} , Cd 60,34 mg g^{-1} , Zn 49,88 mg g^{-1} , a Cu 30,28 mg g^{-1} . Freundlichovy konstanty pro jednotlivé kovy poukazují na příznivý průběh sorpce na lignitu a že interakce mezi sorbentem a kovem jsou silné. V tomto ohledu se výsledky shodují i s jinými pracemi^{5,23}. Na základě získaných údajů lze konstatovat, že jihomoravský lignit dosahuje ve srovnání s jinými lignity podobných adsorpčních kapacit pro zkoumané kovy, např. práce^{12,23,43,46}, nebo mnohem vyšších, viz práce³⁹, a je tedy využitelný k sorpci těchto kovů z odpadních vod.

4.4 Adsorpční izotermy pro ionty kovů ze směsi při 25 °C

Na základě provedeného experimentu sorpce kovů ze směsi při pH 5 v rozmezí počátečních koncentrací kovů 10–500 mg l^{-1} byly získány adsorpční izotermy po vynesení závislosti adsorpční kapacity na rovnovážné koncentraci kovů, viz Obr. 7. Z grafu je zřejmé, že posloupnost sorpce kovů k lignitu dle velikosti maximálních hodnot adsorpčních kapacit klesá podle pořadí Pb > Cu > Zn > Cd. V případě kadmia bylo ovšem po dosažení maxima adsorpční kapacity (při počáteční koncentraci 100 mg l^{-1}) pozorován postupný pokles adsorpční kapacity až k nule, tj. k situaci, kdy Cd^{2+} ionty se přestaly na lignitu sorbovat. Je to poměrně zajímavé zjištění ve srovnání s pozorováním sorpce z jednosložkových roztoků, kdy

Cd^{2+} ionty se na lignitu sorbovaly s maximální adsorpční kapacitou $60,34 \text{ mg g}^{-1}$ (podle Langmuirovy izotermy) jako druhé v pořadí hned za olovem. S tímto poklesem sorpce kadmia může souviset výrazný nárůst sorpce Zn, jehož závislost adsorpční kapacity na koncentraci má spíše charakter lineárního růstu.



Obr. 7 Adsorpční izoterma pro experimentální data a jim příslušnou Langmuirovu (spojitá čára) a Freundlichovu izotermu (čarkovaná čára); navážka lignitu 0,1 g, počáteční koncentrace 10–500 mg l^{-1} , doba sorpce 24 h, objem roztoku 20 ml, pH 5, teplota 25 °C.

Experimentální data byla vyhodnocena nelineární regresi pomocí programu Origin pro Freundlichovu a Langmuirovu izotermu, výsledky viz Tabulka 10 na str. 35. Na základě srovnání koeficientů spolehlivosti R^2 je patrné, že vhodným modelem pro popis sorpce Pb, Cu a Cd je Langmuirova izoterma, v případě Zn je spíše vhodnější Freundlichova izoterma, což potvrzuje výše uvedené, že průběh sorpce Zn iontů má spíše lineární charakter. Freundlichova konstanta opět poukazuje na silnou interakci mezi sorbentem a kovem. Maximální adsorpční kapacita podle Langmuirovy izotermy je pro Pb $39,03 \text{ mg g}^{-1}$, Cu $25,94 \text{ mg g}^{-1}$, Zn $15,21 \text{ mg g}^{-1}$, a Cd $5,18 \text{ mg g}^{-1}$. Výsledky bohužel není možné srovnat pro tutéž čtveřici kovů s jinými autory, neboť sorpci ze směsi na lignitu se většinou nezabývají, případně pouze okrajově. Nicméně, z dostupné literatury se lze setkat s prací Allena a Browna⁴², v níž prováděli sorpce iontů Cu, Cd a Zn z jednosložkových roztoků a vícesložkových směsí. Zjistili, že ve všech případech došlo k poklesu maximální adsorpční kapacity pro jednotlivé kovy sorbované ze směsi a že nejméně byla ovlivněna sorpce Cu^{2+} iontů. V případě jednosložkových roztoků zjistili maximální adsorpční kapacitu pro Cd $40,5 \text{ mg l}^{-1}$, Cu $28,0 \text{ mg l}^{-1}$, Zn $24,5 \text{ mg l}^{-1}$ a v případě sorpce ze směsi pro Cd $9,6 \text{ mg l}^{-1}$, Cu $22,9 \text{ mg l}^{-1}$ a Zn $4,6 \text{ mg l}^{-1}$. I v jiných pracích^{23,39,40} bylo pozorováno, že přítomností dalších sorbujících se kovů na lignitu klesá maximální adsorpční kapacita kovů ve srovnání s hodnotou pro sorpci z jednosložkového roztoku. Tuto skutečnost lze vysvětlit poklesem volných sorpčních míst v důsledku kompetice s ostatními ionty o obsazení těchto míst. Karabulut a spol.³⁹ pozorovali

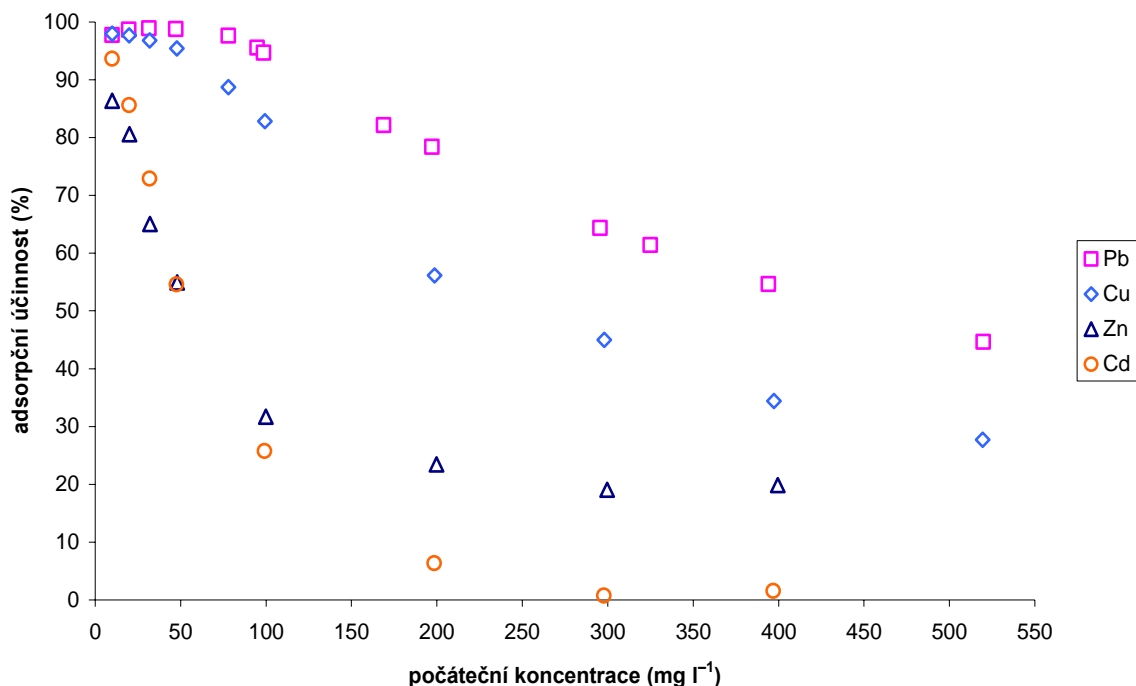
velmi malý pokles v adsorpční kapacitě Cu a Zn ze směsi v porovnání s výsledky sorpce z jednosložkových roztoků. Je možné se domnívat, že i v případě sorpce na jihomoravském lignitu není sorpce Cu výrazně ovlivňována jinými kovy, neboť vykazuje nejmenší změnu v hodnotě maximální adsorpční kapacity. Největší citlivost na přítomnost dalších adsorbátů projevilo Cd, které se dokonce přestalo od jisté koncentrace sorbovat. Pentari a spol.²³ pozorovali při sorpci ze směsi kovů o koncentraci 100 mg l^{-1} , že nejméně citlivý byl Zn, dále pak Cd a Pb a největší citlivost vykazovala Cu.

Tabulka 10 Výsledky obdržené nelineární regresi pro kovy sorbované ze směsi svých roztoků.

Iont kovu	Freundlichova izoterma			Langmuirova izoterma		
	$k (\text{mg}^{1-1/n} \text{ l}^{1/n} \text{ g}^{-1})$	$1/n$	R^2	$Q_{\text{max}} (\text{mg g}^{-1})$	$b (\text{l mg}^{-1})$	R^2
Pb	10,56	0,26	0,9710	39,03	0,196	0,9277
Cu	6,98	0,24	0,9627	25,94	0,146	0,9501
Zn	1,28	0,40	0,9367	15,21	0,016	0,7986
Cd	2,70	0,16	0,7455	5,18	0,720	0,9731

Při bližším pohledu na grafy (viz Obr. 7 a Obr. 8) je vidět, že při nižších koncentracích se ve srovnání se zinkem více sorbuje kadmium, s rostoucí počáteční koncentrací dochází k výraznému poklesu sorpce kadmia. Důvodem může být dána vyšší citlivost Cd k sorpčnímu prostředí, např. v přítomnosti elektrolytů dochází k výraznému poklesu sorpce (v případě NaCl sorpce kadmia vůbec neprobíhá). Dalším ovlivňujícím faktorem je přítomnost jiných sorbujících se kovů, neboť v případě sorpce z jednosložkových roztoků mělo kadmium adsorpční kapacitu výrazněji vyšší než zinek a měď, což také může poukazovat na citlivost sorpce kadmia na lignitu. Navíc je možné předpokládat, že zvolená doba sorpce není pro kadmium zcela příznivá, neboť v experimentu sorpční kinetiky bylo pozorováno, že kadmium dosahuje nejpomaleji rovnovážné koncentrace z celé čtveřice kovů. Tudíž je možné, že sorpce kadmia na lignitu s rostoucí koncentrací kovů vyžaduje mnohem delší čas k dosažení rovnováhy. S poklesem adsorpční kapacity Cd roste sorpce Zn, tato skutečnost, zřejmě souvisí s tím, že kadmium a zinek jsou si chemicky podobné, a důvodem, že se přednostně váže k lignitu kadmium zřejmě souvisí s větší afinitou tohoto kovu v porovnání se zinkem, což by bylo potvrzováno pozorováním, že kadmium dosahovalo v experimentech z jednosložkových roztoků vyšší maximální adsorpční kapacity než Zn.

