

# **Syntetické zeolity a jejich iontovýměnné vlastnosti pro vybrané ionty**

Bc. Alena Dobešová

---

Diplomová práce  
2017

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí  
akademický rok: 2016/2017

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Alena Dobešová**  
Osobní číslo: **T15244**  
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**  
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Syntetické zeolity a jejich iontovýměnné vlastnosti pro vybrané ionty**

Zásady pro vypracování:

1. Prostudujte dostupnou literaturu a informační zdroje vztahující se k zadanému tématu.
2. Provedte měření pH, ORP, Konduktivitu vodného roztoku po přidání syntetických zeolitů v čase.
3. Koncentrace iontů odebraného ze směsi v daném čase stanovte pomocí AAS a ICP-MS.
4. Naměřená a vypočtená data zpracuje a dosažené výsledky kriticky zhodnoťte.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

**Vědecké zdroje zahrnuté v databázích Web of Science, ScienceDirect, SciFinder Scholar, Medline aj.**

Vedoucí diplomové práce:

**Ing. Lenka Veverková, Ph.D.**

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání diplomové práce:

**3. února 2017**

Termín odevzdání diplomové práce:

**12. května 2017**

Ve Zlíně dne 3. února 2017



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.  
*děkan*



prof. Mgr. Marek Koutný, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby <sup>1)</sup>;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 <sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 9.5.2017

*Dobešová!*

---

<sup>1)</sup> zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

<sup>2)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacího zařízení (školní dílo).

<sup>3)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpirá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## **ABSTRAKT**

Tato diplomová práce se zabývá stanovením iontovýměnných vlastností zeolitů připravených z odpadního kaolínu pro ionty těžkých kovů. Poměr  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  v použitém odpadním materiálu je 3,6. Struktura zeolitu se v průběhu hydrotermálního ošetření mění, a proto mají vzorky odebrané v rozdílných časových intervalech rozdílnou velikost pórů a kanálů. Laboratorní výzkum je zaměřen zejména na sorpci iontů olova, mědi a jejich směsí z vodných roztoků na struktury vzniklých zeolitů. Po zhodnocení sorpce je navrženo předpokládané využití zeolitů v praxi. Značná pozornost je věnována vlivům, které mohou působit na samotnou iontovou výměnu a adsorpci. Řadí se k nim hodnota pH, vliv matrice, příprava zeolitů a přítomnost dalších kompetitivních látek v roztoku.

**Klíčová slova:** syntetické zeolity, odpadní kaolín, těžké kovy, iontová výměna, kompetitivní adsorpce, olovo, měď

## **ABSTRACT**

This thesis deals with detection of ion-exchange properties of zeolites synthesised from waste kaolin for heavy metals.  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio of waste material is 3,6. Zeolite structure is changing during hydrothermal synthesis, and that's why different sizes of cavities and pores are formed. Research is focused on sorption of lead ions, copper ions and their mixture from solution to the zeolite structure. After evaluation of results, predictable use in practice is suggested. Considerable attention is paid to effects, which could influence ion-exchange and adsorption. It includes pH value, influence of matrix, preparation of zeolites and presence of other competitive chemical substances in solution.

**Keywords:** synthetic zeolites, waste kaolin, heavy metals, ion-exchange, competitive adsorption, lead, copper

Ráda bych poděkovala vedoucí své diplomové práce Ing. Lence Veverkové, Ph.D. za odborné vedení, poskytnutí cenných rad a času při zpracování mé diplomové práce.

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 ZEOLITY</b> .....	<b>12</b>
1.1 STRUKTURA.....	12
1.2 IDENTIFIKACE A CHARAKTERIZACE.....	14
1.3 PŘÍRODNÍ ZEOLITY.....	16
1.4 SYNTETICKÉ ZEOLITY .....	18
<b>2 TĚŽKÉ KOVY</b> .....	<b>21</b>
2.1 DEFINICE, ZDROJE.....	21
2.2 CHARAKTERISTIKA JEDNOTLIVÝCH KOVŮ.....	23
2.2.1 Arsen .....	23
2.2.2 Kadmium.....	23
2.2.3 Měď .....	24
2.2.4 Olovo.....	24
2.2.5 Chrom.....	24
2.2.6 Rtuť .....	25
<b>3 METODY ODSTRAŇOVÁNÍ</b> .....	<b>26</b>
3.1 KONVENČNÍ METODY .....	26
3.2 IONTOVÁ VÝMĚNA.....	27
3.3 ADSORPCE.....	28
3.4 PODMÍNKY OVLIVŇUJÍCÍ SORPCI .....	32
3.4.1 Kompetitivní sorpce .....	32
3.4.2 Vliv pH.....	32
3.4.3 Magnetické vlastnosti.....	32
<b>4 SYNTÉZA ZEOLITŮ Z ODPADNÍCH KAOLÍNŮ</b> .....	<b>34</b>
<b>5 NAKLÁDÁNÍ S POUŽITÝMI ZEOLITY</b> .....	<b>36</b>
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>37</b>
<b>6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>38</b>
6.1 POUŽITÉ MATERIÁLY A CHEMIKÁLIE .....	38
6.2 POUŽITÉ PŘÍSTROJE A POMŮCKY .....	38
6.3 CHARAKTERISTIKA POUŽITÉHO ZEOLITU.....	38
6.3.1 Složení směsi a syntéza .....	38
6.3.2 Struktura zeolitu první sady .....	39
6.3.3 Chabazit.....	40
6.3.4 Faujasit .....	41
6.3.5 Ecoflex® F Blend C1200 .....	41