Průběh adsorpčních účinností, tj. poměr rozdílu počáteční a rovnovážné koncentrace k počáteční koncentraci, se pro některé kovy vzájemně poněkud liší. V případě Pb^{2+} a Cu^{2+} iontů při nižších koncentracích je adsorpční účinnost v podstatě konstantní, teprve s rostoucí koncentrací kovů dochází k poklesu, který má lineární charakter. V případě Zn^{2+} a Cd^{2+} iontů adsorpční účinnost klesá s koncentrací exponenciálně. Zvláště v oblasti nízkých koncentrací je adsorpční účinnost vysoká, což činí jihomoravský lignit vhodným sorbentem pro směs iontů v roztoků. Nicméně, v případě sorpce ze směsi je adsorpční účinnost nižší ve srovnání s adsorpční účinností získanou z jednosložkových roztoků. Tato skutečnost souvisí s poklesem dostupnosti sorpčních míst jinými ionty.

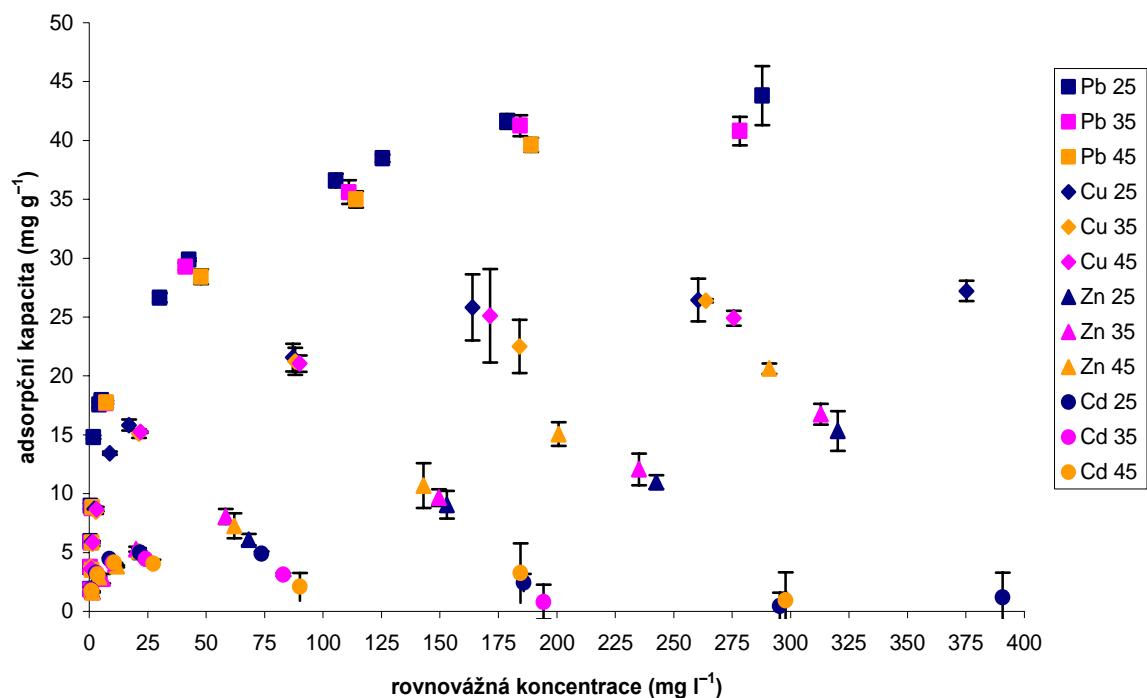


Obr. 8 Závislost adsorpční účinnosti na počáteční koncentraci pro sorpci ze směsi kovů; navážka lignitu 0,1 g, počáteční koncentrace 10–500 mg l⁻¹, doba sorpce 24 h, objem roztoku 20 ml, pH 5, teplota 25 °C.

4.5 Vliv teploty na průběh sorpce

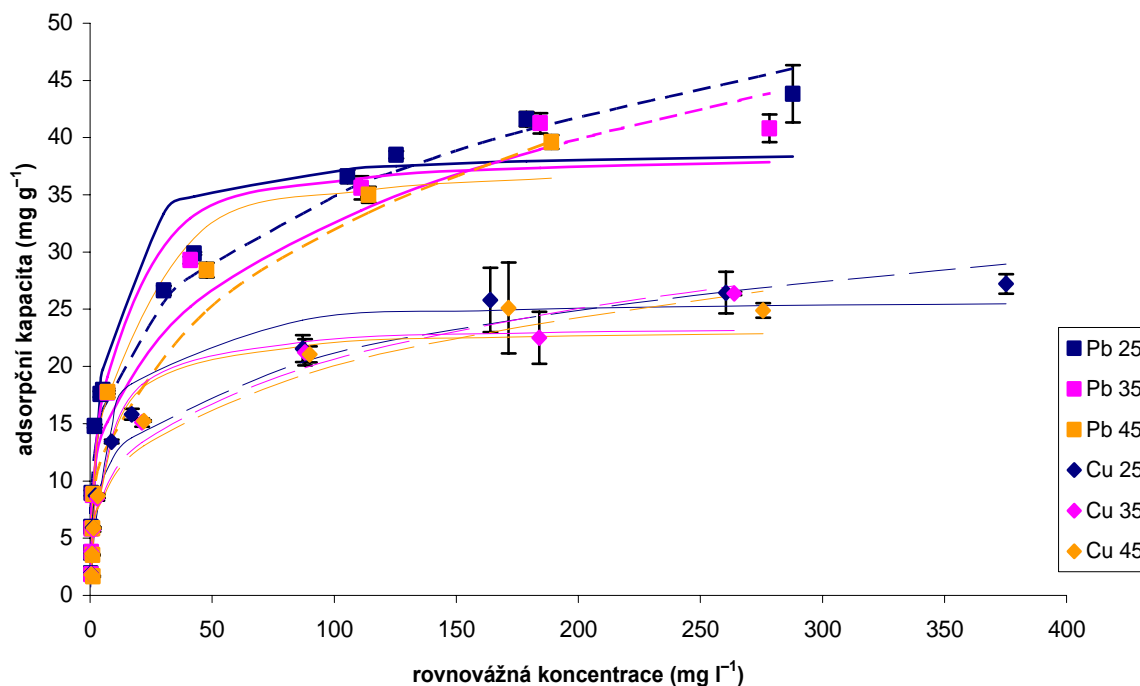
Na základě experimentu, který byl proveden pro sorpci kovů ze směsi při pH 5 v rozmezí koncentrací 10–500 mg l⁻¹ pro teploty 25, 35 a 45 °C, byly získány adsorpční izotermy, jejichž průběh je znázorněn na Obr. 9 a pro lepší přehlednost jsou ještě zvlášť zobrazeny na Obr. 10, Obr. 11 a Obr. 12. V případě iontů olova, mědi a kadmia byl s rostoucí teplotou zaznamenán pokles adsorpční kapacity, pouze v případě iontů zinku rostla adsorpční kapacita s teplotou. Nicméně, vliv teploty na sorpci u olova a mědi byl zanedbatelný. V případě kadmia byla zaznamenána výraznější změna. Při sorpci kadmia byl opět zaznamenán po dosažení své maximální adsorpční kapacity její pozvolný pokles až k nule. Tento pokles při vyšších teplotách započal u počáteční koncentrace 50 mg l⁻¹, při teplotě 25 °C pokles započal při vyšší koncentraci, přibližně 100 mg l⁻¹. Vzrůst adsorpční kapacity s teplotou u zinku lze vysvětlit poklesem sorpce kadmia, neboť tím se uvolní sorpční místa, na která se může přednostně sorbovat zinek na základě jeho podobnosti s kadmíem.

Vliv teploty na sorpci kovů lignitem může zapříčinit pokles nebo nárůst adsorpční kapacity kovů, případně mít za důsledek zanedbatelnou změnu. Například v práci Mohana a spol.⁴⁰ bylo zjištěno, že sorpce Mn²⁺ iontů s rostoucí teplotou klesá, kdežto sorpce Fe²⁺ iontů naopak s teplotou roste. Nárůst adsorpce s klesající teplotou pozoroval i Pehlivan s Arslanem¹², kteří zkoumali sorpci iontů kovů Cu, Ni a Pb při teplotě 20–65 °C. Kuhr a spol.⁵² studovali sorpci Co²⁺ iontů na lignitu v teplotním rozmezí -15 °C až 50 °C a zjistili, že maxima bylo dosaženo při 25 °C, vyšší teploty již neměly na sorpci vliv. S problematikou sorpce kovů na lignitu ze směsi v závislosti na teplotě jsem se z dostupných prací nikde neseťkal.

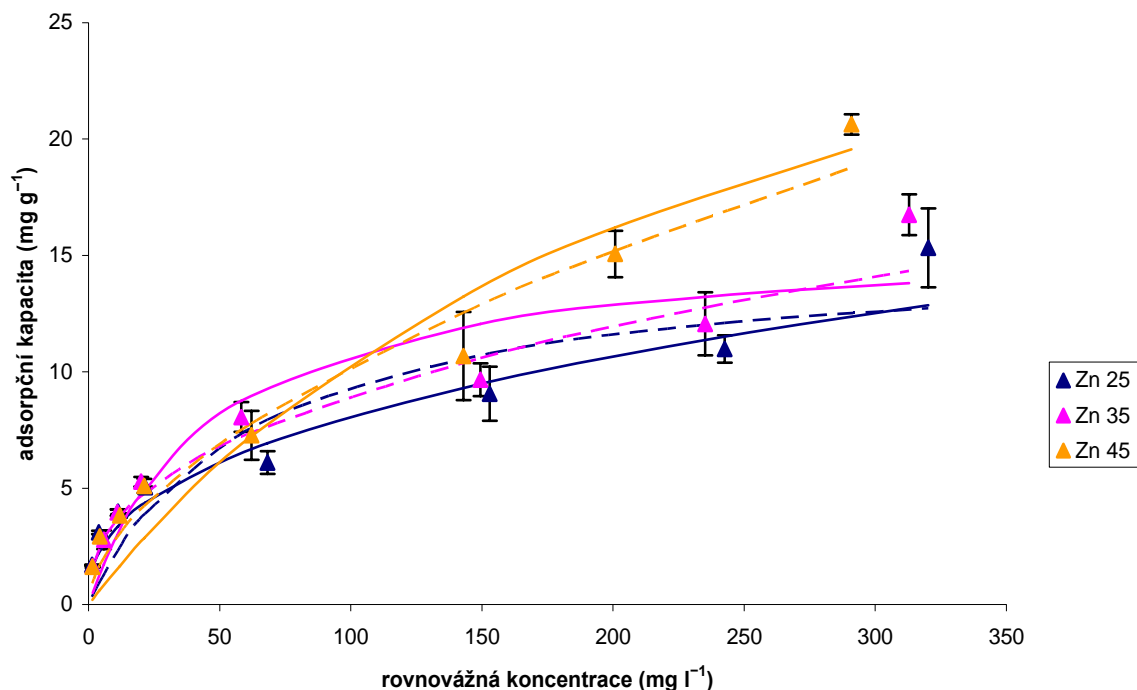


Obr. 9 Adsorpční izotermny pro sorpci směsi kovů na lignitu při teplotě 25, 35 a 45 °C; navážka lignitu 0,1 g, počáteční koncentrace 10–500 mg l⁻¹, doba sorpce 24 h, objem roztoku 20 ml, pH 5,0.

Experimentální data byla opět vyhodnocena nelineární regresi pomocí programu Origin pro Freundlichovu a Langmuirovu izotermou, výsledky viz na str. 39 Tabulka 11.

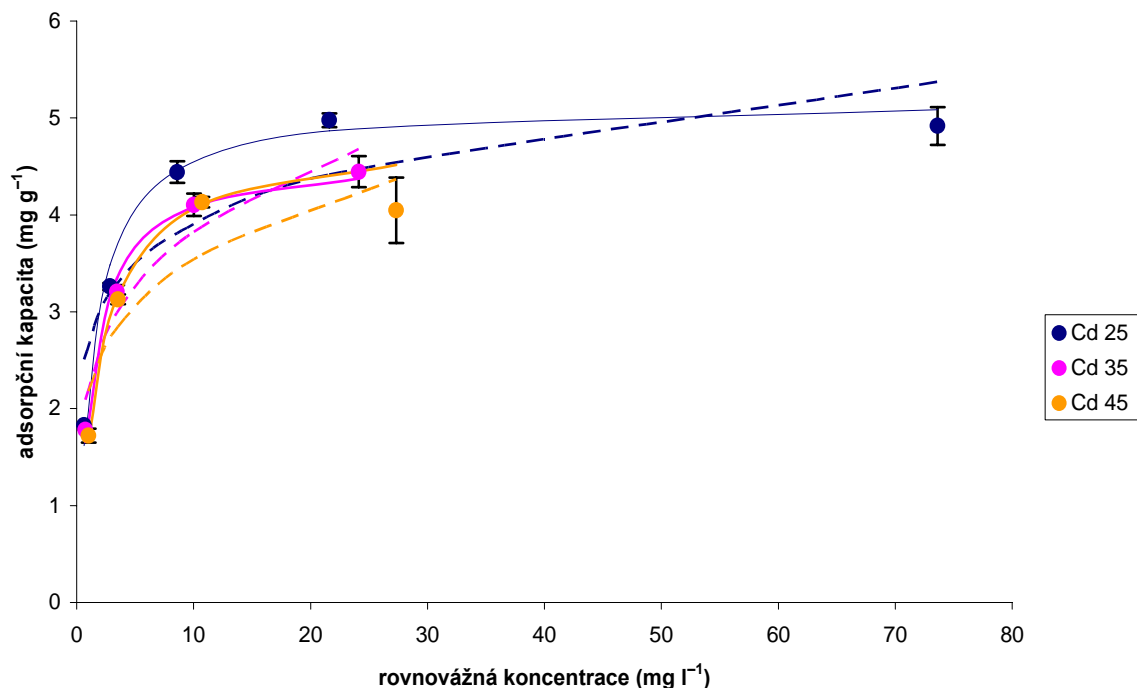


Obr. 10 Adsorpční izoterma Pb a Cu pro sorpci ze směsi čtveřice kovů při teplotách 25, 35 a 45 °C s příslušnými izotermami Freundlichovými (čárkovaně) a Langmuirovými (plná čára); navážka lignitu 0,1 g, počáteční koncentrace 10–500 mg l⁻¹, doba sorpce 24 h, objem roztoku 20 ml, pH 5,0.



Obr. 11 Adsorpční izoterma Zn pro sorpci ze směsi čtveřice kovů při teplotách 25, 35 a 45 °C s příslušnými izotermami Freundlichovými (čárkovaně) a Langmuirovými (plná čára); navážka lignitu 0,1 g, počáteční koncentrace 10–500 mg l⁻¹, doba sorpce 24 h, objem roztoku 20 ml, pH 5,0.

Na základě koeficientu spolehlivosti R^2 (vypočteného rovněž programem Origin) vyplynulo, že Langmuirova rovnice je nejméně vhodná pro popis sorpce zinku na lignitu.



Obr. 12 Adsorpční izoterma Cd pro sorpci ze směsi čtveřice kovů při teplotách 25, 35 a 45 °C s příslušnými izotermami Freundlichovými (čárkovaně) a Langmuirovými (plná čára); navážka lignitu 0,1 g, počáteční koncentrace 10–500 mg l⁻¹, doba sorpce 24 h, objem roztoku 20 ml, pH 5,0.

Kdežto Freundlichova rovnice nejhůře popisuje sorpci kadmia. V případě sorpcí iontů olova a mědi je vhodná jak Langmuirova tak i Freundlichova izoterma. Proložení experimentálních dat pomocí Freundlichovy a Langmuirovy izotermy pro jednotlivé kovy při různých teplotách je vidět na Obr. 10, Obr. 11 a Obr. 12. Na základě zjištěných parametrů z Langmuirovy izotermy lze konstatovat, že vzrůstem teploty z 25 °C na 45 °C došlo ke změně maximální adsorpční kapacity v případě Pb^{2+} iontů z 39,03 na 38,14 $mg\ g^{-1}$, u Cu^{2+} iontů z 25,94 na 23,37 $mg\ g^{-1}$, u Cd^{2+} z 5,18 na 4,82 $mg\ g^{-1}$ a v případě Zn^{2+} z 15,21 na 36,38 $mg\ g^{-1}$. Tato skutečnost poukazuje na to, že vliv teploty na sorpci Pb, Cu a Cd je zanedbatelný. Ovšem v případě Cd vzrůst teploty z 25 °C způsobil, že sorpce kademnatých iontů se po dosažení svého sorpčního maxima začala při vyšší počáteční koncentraci snižovat, jak je i vidět na Obr. 12 (kde nejsou už vyznačeny body po dosažení jejich sorpčního maxima). V případě Zn dochází k nárůstu sorpce s teplotou, který jistě souvisí se snižující se sorpcí kadmia, navíc změna maximální adsorpční kapacity zinku je v porovnání s ostatními kovy znatelně výrazná.

V praktických podmínkách se nízké teploty odpadní vody mohou objevit v zimním období ve venkovním prostředí a velmi horké odpadní vody nejsou až tak časté, a na základě zkušenosti se levné adsorpční materiály jeví jako vhodné sorbenty pro většinu odpadních vod vzhledem k jejím teplotám⁵³. Z tohoto pohledu lze díky vlastním pozorováním konstatovat, že je tomu tak i v případě sorpce kovů na jihomoravském lignitu.

Na základě vyhodnocených experimentálních dat Langmuirovou rovnicí byla vypočítána, postupem běžně publikovaným v literatuře¹², změna standardní entalpie ΔH° , změna standardní entropie ΔS° a změna standardní Gibbsovy energie ΔG° . Výpočet byl proveden z van't Hoffovy rovnice

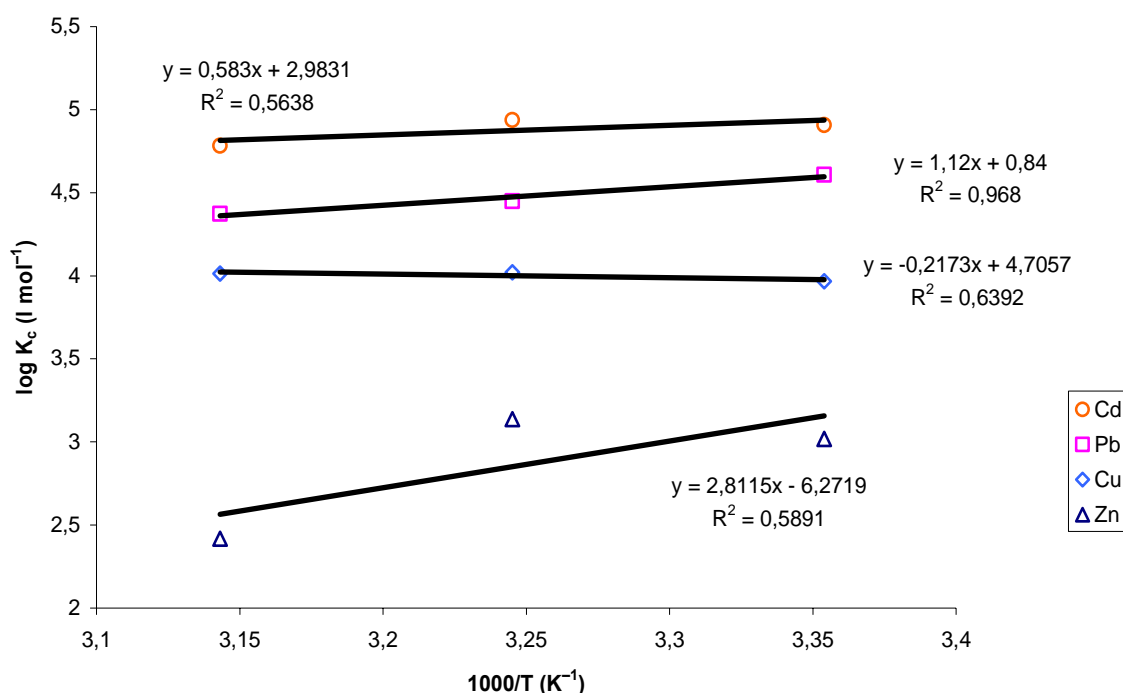
$$\log K_c = \frac{\Delta S^\circ}{2,303 \cdot R} - \frac{\Delta H^\circ}{2,303 \cdot R \cdot T} \quad (6)$$