6.4	POSTUPY A METODY .....	42
6.4.1	Výběr metody .....	42
6.4.2	Příprava roztoků .....	43
6.4.3	Odběr vzorků.....	44
6.4.4	Měření na plamenovém atomovém absorpčním spektrometru (F-AAS) .....	44
6.4.5	Vyluhovací testy.....	45
<b>7</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>46</b>
7.1	VÝSLEDKY .....	46
7.1.1	Struktura zeolitu .....	46
7.1.2	Samostatná sorpce olova .....	46
7.1.3	Samostatná sorpce mědi .....	48
7.1.4	Sorpce směsného roztoku.....	49
7.1.5	Vyluhovací testy.....	51
7.1.6	Sorpce olovnatých iontů na Ecoflex® F Blend C1200 .....	52
7.1.7	Kinetika sorpce.....	52
7.2	DISKUZE.....	59
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>60</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>62</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>68</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>70</b>

## ÚVOD

Existují různé způsoby pro odstraňování těžkých kovů z vody a půdy. Řadí se k nim chemické srážení, adsorpce, biosorpce, membránová filtrace, extrakce kapalina – kapalina, fytoremediace, elektrochemické metody a v neposlední řadě také iontová výměna. Každá z metod má své specifické výhody a nevýhody. Z pohledu ochrany životního prostředí je zajímavé zejména využití průmyslového odpadního materiálu na výrobu syntetických zeolitů, které následně slouží k iontové výměně a adsorpci. Nejedná se o nejlevnější řešení odstraňování nežádoucích iontů z prostředí, ale kvůli aspektu znovuvyužití odpadu, se pro tyto syntetické zeolity hledají nová uplatnění [34, 56, 13].

Jednou z výhod využívání odpadu na syntézu zeolitů je fakt, že se snižuje množství materiálu ukládaného na skládky odpadů. Na skládkách může docházet k vyluhování nebezpečných látek do prostředí. Půda, která by byla zabrána pro další skládky odpadů, může být použita k jiným účelům. Sníží se poplatky z ukládání nebezpečných odpadů na skládky a dokonce může přinést firmám finanční příjmy z prodeje odpadních produktů. Také se využíváním odpadních materiálů snižuje potřeba suroviny na syntézu zeolitů těžit [56].

Další snahy o recyklaci se objevují při samotné výrobě zeolitů. Syntéza některých nových typů zeolitů se nemůže uskutečnit pouze v anorganickém prostředí. Neobejde se bez přídavku organické látky, tzv. templátu. Tyto látky pomáhají budovat strukturu zeolitů a jedná se např. o aminy, ethery, alkoholy, dioly a další. Na druhou stranu se můžou při konečném promývání syntetizovaných zeolitů uvolňovat toxické plyny a může vznikat obtížně čistitelná odpadní voda. V rámci ekologičtější syntézy zeolitů se objevují snahy organické látky recyklovat nebo snižovat jejich spotřebu [57, 35].

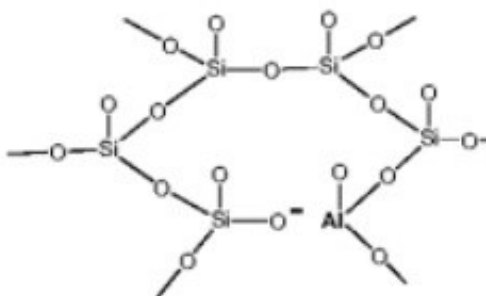
Syntetické zeolity špatně snáší nízké pH, které ve vodě vytváří soli těžkých kovů. Je to tedy limitující faktor při odstraňování těchto polutantů z vody. Začíná se používat kombinace sorbentů na bázi syntetických zeolitů a řas, protože biosorbenty dokáží odstraňovat těžké kovy i v kyselém prostředí. Navíc jsou cenově dostupné, protože jejich kultivace je jednoduchá a těžké kovy dokáží sorbovat i běžné druhy mikroorganismů vyskytujících se v prostředí [9]. Vydrží však jen asi tři cykly sorpce-desorpce a musí být vyměněny. Navíc oba dva druhy sorbentů dokáží odstraňovat rozdílné formy kovů. Kombinací se tedy dosáhne lepší účinnosti [16].