na základě vynesení závislosti $\log K_c$ na $1/T$, viz Obr. 13, kde K_c je rovnovážná koncentrace získána z Langmuirovy rovnice přepočtem jednotky pro b z $l\ mg^{-1}$ na $l\ mol^{-1}$, viz rovnice (4) na str. 32, ΔS° je změna standardní entropie ($J\ K^{-1}\ mol^{-1}$), ΔH° změna standardní entalpie ($J\ mol^{-1}$), R je univerzální plynová konstanta ($8,314\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$) a T je termodynamická teplota (K).

Tabulka 11 Parametry Freundlichovy a Langmuirovy izotermy pro sorpci směsi kovů na lignitu.

Iont kovu	Teplota (°C)	Freundlichova izoterma			Langmuirova izoterma		
		$k\ (mg^{1-1/n}\ l^{1/n}\ g^{-1})$	$1/n$	R^2	$Q_{max}\ (mg\ g^{-1})$	$b\ (l\ mg^{-1})$	R^2
Pb	25	10,56	0,26	0,9710	39,03	0,196	0,9277
	35	8,58	0,29	0,9610	38,85	0,136	0,9584
	45	6,68	0,34	0,9459	38,14	0,114	0,9632
Cu	25	6,98	0,24	0,9627	25,94	0,146	0,9501
	35	5,68	0,28	0,9697	23,69	0,165	0,9460
	45	5,51	0,28	0,9542	23,37	0,162	0,9519
Zn	25	1,28	0,40	0,9367	15,21	0,016	0,7986
	35	1,36	0,41	0,9610	15,90	0,021	0,8740
	45	0,74	0,57	0,9610	36,38	0,004	0,9030
Cd	25	2,70	0,16	0,7455	5,18	0,720	0,9731
	35	2,25	0,23	0,9015	4,61	0,770	0,9859
	45	2,18	0,21	0,7266	4,82	0,540	0,9982

Je-li změna entalpie záporná, pak probíhá děj exotermický, v případě kladné změny entalpie je děj endotermický. Podle Pehlivana a Arslana¹² záporná změna entropie odpovídá poklesu stupni volnosti adsorbovaných iontů, podle Mohana a spol.⁴⁰ záporná změna entropie naznačuje, že během sorpce daného iontu nedochází ke strukturálním změnám na fázovém rozhraní lignitu a roztoku, naopak je tomu v případě kladné změny entropie, kdy se zvyšuje nepravidelnost na tomto fázovém rozhraní. Záporná změna hodnoty entropie byla zjištěna pouze v případě sorpce zinečnatých iontů, což zřejmě souvisí se skutečností, že s rostoucí teplotou adsorpční kapacita roste. Ve všech případech se potvrdil exotermní děj sorpce na lignitu až na měď, kdy změna standardní entalpie byla kladná. Endotermní průběh adsorpce vysvětluje Qadeer a spol.⁵⁴ tak, že aby se adsorboval iont, musí do jisté míry „obnažit“ svůj hydratační obal, což je spojeno s energetickým požadavkem. Desolvatace iontu je v podstatě endotermní děj a pokud převládne nad teplem uvolněným při sorpci, je ve výsledku sorpce endotermním procesem. Endotermní průběh sorpce pozoroval např. Mohan a spol.⁴⁰ u Fe^{2+} iontů na lignitu, kdy změna standardní entalpie byla $2,12 \text{ kJ mol}^{-1}$. Sorpční proces je ovšem zpravidla hodnocen jako exotermní a to jak na lignitu, tak i na jiných biosorbentech^{12,40,53}. Sorpcí na lignitu z lokality Ilgin obdrželi Pehlivan s Arslanem¹² změnu entalpie pro Cu^{2+} ionty $-0,51 \text{ kJ mol}^{-1}$, pro Pb^{2+} $-21,13 \text{ kJ mol}^{-1}$ a pro Ni^{2+} $-1,15 \text{ kJ mol}^{-1}$.



Obr. 13 Závislost rovnovážné konstanty na teplotě.

Z vyhodnocených dat Langmuirovou rovnicí byla vypočtena¹² i změna standardní Gibbsovy energie podle vztahu

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_c \quad (7)$$

kde ΔG° je změna standardní Gibbsovy energie (J mol^{-1}), R je univerzální plynová konstanta ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T je termodynamická teplota (K) a K_c je rovnovážná konstanta získaná z Langmuirovy rovnice (l mol^{-1}). Záporná hodnota změny Gibbsovy energie značí spontánní průběh děje⁵¹. Vypočtené hodnoty změny standardní Gibbsovy energie, viz Tabulka 12,

potvrzují, že adsorpce kovů probíhá samovolně a pořadí jejich spontánnosti k sorpci na lignitu dle velikosti vypočtené změny standardní Gibbsovy energie je $Cd > Pb > Cu > Zn$. K podobným hodnotám změny standardní Gibbsovy energie dospěl i například Mohan a spol.⁴⁰. V případě sorpce v rozmezí 10–40 °C pro Fe^{2+} ionty vypočítali ΔG° v rozmezí $-25,63$ až $-28,03$ $kJ\ mol^{-1}$ a pro Mn^{2+} od $-17,54$ do $-23,60$ $kJ\ mol^{-1}$. Pehlivan s Godem¹² pozorovali nižší hodnoty změny standardní Gibbsovy energie. Podle Bulgariu a spol.⁵⁵ v případě, že hodnoty ΔG° jsou do -15 $kJ\ mol^{-1}$, tak sorpce probíhá mezi soprčními místy a kovovými ionty fyzikální interakcí, tzv. fyzisorpce, kdežto v případě ΔG° nad -30 $kJ\ mol^{-1}$ se z povrchu sorbentu přenáší náboj na iont kovu a vytváří se koordinační vazba, tedy probíhá tzv. chemisorpce. Na základě tohoto tvrzení, lze konstatovat, že ionty Pb, Cu a Cd se na lignit převážně sorbují chemickou vazbou a probíhá tak tedy především chemisorpce. V případě iontů Zn hodnoty změny standardní Gibbsovy energie by spíše svědčily ve prospěch fyzisorpce, ale vzhledem k tomu, že Langmuirova izoterma se ukázala jako málo vhodná k popisu sorpce zinku na lignitu, není ani příliš vhodné aplikovat postup výpočtu změny standardní Gibbsovy energie na tento případ.

Rovněž lze pozorovat, že u kovů, až na zinek, změna standardní Gibbsovy energie s teplotou roste a tedy, že sorpce probíhá při vyšší teplotě samovolněji, což vysvětluje Qadeer a spol.⁵⁴ tak, že se ionty desolvatují a stávají se přístupnějšími pro adsorpci.

Vypočtené hodnoty není ovšem možné přeceňovat, neboť termodynamické veličiny jsou vypočítány z Langmuirovy rovnice, která je pouze zvoleným modelem pro sorpci kovů na lignitu, navíc koeficienty spolehlivosti pro závislost rovnovážné konstanty na teplotě jsou značně nízké, zvláště v případě kadmia, zinku a mědi, u nichž se pohybují okolo 0,56 až 0,64, viz na str. 40 Obr. 13. Langmuirův model například nepředpokládá, že během sorpce kovů na lignitu dochází k uvolňování H^+ (cit.⁵⁶). Kromě toho Langmuirova konstanta b je výrazně závislá na pH, třebaže vzhledem k tomu, že b je poměrem rychlostní konstanty adsorpce a desorpce, by neměla záviset na koncentraci reaktantů a produktů, zahrnující uvolněné H^+ ionty z funkčních skupin karboxylového a fenolového typu⁵⁶. Dále způsob výpočtu konstanty b z Langmuirovy konstanty je potřeba zohlednit, neboť získaná hodnota b se může lišit od té vypočítané nelineární a lineární regresí⁴⁵. Termodynamické veličiny byly vypočteny pro standardní stav, tudíž z nich plynoucí vlastnosti odpovídají pouze standardním podmínkám. Navíc ΔG° bylo vypočítáno z veličin, které nejsou pravé termodynamické, ale koncentračně závislé. Z těchto důvodů není možné činit ukvapené závěry o dopadu vypočtených termodynamických veličin na proces sorpce kovů.

Tabulka 12 Termodynamické veličiny pro kovy sorbované na lignitu ze směsi.