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

# 1 ZEOLITY

## 1.1 Struktura

Zeolity jsou krystalické hydratované hlinitokřemičitany, které mají díky svému molekulovému uspořádání ve své struktuře kanály a póry. Skládají se z tetraedrů  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  a  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , které jsou vzájemně spojeny přes atomy kyslíku [30, 53]. Většinou obsahují více křemíku, protože na jednom atomu kyslíku nemohou být navázány dva atomy hliníku (Lowenstainovo pravidlo). Kvůli rozdílnému počtu valenčních elektronů křemíku (4) a hliníku (3) má struktura zeolitu záporný náboj (Obr. 1). Ten je vyrovnán napojením kationtů alkalických kovů ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) nebo kationtů alkalických zemin ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ) [7, 47, 66]. Tyto kationty se nazývají kompenzační neboli vyrovnávací. Nejsou pevně vázané a mohou se vyměňovat s kationty přítomnými v roztoku [30].

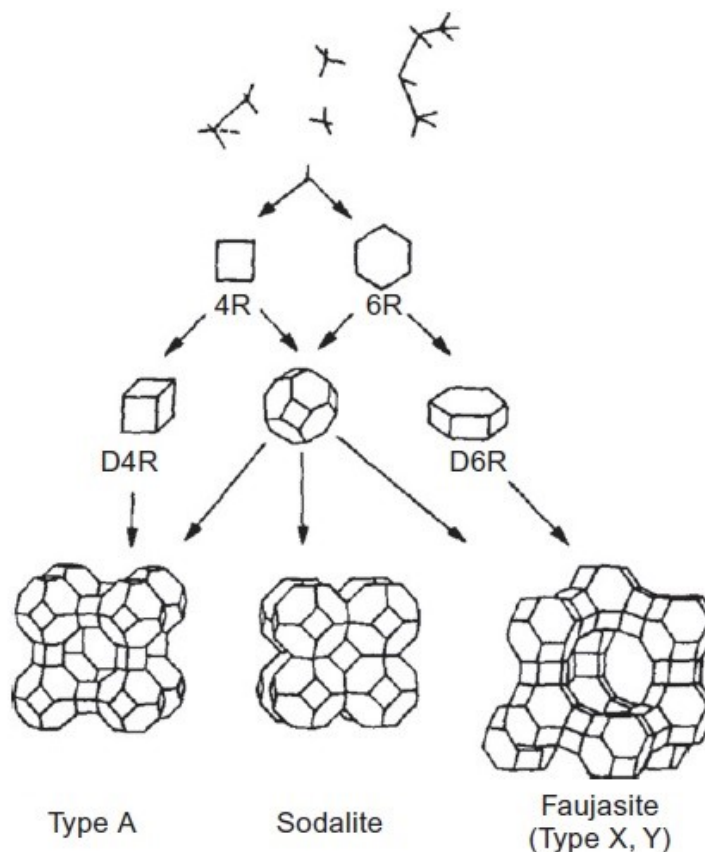


Obr. 1: Tvorba záporného náboje ve struktuře zeolitu [24].

Kromě iontové výměny jsou zeolity schopny adsorbovat molekuly na svůj velký povrch, který je zvětšen díky kanálům a pórům. Velikost pórů zeolitu je dána poměrem Si:Al v jeho struktuře. Mimo atomy hliníku a křemíku mohou strukturu tvořit také atomy P, Ga, Ge, B, Be, Fe, Ti, Mn, potom hovoříme o tzv. zeotypech. Struktura zeolitů je velice rozmanitá, je známo 46 druhů přírodních a 204 druhů syntetických zeolitů. Tetraedry se spojují přes atomy kyslíku v mnohoúhelníky (rings). Jejich kombinací dále vznikají různé struktury s rozdílně velkými póry, jak je zobrazeno na obrázku 2 [5, 35].

Podle velikosti kanálů rozeznáváme tři skupiny zeolitů. Pokud je pór obklopen šesti, osmi nebo devíti tetraedry, jedná se o zeolit s malými póry (mikroporézní). Pokud má kolem každého póru deset tetraedrů, hovoříme o středně porézních zeolitech a pokud

dvanáct, tak o zeolitech s velkými póry (makroporézní). Existují i zeolity s více tetraedry okolo pórů (až 20 tetraedrů). Ty jsou vhodné k adsorpci větších molekul a jsou stále syntetizovány jejich nové typy [53, 35].



Obr. 2: Příklad vzniku struktury zeolitů [5].

Zeolity tvoří největší a nejstarší skupinu mikroporézních materiálů nazývaných molekulová síta [27]. Tento termín zahrnuje porézní materiály, které se dokáží chovat jako síta na molekulární úrovni. Je to dáno přítomností stejně velkých pórů (průměr 0,25-1 nm), do kterých se vejdou jen molekuly určité velikosti, ostatní zůstávají volně v prostředí. Umožňují tak separaci molekul na základě jejich velikosti [5, 35].

Podle struktury lze rozlišovat skupiny zeolitů. Tyto skupiny jsou označeny třípísmenným kódem, který je odvozen od nejtypičtějšího zeolitu, patřícího do skupiny. Například do skupiny označené GIS patří garronit, gobbinsit, Na-P1, Na-P2 a zeolit gismondin, dávající skupině označení. Kódy jsou seřazené abecedně, ne podle určitých

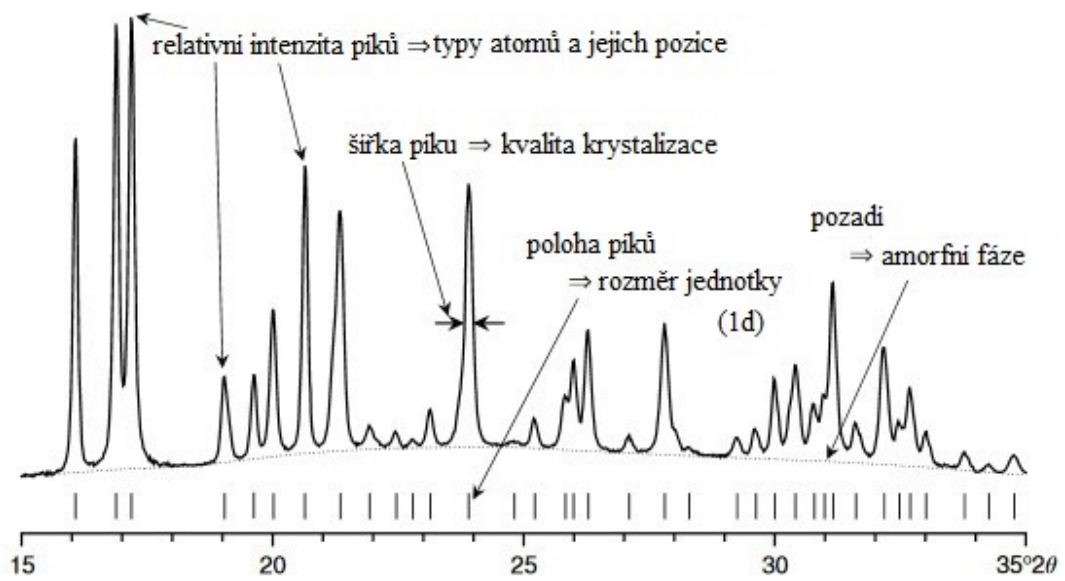
vlastností, například velikostí pórů nebo typu uzlových atomů. Databáze všech skupin je dostupná online a neustále se rozšiřuje (<http://www.iza-structure.org/databases/>) [8, 5].

Zeolity jsou oblíbené díky svým netoxickým vlastnostem, nízké ceně, selektivním adsorpčním schopnostem a v neposlední řadě také dostupností, protože se vyskytují všude na světě [27].

## 1.2 Identifikace a charakterizace

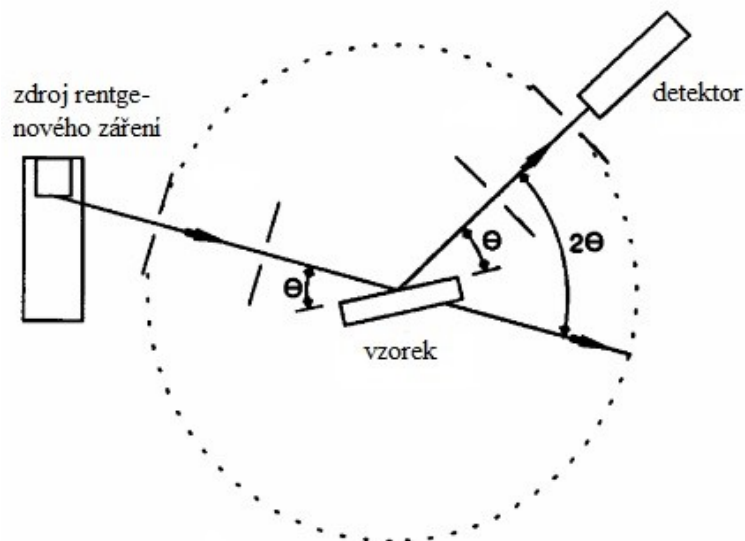
Pro efektivní využití zeolitů musíme znát jejich chemické složení a strukturu. Je nezbytná jak povrchová analýza, tak i analýza vnitřního složení těchto nanomateriálů. Za nejlepší metodu stanovení zeolitů s vysokým poměrem Si:Al je považována atomová absorpční spektrometrie (AAS) s indukčně vázaným plazmatem (ICP). Pro zeolity s nízkým poměrem Si:Al existuje velká řada možností jejich strukturní analýzy. Struktura většiny zeolitů je polykrystalická a proto se při jejich analýze musí kombinovat několik metod. Řadí se k nim skenovací elektronová mikroskopie (SEM), Ramanova a infračervená spektroskopie (IR), UV-vis spektroskopie, spektrometrie sekundárních iontů (SIMS) a nukleární magnetická resonance (NMR) [53, 8].