Iont kovů	ΔH° ($kJ\ mol^{-1}$)	ΔS° ($J\ K^{-1}\ mol^{-1}$)	$-\Delta G^\circ$ ($J\ mol^{-1}$)		
			$T = 298,15\ K$	$T = 308,15\ K$	$T = 318,15\ K$
Pb	-21,4	16,1	26304,7	26250,7	26635,8
Cu	4,2	90,1	22644,7	23717,6	24438,7
Zn	-53,8	-120,1	17234,7	18509,5	14724,0
Cd	-11,2	57,1	28014,1	29125,7	29132,4

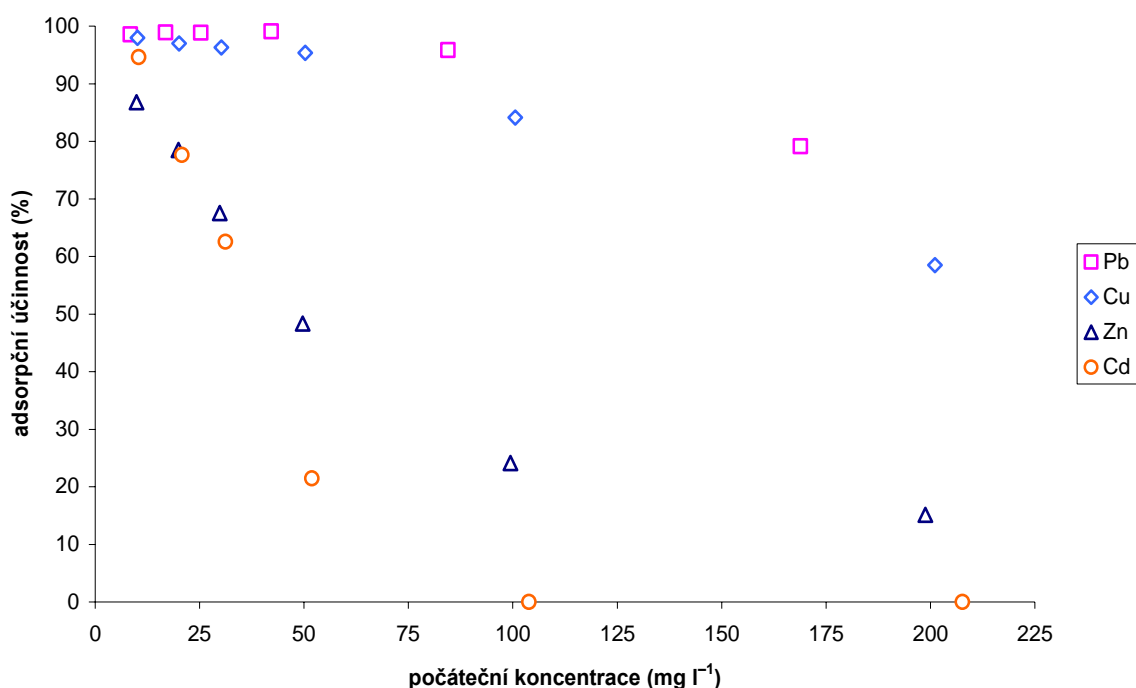
4.6 Desorpce

Desorpce kovů z lignitu byla provedena v deionizované vodě. Kovy byly na lignit sorbovány v koncentračním rozmezí 10–200 mg l⁻¹ ze směsi. Desorpčním testem se ukázalo, že těžké kovy jsou velmi pevně vázány na lignitu, neboť desorpční účinnost se pohybovala v rozmezí 0–3 %.

Na grafu, Obr. 14, lze vidět závislost adsorpční účinnosti na koncentraci při sorpci těžkých kovů na lignitu, který byl následně využit k desorpci. Opět byla zaznamenána situace, kdy kadmium se přestalo posléze sorbovat na lignitu.

Průběh desorpce kovů je znázorněn na Obr. 15. Desorpční účinnost kovů dosahovala hodnot 0–3 %, nejvíce se desorbovaly Zn²⁺ ionty (až 3 %) a Cd²⁺ ionty (až 2 %). V případě Cu a Pb probíhala desorpce méně výrazně, nejnižších hodnot desorpční účinnosti dosahovaly Cu²⁺ ionty (až 0,5 %) a Pb²⁺ (až 1 %). Z grafu je vidět, že pro Zn a Pb v oblasti nižších koncentrací desorpční účinnost klesala, zatímco v případě Cd a Cu rostla. Při vyšších koncentracích desorpční účinnost Cu a Pb klesala, kdežto u Cd a Zn byl pozorován růst.

Ve své práci Pehlivan a spol.⁴⁶ zjistili, že po promytí vodou se z lignitu (z lokality Ilgin) nejméně desorbovaly ionty Cu²⁺ (1,3 %), dále pak Pb²⁺ (10,7 %), Cd²⁺ (17,3 %) a Zn²⁺ (25,4 %). Stejně pořadí bylo pozorováno i u lignitu z Beysehiru pro tytéž ionty v téže práci.

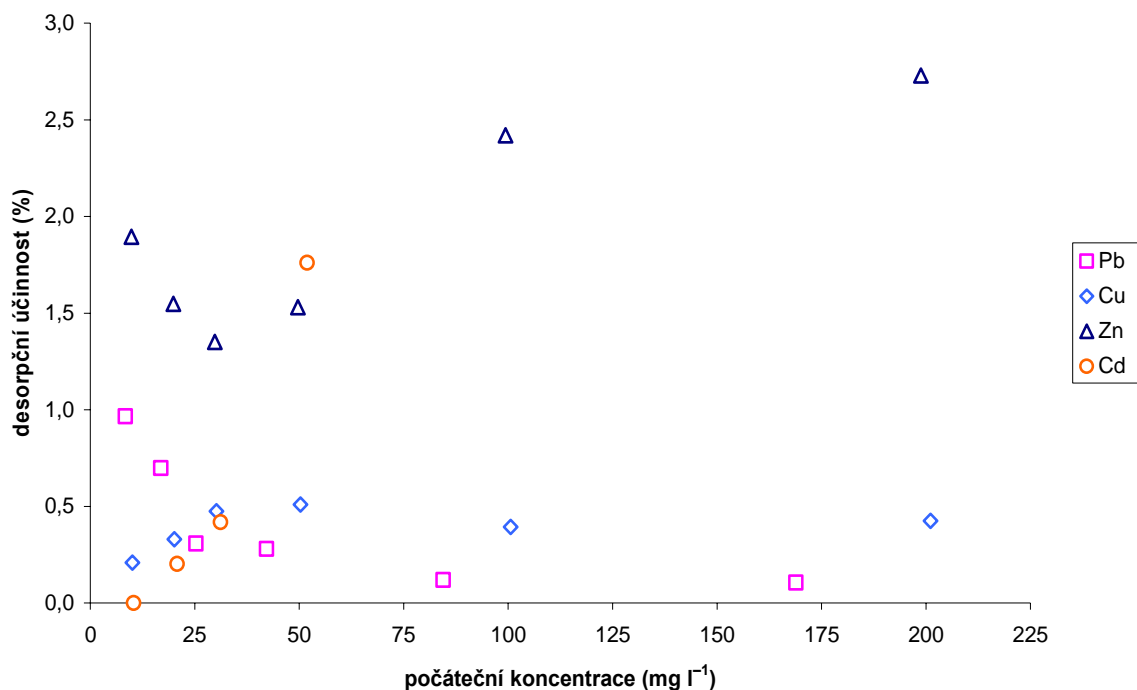


Obr. 14 Závislost adsorpční účinnosti na počáteční koncentraci pro vzorky určené k desorpčnímu testu; navážka lignitu 0,1 g, počáteční koncentrace 10–200 mg l⁻¹, doba sorpce 24 h, objem roztoku 20 ml, teplota 25 °C, pH 5,0.

Desorpční testy, které prováděl Pehlivan s Arslanem¹², ukázaly, že celková desorpční účinnost po pětinasobné desorpci je pro Cu²⁺, Pb²⁺ a Ni²⁺ ionty v rozmezí 15,7–20,0 % v případě lignitu z Ilginu a 17–22,5 % pro lignit z Beysehir. Gode s Pehlivnem⁴⁴ při desorpci Cr³⁺ iontů z lignitů z lokalit Yarikkaya a Kaşikara po dvojnásobném promytí destilovanou vodou zjistili, že celkem se desorbovalo 15 až 20 % iontů. Pro lignit ze stejných lokalit v jiné

práci Pehlivan s Godem⁴³ desorbovali destilovanou vodou ionty Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} a Cd^{2+} a zjistili, že desorpční účinnost se pohybovala v rozmezí 10–20 %. Všechny tyto experimenty potvrdily, že ionty kovů jsou převážně k lignitu vázány ireverzibilně^{12,43,44}.

V souladu s těmito závěry lze uzavřít na základě naměřených vlastních hodnot, že jihomoravský lignit rovněž váže kationty kovů převážně ireverzibilně a tudíž během sorpce zřejmě dochází k tvorbě komplexních sloučenin či chelátů.



Obr. 15 Závislost desorpční účinnosti na počáteční koncentraci při desorpčním testu; navážka lignitu 0,1 g, počáteční koncentrace 10–200 mg l⁻¹, doba sorpce 24 h, objem roztoku 20 ml, teplota 25 °C, pH 5,0.

K desorpci kovů je možné použít i chelatační činidlo a jak zjistil Karabulut a spol.³⁹ desorpcí Cu^{2+} a Zn^{2+} pomocí EDTA došlo k desorpci až z 90 % a po následné opětovné sorpci kovy dosahovala adsorpční kapacita téměř původní hodnoty. Po několikanásobném opakování sorpce a desorpce nebyla prokázána výrazná změna v původních hodnotách adsorpční kapacity a desorpční účinnosti. Na základě toho Karabulut a spol. tvrdí, že daný lignit z Beypazari lze pro zkoušené kovy opakovaně používat k sorpci bez významného poklesu adsorpční kapacity. Nicméně podle článku Slovák a Maršálka⁴⁹ tento způsob regenerace lignitu po sorpci pro další využití není z ekonomického hlediska plně rentabilní.

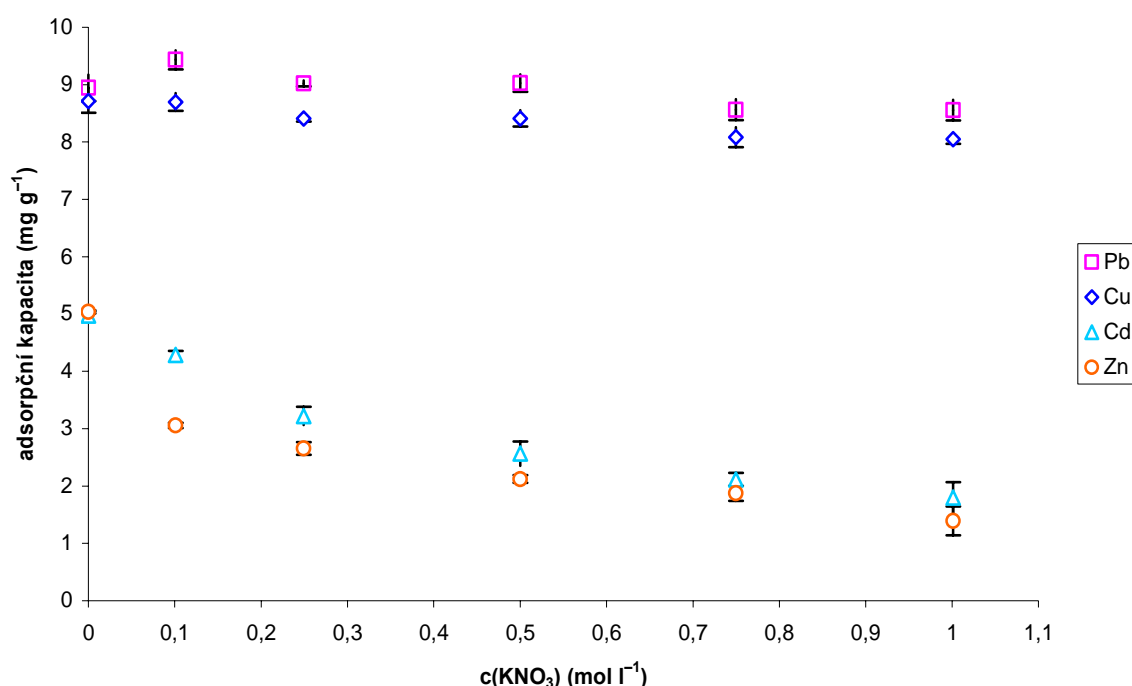
Nižší hodnoty desorpčních účinností ve srovnání s publikovanými články mohou být vysvětleny tím, že v případě jihomoravského lignitu se jedná o velmi mladé uhlí a tedy i výrazně oxidované. Tento pohled souhlasí s poznatkem Pehlivana a spol.⁴⁶, kteří prováděli desorpci kovů na třech různých lignitech, z nichž starší lignit (z Ermenek) desorboval kovy výrazněji než ostatní dva lignity.

4.7 Vliv elektrolytů na sorpci kovů

Vliv elektrolytu na sorpci se zkoumal pro koncentraci kovů 50 mg l⁻¹ při pH 5. Z elektrolytů byly vybrány KNO_3 a NaCl , jejich koncentrační rozsah byl 0,1–1,0 mol dm⁻³.

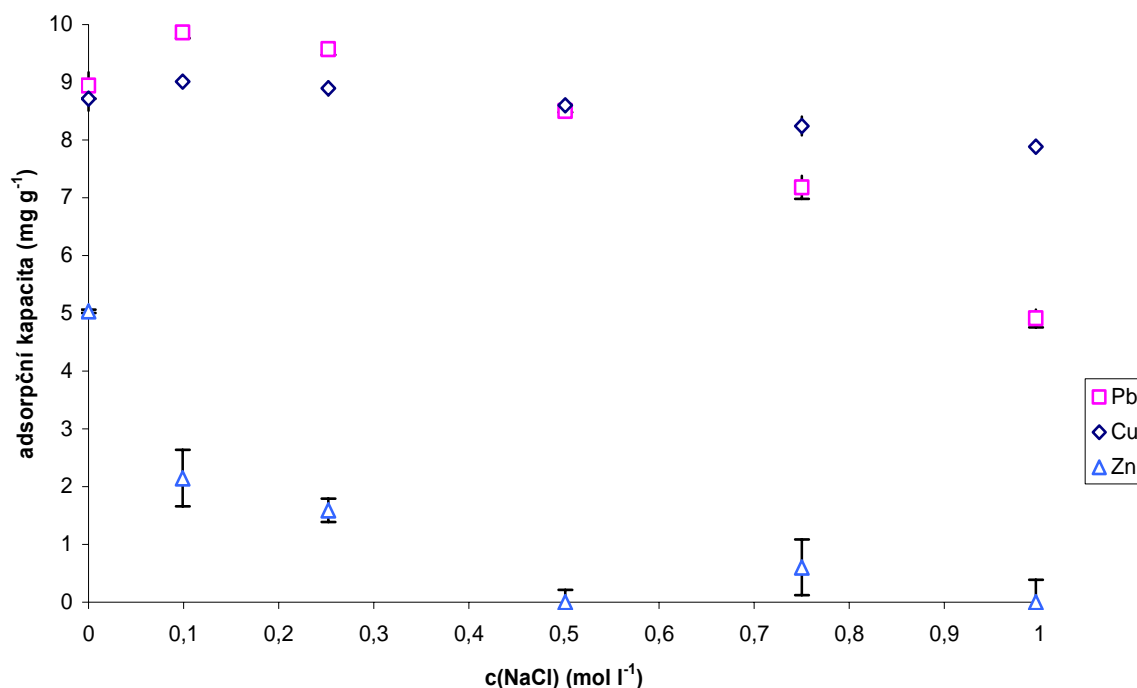
Z experimentu vyplynulo, viz Obr. 16 a Obr. 17, že přítomností KNO_3 a NaCl lze zvýšit sorpci při jejich nižší koncentraci, alespoň v případě olova a mědi, kdy z grafů lze vyčíst, že adsorpční kapacita se v případě KNO_3 do $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ zvyšuje a v případě NaCl do $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$. S nárůstem koncentrace elektrolytů dochází k poklesu sorpce.

Přítomnost KNO_3 ve směsi kovů způsobila, že do koncentrace $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ vzrostla sorpce olova a mědi, jak již bylo řečeno. Z grafu ovšem nelze vyloučit, že při ještě nižší koncentraci KNO_3 rovněž došlo k zvýšení adsorpční kapacity. Každopádně s rostoucí koncentrací tohoto elektrolytu klesá adsorpční kapacita u všech kovů. Mírnější pokles je pozorovatelný u mědi a olova, strmější pokles u kadmia zinku.



Obr. 16 Závislost adsorpční kapacity na koncentraci KNO_3 ; navážka lignitu 0,1 g, počáteční koncentrace 50 mg l^{-1} , doba sorpce 24 h, objem roztoku 20 ml, pH 5,0, teplota 25°C .

Přítomnost NaCl na sorpci kovů ze směsi měla výraznější vliv. Překvapivé bylo zjištění, že v celém koncentračním rozmezí NaCl vůbec neprobíhala sorpce kadmia na lignitu. Vliv na zinek byl rovněž silný, neboť od koncentrace $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl se zinek již přestal také sorbovat. Skutečnost, že zinek se přestal sorbovat na lignitu později v porovnání s kadmíem, může poukazovat na to, že kadmium je citlivější na změny sorpčního prostředí než zinek a vůbec ostatní použité kovy. A dále vzhledem k tomu, že zatímco sorpce Pb^{2+} a Cu^{2+} iontů rostla do $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl , tak v tomto rozmezí byl zaznamenán už pokles v sorpci zinku, tudíž je možné, že ani v mnohem nižších koncentracích NaCl by nebylo pozorováno zvýšení adsorpční kapacity. Rostoucí koncentrace NaCl měla mnohem výraznější vliv na pokles olova ve srovnání s mědí, jejíž průběh je spíše pozvolný.



Obr. 17 Závislost adsorpční kapacity na koncentraci NaCl; navážka lignitu 0,1 g, počáteční koncentrace 50 mg l⁻¹, doba sorpce 24 h, objem roztoku 20 ml, pH 5,0, teplota 25°C.

4.8 Sorpce na lignitu kovů o koncentracích 1 a 10 mg l⁻¹

Pro navážku 0,1 g lignitu na 20 ml roztoku, běžně používanou v této práci, byla provedena sorpce směsi kovů o koncentraci 1 a 10 mg l⁻¹. Experimenty byly provedeny na základě zájmu galvanovny. Obdržené výsledky jsou shrnuty v tabulce 13. Jejich srovnáním s přípustnými hodnotami znečištění pro odpadní vody vypouštěné z vybraných odvětví (viz na straně 10 Tabulka 3) je vidět, že navážka 0,1 g lignitu na 20 ml roztoku při pH 5,0 je dostačující pro ionty kovů Cu, Zn a Pb. V případě kadmia by bylo potřeba zvýšit navážku lignitu. Na druhou stranu je potřeba vzít v potaz, že v provedeném experimentu vycházíme z ekvivalentních koncentrací kovů ve směsi, třebaže v praxi v odpadních vodách tomu tak nemusí být. Z tohoto důvodu se jeví, že lignit je vhodným sorbentem pro nízké koncentrace kovů, a to už v případě poměrně malých navážek lignitu (zvláště v případě Cu²⁺, Zn²⁺ a Pb²⁺ iontů).

Tabulka 13 Sorpce na lignitu směsi kovů o koncentraci 1 a 10 mg l⁻¹ při navážce 0,1 g ve 20 ml roztoku.

Kov	Počáteční koncentrace 10 mg l ⁻¹		Počáteční koncentrace 1 mg l ⁻¹	
	Rovnovážná koncentrace (mg l ⁻¹)	Adsorpční účinnost (%)	Rovnovážná koncentrace (mg l ⁻¹)	Adsorpční účinnost (%)
Cu	0,327	96,7	0,111	88,7
Cd	0,963	90,4	0,866	14,3
Zn	1,273	87,4	0,559	44,1
Pb	0,130	98,8	0,160	85,2

5 ZÁVĚR

Byla provedena řada sorpčních experimentů na jihomoravském lignitu pro ionty kovů Pb, Cu, Cd a Zn. Sorpce probíhaly vsázkovým způsobem ze směsi iontů v roztoku. Pouze v případě sledování adsorpční izotermy pro samotné ionty kovů bez vlivu ostatních byly provedeny sorpce z roztoků obsahující jen daný sorbovaný kov. Z experimentů byl sledován vliv času, pH, koncentrace, teploty a elektrolytů na sorpci a dále byl proveden desorpční test.