K nejvíce používaným metodám však stále patří rentgenová difraktometrie. Často slouží jako kontrola pro laboratoře syntetizující zeolity. Mohou díky ní zjistit, jestli syntéza proběhla v pořádku a zda je výsledný produkt správný. Výsledkem analýzy je graf (Obr. 3), který je porovnáván se známými spektry v databázi (<http://www.iza-online.org/synthesis/>). Nejdůležitějšími parametry sledovanými v grafu jsou poloha a šířka píků, jejich relativní intenzita a pozadí. Vysoké pozadí nasvědčuje tomu, že je ve vzorku přítomná amorfnní fáze (nezreagovaný gel). Podle relativní intenzity píků lze určit typy atomů a jejich pozice ve struktuře zeolitu. Šířka píků odpovídá velikosti vzniklých krystalů a poloha píků dává informace o geometrii jednotek zeolitu [8].



Obr. 3: Spektrum z rentgenové difraktometrie [8].

Principem metody je ozařování vzorku rentgenovým zářením, které se při dopadu na povrch začne rozptylovat. Odražené paprsky mají odlišnou vlnovou délku a intenzitu [6]. Zdroj rentgenového záření se pohybuje okolo zafixovaného vzorku a ozařuje ho z různých úhlů (Obr. 4). Odražené záření dopadá na detektor, ve kterém se zaznamenává úhel odražených paprsků a jejich intenzita [32].



Obr. 4: Rentgenový difraktometr [32].

### 1.3 Přírodní zeolity

Interakcí vyvřelých hornin ryolitového a dacitového složení s alkalickými vodnými roztoky (jezera, termální prameny, mořská voda) vznikají přírodní zeolity. Krystalizace trvá až několik tisíců let. Ložiska zeolitů se však nevyskytují jen v bazaltových horninách, ale i v pískovcích a jiných sedimentárních horninách. Z mineralogického hlediska patří do skupiny tektosilikátů, do které patří také živce a foidy (feldspatoidy) [3]. Nelze je vždy těžít v čisté podobě a to zásadně ovlivňuje jejich schopnost adsorpce a iontové výměny. Jednotlivé typy zeolitů mají různé složení a rozdílné kompenzační kationty, které jsou dané způsobem jejich vzniku (Tab. 1) [47].

Tab. 1: Přírodní zeolity s největším průmyslovým významem a jejich výskyt [47, 64].

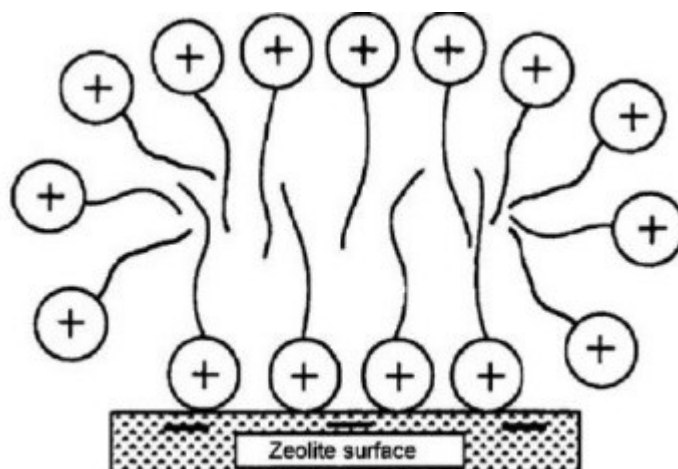
název	vzorec	výskyt
Klinoptiolit	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{2-3} \text{Al}_3 (\text{Al}, \text{Si})_2 \text{Si}_{13} \text{O}_{36} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	ložiska vázaná na pyroklastika a sedimenty
Mordenit	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2) (\text{Al}_2 \text{Si}_{10} \text{O}_{24}) \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	ložiska vzniklá působením podzemních vod atmosférického původu na vulkanické tufy
Erionit	$(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}_2)_2 \text{Al}_4 \text{Si}_{14} \text{O}_{36} \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$	ložiska v tufech a dutinách čedičů
Chabazit	$\text{Ca}_2 (\text{Al}_4 \text{Si}_8 \text{O}_{24}) \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$	ložiska vázaná na hlubokomořské sedimenty, ložiska v alpských žilách
Phillipsit	$\text{KCa} (\text{Al}_3 \text{Si}_5 \text{O}_{16}) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	ložiska vzniklá působením pohřbených slaných vod na vulkanické tufy
Ferrierit	$(\text{Na}, \text{K})_2 \text{Mg} (\text{Si}, \text{Al})_{18} \text{O}_{36} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	ložiska v tufech, amfibolitech a čedičích
Analcim	$\text{NaAlSi}_2 \text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ložiska v alpských žilách a sedimentech

Nemají přirozeně vysokou sorpční kapacitu pro určité polutanty, která však může být zlepšena pomocí několika skupin chemických látek, jako jsou kyseliny, hydroxidy a organické povrchově aktivní látky [47, 12].