Ze sorpční kinetiky vyplynulo, že ionty kovů se již blíží rovnováze po dvou hodinách, nicméně doba sorpce byla stanovena na 24 h. K největšímu nárůstu adsorpční kapacity, která se málo lišila od té po dosažení 24 h, došlo během prvních 20 min. Rychlost sorpce činí lignit z praktického hlediska vhodným materiálem pro sorpce.

Se zvyšujícím se pH rostla sorpce kovů, zvláště v případě Cd a Zn, pro Pb a Cu se adsorpční kapacita od pH 3 v podstatě neměnila. Jako optimální pH bylo zvoleno pH 5, neboť při vyšším pH se již kovy mohly hydrolyzovat a postupně i srážet.

Z průběhu adsorpčních izoterm pro jednotlivé kovy v případě sorpce z jednosložkových roztoků se ukázalo, že pořadí kovů k lignitu je $Pb \gg Cd > Zn > Cu$. Langmuirova a Freundlichovou izoterma dobře popisuje sorpci kovů na lignitu, byť v případě Cu je přece jen vhodnější Langmuirova izoterma. Maximální adsorpční kapacity získané z Langmuirovy izotermy jsou pro Pb $97,82 \text{ mg g}^{-1}$, Cd $60,34 \text{ mg g}^{-1}$, Zn $49,88 \text{ mg g}^{-1}$ a Cu $30,28 \text{ mg g}^{-1}$. Velmi vysoké hodnoty adsorpční účinnosti, zvláště v oblasti nízkých koncentrací, a hodnoty maximální adsorpční kapacity ukazují, že zkoumaný lignit je velmi vhodný materiál pro odstraňování kovů.

Maximální adsorpční kapacity kovů se snížily a rovněž pořadí afinity kovů k lignitu se změnilo v případě sorpce iontů ze směsi v důsledku přítomnosti dalších sorbujících se kovů. V tomto případě pořadí sorbujících se kovů bylo $Pb > Cu > Zn > Cd$. Experimentální data byla proložena Langmuirovou a Freundlichovou izotermou, přičemž pro popis sorpce Pb, Cu a Cd nejvíce vyhovovala Langmuirova izoterma, kdežto v případě zinku Freundlichova rovnice. Z Langmuirovy rovnice byly vypočteny maximální adsorpční kapacity pro Pb $39,03 \text{ mg g}^{-1}$, Cu $25,94 \text{ mg g}^{-1}$, Zn $15,21 \text{ mg g}^{-1}$ a Cd $5,18 \text{ mg g}^{-1}$. Nicméně, v případě iontů Cd bylo pozorováno, že po dosažení jisté hodnoty adsorpční kapacity, jeho sorpce postupně klesala až k situaci, kdy se přestalo zcela kadmium sorbovat. Vysoké hodnoty adsorpční účinnosti, zvláště v oblasti nižších koncentrací, a poměrně vysoké hodnoty maximálních adsorpčních kapacit, činí lignit vhodným materiálem pro sorpce i v případě sorpcí ze směsi, třebaže hodnoty nejsou již tak vysoké jako v případě sorpce z jednosložkových roztoků. Jisté komplikace by se mohly objevit v případě sorpce iontů kadmia.

Vhodnost lignitu jako sorbentu pro odpadní vody byla prokázána i v případě sorpce směsi kovů o koncentraci 1 a 10 mg l^{-1} , a to už v případě poměrně malých navážek lignitu (zvláště v případě Cu^{2+} , Zn^{2+} a Pb^{2+} iontů).

Nárůst teploty má za následek pokles adsorpční kapacity u Cu^{2+} , Pb^{2+} a Cd^{2+} iontů. Tento pokles je ovšem zanedbatelný. V případě iontů Zn^{2+} byl pozorován nárůst adsorpční kapacity s teplotou, což může souviset s charakterem sorpce Cd. Experimentální data sorpce Pb^{2+} , Cu^{2+} a Cd^{2+} nejlépe popisovala Langmuirova izoterma, kdežto sorpci iontů Zn^{2+} Freundlichova izoterma. Na základě Langmuirovy izotermy lze konstatovat, že vzrůstem teploty z 25°C na 45°C došlo ke změně maximální adsorpční kapacity v případě Pb^{2+} iontů z $39,03$ na $38,14 \text{ mg g}^{-1}$, u Cu^{2+} iontů z $25,94$ na $23,37 \text{ mg g}^{-1}$, u Cd^{2+} z $5,18$ na $4,82 \text{ mg g}^{-1}$ a v případě Zn^{2+} z $15,21$ na $36,38 \text{ mg g}^{-1}$. Dále bylo vypočteno, že sorpce na lignitu pro Pb,

Zn a Cd probíhá exotermně a u Cu běží endotermně. Záporná změna standardní entropie byla vypočtena pouze u Zn. Záporná hodnota změny standardní Gibbsovy energie pro všechny kovy potvrdila, že sorpce probíhala samovolně. Hodnoty termodynamických veličin vypočtených z Langmuirovy rovnice je potřeba brát opatrně. Vliv teploty na sorpci kovů ukazuje, že lignit je vhodným sorbentem pro odpadní vody např. ve venkovním prostředí.

Přítomnost elektrolytů se ukázala být jako markantní pro průběh sorpce. Zvláště v případě NaCl, kdy kademnaté ionty se nesorbovaly v celém koncentračním rozmezí elektrolytu. Z experimentu vyplynulo, že přítomností KNO₃ a NaCl lze zvýšit sorpci při jejich nižší koncentraci, alespoň v případě olova a mědi, kdy z grafů lze vyčíst, že adsorpční kapacita se v případě KNO₃ do 0,1 mol dm⁻³ zvyšuje a v případě NaCl do 0,25 mol dm⁻³. S nárůstem koncentrace elektrolytů dochází k poklesu sorpce. Přítomnost elektrolytu nejméně ovlivnila sorpci mědi, kdežto naopak tomu bylo v případě kadmia, které se celkově během experimentů jevílo jako nejcitlivější k danému sorpčnímu prostředí.

Desorpční test byl proveden pomocí deionizované vody a zjistilo se, že desorpční účinnost se pohybovala od 0–3 %, což poukazuje na to, že kovy jsou na lignitu především vázány prostřednictvím chemické vazby. Pro tento závěr svědčí i vysoké hodnoty Freundlichovy konstanty pro jednotlivé kovy a vypočítané hodnoty změny standardní Gibbsovy energie.

6 SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

AAS	atomová absorpční spektrometrie
EDTA	ethylendiamintetraoctová kyselina
q	adsorpční kapacita (mg g^{-1})
Q_{max}	maximální adsorpční kapacita (mg g^{-1})
c	rovnovážná koncentrace (mg l^{-1})
b	Langmuirova konstanta (l mg^{-1})
k	konstanta, z rovnice Freundlichovy izotermy ($\text{mg}^{1-1/n} \text{l}^{1/n} \text{g}^{-1}$)
$1/n$	faktor heterogenity
n	Freudlichova konstanta
K_c	rovnovážná koncentrace (l mol^{-1})
ΔS°	změna standardní entropie ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
ΔH°	změna standardní entalpie (J mol^{-1})
ΔG°	změna standardní Gibbsovy energie (J mol^{-1})
R	univerzální plynová konstanta ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
T	termodynamická teplota (K)
R^2	koeficient spolehlivosti

7 LITERATURA

- ¹ KAFKA, Zdeněk, PUNČOCHÁŘOVÁ, Jana. Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita. *Chemické listy*. 2002, roč. 96, č. 7, s. 611–617.
- ² Nařízení vlády č. 61/2003 Sb., *O ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových a odpadních vod*. Staženo z: http://www.ochranavod.cz/06/02/NV_61.pdf, citováno dne 19. 9. 2008.
- ³ STRNADOVÁ, Nina, MATĚJKOVÁ, Daniela. Odstraňování sloučenin mědi a zinku z vod adsorpcí na hydroxidu hořečnatém. *Chemické listy*. 2006, roč. 100, č. 9, s. 803–808.
- ⁴ Vyhláška č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody. Staženo z: <http://www.pvk.cz/res/data/000074.pdf?sek=7>, citováno dne 19. 9. 2008.
- ⁵ HAVELCOVÁ, Martina, et al. Sorption of metal ions on lignite and the derived humic substances. *Journal of hazardous materials*. 2009, vol. 161, no. 1, s. 559–564.
- ⁶ PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1981. 376 s.
- ⁷ KHAN, Nasiruddin M., WAHAB, Farooq M. Characterization of chemically modified corncobs and its application in the removal of metal ions from aqueous solution. *Journal of hazardous materials*. 2007, vol. 141, no. 1, s. 237–244.
- ⁸ MOHAN, Dinesh, SINGH, Kunwar P. Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse – an agricultural waste. *Water research*. 2002, vol. 36, no. 9, s. 2304–2318.
- ⁹ AGRAWAL, Archana, SAHU, K. K., PANDEY, B. D. Removal of zinc from aqueous solutions using sea nodule residue. *Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects*. 2004, vol. 237, no. 1–3, s. 133–140.
- ¹⁰ MOHAN, Dinesh, et al. Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. *Journal of colloid and interface science*. 2007, vol. 310, no. 1, s. 57–73.
- ¹¹ BERVOETS, L., BLUST, R. Effects of pH on cadmium and zinc uptake by the midge larvae *Chironomus riparius*. *Aquatic toxicology*. 2000, vol. 49, no. 1–2, s. 145–157.
- ¹² PEHLIVAN, E., ARSLAN, G. Removal of metal ions using lignite in aqueous solution – Low cost biosorbents. *Fuel processing technology*. 2007, vol. 88, no. 1, s. 99–106.
- ¹³ JOCHOVÁ, Miluše, et al. Removal of heavy metals from water by lignite-based sorbents. *Fuel*. 2004, vol. 83, no. 9, s. 1197–1203.
- ¹⁴ DAKIKY, M., et al. Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. *Advances in environmental research*. 2002, vol. 6, no. 4, s. 533–540.
- ¹⁵ BAILEY, Susan E., et al. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water research*. 1999, vol. 33, no. 11, s. 2469–2479.