Přírodní zeolity jsou hojně využívány k čištění odpadních vod. Většinou ale vykazují malou schopnost vyměňovat anionty, protože mají primární záporný náboj. Z toho vyplývá, že nedokáží odstraňovat organické látky z vody. Tuto skutečnost však lze změnit pomocí povrchově aktivních látek. Výhodou je, že tyto sufraktanty pokryjí pouze povrch zeolitu (Obr. 5) a v pórech zůstane negativní náboj, který je dále schopen vázat kationty.



Takto upravený zeolit je schopný odstraňovat jak anorganické, tak i organické znečištění (např. barviva, pesticidy, fenoly, BTEX) [47].



Obr. 5: Navázání povrchově aktivní látky na přírodní zeolit [47].

Přírodní zeolity jsou ve velkém množství používány na Kubě a v Číně jako přísada do cementu. Dále se uplatňují v zemědělství jako zprostředkovatelé živin v půdě, v hospodářství pro odstraňování zápachu, jako přídatek do pracích prášků, v akvaristice pro udržování pH, pro odstraňování radioaktivních izotopů z podzemních vod, při čištění odpadních vod a jako jedna ze surovin pro výrobu krmiv. Na tyto aplikace se využije asi 80% všech vytěžených zeolitů [8, 7, 31]. Dále se využívají jako katalyzátory, adsorbenty olejů, vysoušecí látka, nosiče fungicidů a pesticidů [31].

Prozatím nebylo zjištěno množství dosud nevytěžených zeolitů. Ložiska přírodních zeolitů se vyskytují v mnoha zemích světa. Avšak společnosti, které přírodní zeolity těží, často neposkytují informace o vytěženém množství. Tabulka 2 ukazuje dostupná data od největších producentů těžících zeolity [31].

Tab. 2: Největší světoví producenti přírodních zeolitů [31].

název země	2014	2015
Spojené státy americké	64 100 t	72 400 t
Čína	2 000 000 t	2 000 000 t
Kuba	44 000 t	43 000 t
Jordánsko	13 000 t	13 000 t

název země	2014	2015
Jižní Korea	230 000 t	230 000 t
Turecko	45 000 t	70 000 t
Japonsko	150 000 t	150 000 t
ostatní země	350 000 t	350 000 t

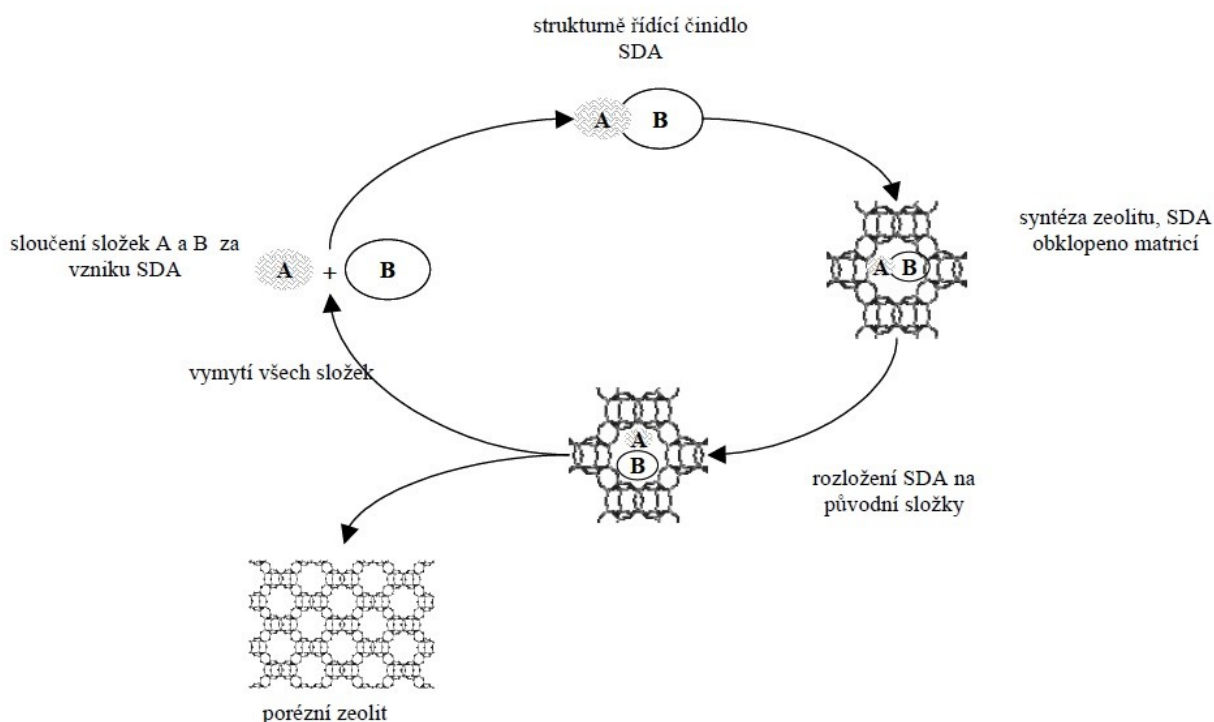
## 1.4 Syntetické zeolity

Kvůli obtížnému získávání čistých forem přírodních zeolitů a také kvůli jejich velké spotřebě, se začaly syntetizovat zeolity uměle. Jejich výhodou je, že se u nich dá ovlivnit poměr Si:Al a tím i velikost jejich pórů. Dokáží potom selektivně odstraňovat i ionty menší než 2 nm [27, 8].

Většina zeolitů je syntetizována rozpuštěním materiálu bohatého na hliník a křemík v hydroxidu. Tyto materiály mohou být přírodní horniny, syntetické nebo odpadní látky. Syntéza zeolitů zahrnuje přípravu nehomogenního gelu, který obsahuje zdroj křemíku, zdroj hliníku, vodu a množství různých dalších složek. Může se jednat o soli alkalických zemin, amonné soli, alkylaminy a další. Tyto přísady se při syntéze chovají jako zdroj OH<sup>-</sup> iontů, elektrolyty nebo jako složka pomáhající vytvářet strukturu zeolitu. Důležitými parametry pro syntézu zeolitů jsou teplota a čas. Obecně se syntéza provádí hydrotermální krystalizací v uzavřených systémech při teplotě do 120°C a pH>10. Proces krystalizace probíhá několik hodin až dní [53, 47]. Při vyšší teplotě vznikají menší a méně kvalitní krystaly [5].

V posledních desetiletích se začaly objevovat postupy výroby zeolitů, které jsou levnější a šetrnější k životnímu prostředí. Nevyžadují tolik energie a toxických chemikálií. Snižují množství odpadu a jejich výroba je bezpečnější. Zeolity se v poslední době většinou syntetizují za pomoci různých organických látek (templátů), jako jsou aminy, ethery, alkoholy, dioly, trioly a další. Tyto látky se chovají jako strukturně řídicí látky (SDA), což znamená, že jsou aktivní v budování struktury zeolitů. Některé nově připravované zeolity bez nich nelze syntetizovat (např. zeolity ZSM-12, ZSM-22, EMC-2, MCM-58). Při konečném promývání zeolitů však mohou vznikat toxické plyny a velice obtížně čistitelná odpadní voda. Proto se začaly objevovat postupy, kdy se organická látka

recykluje nebo se snižuje její spotřeba. Průběh recyklace SDA je zobrazen na obrázku 6. Po syntéze zeolitu se organická látka uvnitř struktury rozloží pomocí změny pH na dvě složky, které se posléze vymyjí a znovu rekombinují na organický templát. K úspoře energie a času se využívá mikrovlnné záření [57, 5, 35].



Obr. 6: Recyklace strukturně řídicí látky [35].

Pro syntézu zeolitů z přírodních materiálů se používají jílové minerály jako bentonit, diatomit, kaolín, montmorilonit, perlit a další. Výroba však vyžaduje velké množství energie, protože se materiál musí rozemlít, kalcinovat a potom teprve syntetizovat. Samotná těžba materiálu devastuje krajinu a životní prostředí. Proto by se mělo více využívat odpadních materiálů [47].

K odpadům, ze kterých lze syntetizovat zeolity, se řadí popílek ze spalování uhlí, popílek ze spalování tuhých odpadů, prach z živičné břidlice nebo prach z rýžových slupek. Prach z rýžových slupek musí být spálen (500-700°C) a smíchán s komerčním materiálem pro syntézu zeolitů. I když nejde používat samostatně, dochází i tak ke snižování objemu komerčního materiálu potřebného k syntéze zeolitů [47].

Tepelné elektrárny jsou po mnoho let největším producentem odpadů, který vzniká spalováním uhlí. V ČR vznikne ročně kolem 8 miliónů tun popílku. Popílek je materiál, který se částečně využívá jako druhotná surovina a zbytek je ukládán na skládky odpadů. Obsahuje nebezpečné látky včetně těžkých kovů a radioaktivních látek, které se z něj mohou uvolňovat do prostředí [60]. Lze ho však efektivně využít jako levný sorbent pro odstraňování těžkých kovů, radionuklidů a organických polutantů z vody. Samotný popílek má nízkou sorpční kapacitu, ale díky vysokému obsahu hliníku a křemíku je vhodný pro syntézu zeolitů [56, 33].

Existují dva druhy popílků a to vysokoteplotní, které obsahují skelnou fázi a křemičitan hlinitý a fluidní popílků, které jsou bohaté na vápenaté sloučeniny kvůli odsiřování přímo v kotli. Z fluidních popílků vzniká energosádrovec, který má uplatnění ve stavebnictví [60].

Výroba zeolitů z odpadních materiálů vyžaduje méně energie a reakčních látek než syntéza z komerčních materiálů. Tyto zeolity mohou být používány jako levnější alternativa v aplikacích, které nevyžadují nejvyšší čistotu zeolitů. Syntézou při nízké teplotě ( $< 110^{\circ}\text{C}$ ) vznikají materiály, které jsou schopné adsorbovat plyny. Je to dáno jejich tepelnou stabilitou a relativně velkými póry. Dále mohou být použity k odstraňování těžkých kovů z vody nebo půdy a k rafinaci použitých olejů [10].