-
- ¹⁶ KUMAR, Upendra. Agricultural products and by-products as a low cost adsorbent for heavy metal removal from water and wastewater: A review. *Scientific research and essays*. 2006, vol. 1, no. 2, s. 33–37.
- ¹⁷ HANZLÍK, P., et al. Adsorption of copper, cadmium and silver from aqueous solutions onto natural carbonaceous materials. *Plant, Soil and Environment*. 2004, vol. 50, no. 6, s. 257–264.
- ¹⁸ MIKULÁŠKOVÁ, Barbora, LAPČÍK, Lubomír, MAŠEK, Ivan. Lignit – struktura, vlastnosti a použití. *Chemické listy*. 1997, roč. 91, č. 3, s. 160–168.
- ¹⁹ JIRÁSEK, J., SIVEK, M. *Ložiska nerostů: multimediální učební text*. Dostupný z www: <http://geologie.vsb.cz/loziska/loziska/energysur/lignit.html>, citováno 22. 2. 2009.
- ²⁰ PEKAŘ, M., KLUČÁKOVÁ, M. Alternativní, neenergetické aplikace lignitu. *Chemagazín*. 2003, roč. 13, č. 1, s. 8–10.
- ²¹ BROWN, P. A., GILL, S. A., ALLEN, S. J. Metal removal from wastewater using peat. *Water research*. 2000, vol. 34, no. 16, s. 3907–3916.
- ²² MIZERA, J., et al. Sorption of cesium, cobalt and europium on low-rank coal and chitosan. *Water Research*. 2007, vol. 41, no. 3, s. 620–626.
- ²³ PENTARI, D., et al. Sorption properties of low calorific value Greek lignites: Removal of lead, cadmium, zinc and copper ions from aqueous solutions. *Journal of hazardous materials*. 2009, doi:10.1016/j.jhazmat.2009.02.131.
- ²⁴ ROUBÍČEK, Václav, BUCHTELE, Jaroslav. *Uhlí*. Ostrava: MONTANEX, 2002. 173 s. Edice: Odborné publikace. ISBN 80-7225-063-9.
- ²⁵ ZDRAVKOV, Borislav, et al. Kategorizace pórů v porézních matricích. *Chemické listy*. 2008, roč. 102, č. 6, s. 434–438.
- ²⁶ CPL Carbon Link [online]. Dostupný z www: <http://www.activated-carbon.com/1-3.html>, citováno 13. 3. 2009.
- ²⁷ PEKAŘ, Miloslav, et al. Netradiční aplikace lignitu z pohledu fyzikálního chemika. *VI. Pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků*. 2006. s. 88–89.
- ²⁸ HANZLÍK, J., et al. Multi-component adsorption of Ag(I), Cd(II) and Cu(II) by natural carbonaceous materials. *Water research*. 2004, vol. 38, no. 8, s. 2178–2184.
- ²⁹ STRAKA, Pavel, SÝKOROVÁ, Ivana. Czech brown coals and lignites as basis for the preparation of sorbents. *Acta Montana B*. 1994, vol. 94, no. 4, s. 5–19.
- ³⁰ LORENC-GRABOWSKA, Ewa, GRAZYNA, Gryglewicz. Adsorption of lignite-derived humic acids on coal-based mesoporous activated carbons. *Journal of colloid and interface science*. 2005, vol. 284, no. 2, s. 416–423.
- ³¹ PRAŠČÁKOVÁ, Mária, KUŠNIEROVÁ, Mária, BEŇOVÁ, Andrea. Aplikácia biologicky aktivovaného hnedého uhlia pri sorpcii Cu²⁺ z vôd. *Acta Montanistica Slovaca*. 2004, roč. 9, č. 4, s. 459–461.

-
- ³² MCKAY, G., ALLEN, S. J. *Biosorbents for Metal Ions*. Wase J., Forster C. London: Taylor & Francis, 1997. Low-cost adsorbents in continuous process, s. 183–220.
- ³³ GUPTA, V. K., SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of environmental management*. 2009, doi:10.1016/j.jenvman.2008.11.017.
- ³⁴ ALLEN, Stephen J., et al. The adsorption of pollutants by peat, lignite and activated chars. *Journal of chemical technology and biotechnology*. 1997, vol. 68, no. 4, s. 442–452.
- ³⁵ POLAT, H., MOLVA, M., POLAT, M. Capacity and mechanism of phenol adsorption on lignite. *International journal of mineral processing*. 2006, vol. 79, no. 4, s. 264–273.
- ³⁶ AKTAŞ, Zeki. Adsorption of non-ionic surface active agent on fine coal and lignite. *Turkish journal of chemistry*. 2001, vol. 25, no. 3, s. 311–321.
- ³⁷ PEKAŘ, Miloslav. Affinity of the South Moravian lignite for fluoride anion. *Petroleum & Coal*. 2006, vol. 48, no. 3, s. 1–5.
- ³⁸ ZÁVODSKÁ, Lucia, LESNÝ, Juraj. Recent development in lignite investigation. *HU ISSN 1418-7108: HEJ Manuscript no.: ENV-061026-A*. 2006, s. 1–15. Dostupný z WWW: <http://heja.szif.hu/ENV/ENV-061026-A/env061026a.pdf>, citováno 3. 4. 2009.
- ³⁹ KARABULUT, Solmaz, et al. Batch removal of copper(II) and zinc(II) from aqueous solutions with low-rank Turkish coals. *Separation and purification technology*. 2000, vol. 18, no. 3, s. 177–184.
- ⁴⁰ MOHAN, Dinesh, CHANDER, Subhash. Single, binary, and multicomponent sorption of iron and manganese on lignite. *Journal of colloid and interface science*. 2006, vol. 299, no. 1, s. 76–87.
- ⁴¹ KLUČÁKOVÁ, M., OMELKA, L. Sorption of metal ions on lignite and humic acids. *Chemical papers*. 2004, vol. 58, no. 3, s. 170–175.
- ⁴² ALLEN, Stephen J., BROWN, Pauline A. Isotherm analyses for single component and multi-component metal sorption onto lignite. *Journal of chemical technology & Biotechnology*. 1995, vol. 62, no. 1, s. 17–24.
- ⁴³ PEHLIVAN, E., GODE, F. Batch sorption of divalent metal ions onto brown coal. *Energy sources, Part A*. 2006, vol. 28, no. 16, s. 1493–1508.
- ⁴⁴ GODE, Fethiye, PEHLIVAN, Erol. Adsorption of Cr(III) ions by Turkish brown coals. *Fuel processing technology*. 2005, vol. 86, no. 8, s. 875–884.
- ⁴⁵ HO, Yuh-Shan. Isotherms for the sorption of lead onto peat: Comparison of linear and non-linear methods. *Polish journal of environmental studies*. 2006, vol. 15, no. 1, s. 81–86.
- ⁴⁶ PEHLIVAN, Erol, RICHARDSON, Amie, ZUMAN, Petr. Electrochemical Investigation of Binding of Heavy Metal Ions to Turkish Lignites. *Electroanalysis*. 2004, vol. 16, no. 16, s. 1292–1298.

-
- 47 ARPA, Çigdem, et al. Cation exchange properties of low rank Turkish coals: removal of Hg, Cd and Pb from waste water. *Fuel processing technology*. 2000, vol. 68, no. 2, s. 111–120.
- 48 PEHLIVAN, E., ARSLAN, G. Comparison of adsorption capacity of young brown coals and humic acids prepared from different coal mines in Anatolia. *Journal of hazardous materials*. 2006, vol. 138, no. 2, s. 401–408.
- 49 SLOVÁK, V., MARŠÁLEK, R. Uhlí obohacené těžkými kovy – co s ním?. Sborník přednášek 3, Odpadové fórum 2007. Praha: PCHP-PetroChemProgress, 2007. s. 3528–3531. 1. Edice. [2007-04-18-2007-04-20]. ISBN 978-80-02-01894-0
- 50 FABRIANTO, Jonathan, et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of hazardous materials*. 2009, vol. 162, no. 2–3, s. 616–645.
- 51 BARTOVSKÁ, Lidmila, ŠIŠKOVÁ, Marie. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 5. přeprac. vyd. Praha: VŠCHT Praha, 2005. 244 s. ISBN 80-7080-579-X.
- 52 KUHR, J. H., et al. Ion exchange properties of a Western Kentucky low-rank coal. *Energy & fuels*. 1997, vol. 11, no. 2, s. 249–353.
- 53 MARŠÁLEK, R., SLOVÁK, V. Prezentace: *Levné sorbenty pro odstraňování těžkých kovů z odpadních vod*. Milovy: Odpadové fórum. [2007-04-18-2007-04-20].
- 54 QADEER, R., et al. Surface characterization and thermodynamics of adsorption of Sr^{2+} , Ce^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Th^{4+} , $(\text{UO}_2)^{2+}$ on activated charcoal from aqueous solution. *Colloid & Polymer Science*. 1993, vol. 271, no. 1, s. 83–90.
- 55 BULGARIU, Laura, et al. Equilibrium study of Pb(II) and Hg(II) sorption from aqueous solutions by moss peat. *Environmental engineering and mangement journal*. 2008, vol. 7, no. 5, s. 511–516.
- 56 KLUČÁKOVÁ, Martina, PEKAŘ, Miloslav. New model for equilibrium sorption of metal ions on solid humic acids. *Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects*. 2006, vol. 286, no. 1–3, s. 126–133.