Jen malá změna v molekulovém uspořádání zeolitu (poměr Si:Al) způsobí zmenšení nebo zvětšení kanálů a pórů, a tím je předurčí pro použití v konkrétních aplikacích. Pokud struktura zeolitu obsahuje stejné množství hliníkových a křemíkových atomů, pak je každý atom kyslíku spojen s jedním atomem Si a jedním atomem Al. Dutiny zeolitu obsahují nejvyšší množství kationtů schopných výměny. Toho se využívá například pro změkčování vody, kdy se ionty hořčíku a vápníku vyměňují za sodné ionty. Naopak v aplikacích, kde se zeolity využívají jako katalyzátory, jsou výhodné struktury s převahou atomů křemíku. Ty jsou odolné vůči vysokým teplotám, kterým jsou vystavovány během katalytických a regeneračních cyklů [8].

Pro odstraňování těžkých kovů z vody se syntetické zeolity používají proto, že mají podobné vlastnosti jako zeolity přírodní (vysoká sorpční kapacita). Jejich struktura se však může při syntéze upravovat a mohou se tak zlepšit vlastnosti zeolitů poutat konkrétní ionty těžkých kovů [58].

## 2 TĚŽKÉ KOVY

### 2.1 Definice, zdroje

Těžké kovy je pojem používaný pro skupinu kovových prvků s hustotou vyšší než  $5 \text{ g.cm}^{-3}$  a zahrnuje prvky jako Cu, Cd, Hg, Ni, Pb, Zn, Co, As a Fe. Přítomnost některých z nich hraje významnou roli v metabolismu velkého množství organismů včetně člověka. Je to však jejich schopnost akumulace, biologická nerozložitelnost a karcinogenita, které z nich dělají nebezpečné polutanty. Znečištění a toxicita spojená s těžkými kovy je dobře prozkoumána a existují důkazy o jejich negativním vlivu na životní prostředí a lidské zdraví [30, 3, 56, 13, 4, 62].

Zdroje těžkých kovů v prostředí jsou jednak antropogenního původu, ale i přírodního charakteru. Díky přirozenému zvětřování nerostů a erozi se uvolňují ionty těžkých kovů nejprve do půdy a podzemní vody. Následně mohou být působením srážek odplaveny do povrchových vod. Antropogenní zdroje se dělí na difúzní a bodové. K bodovým zdrojům znečištění se řadí těžba a následné zpracování kovových rud. Procesy, které nejvíce zhoršují kvalitu vod, jsou galvanotechnika, metalurgický průmysl, kožedělný průmysl, oplachové a prací lázně z elektrochemického průmyslu. Kontrolování emisí z těchto zdrojů může být dosaženo pomocí legislativy a regulací [3, 24]. Tabulka 3 shrnuje průmyslové a difúzní zdroje jednotlivých těžkých kovů v prostředí, jejich toxikologický vliv a maximální přípustné koncentrace v pitné vodě.

Z chemického hlediska mohou být kovy přítomny ve vodě jako jednoduché kationty a anionty nebo jako komplexy s anorganickými a organickými ligandy. Toxicita kovů je ve stabilních komplexech nižší, ale komplexy mohou znemožňovat následné odstranění kovů z vody [24, 27]. Každý kov má tendenci vyskytovat se v určité formě, a proto je důležité vybrat správnou metodu pro jeho odstranění [12].

Navázání kovů do komplexů se využívá v lékařství při akutních otravách kovy nebo při hromadění kovů v tkáních. Jako antidótum se podává chelatační látka, která v organismu vytvoří s kovem komplex a tím mu zabrání navázat se na ligandy v organismu. Komplex je potom vyloučen močí nebo stolicí. Důležitou skupinou chelátotvorných látek tvoří polyaminopolykarboxylové kyseliny, ke kterým se řadí EDTA (k. ethylendiamintetraoctová) a DTPA (k. diethylentriaminpentaoctová) [4].

Kovy byly vždy používány jako biocidní látky. Avšak kvůli jejich toxicitě i v nízkých koncentracích a schopnosti akumulace se jejich využití snižuje. V životním prostředí také mohou reagovat s jinými chemickými látkami a ukládat se do sedimentů. Měď se používá jako desinfekce do bazénů proti růstu řas, v nemocnicích zase jako prevence přemnožení bakterie rodu *Legionella* v teplé vodě [44].

Tab. 3: Těžké kovy, jejich zdroje, toxické účinky a max. přípustné koncentrace v pitné vodě [4, 10].

<b>název, chemická značka:</b>	<b>využití a zdroje vstupu do životního prostředí:</b>	<b>toxické účinky na člověka:</b>	<b>max. přípustná koncentrace v pitné vodě (norma EU)</b>
Arsen As	pesticidy, slitiny, výroba skla a keramiky	karcinogenní účinky, potencionální mutagen a teratogen, anémie, anorexie, poruchy CNS	0,01 mg/l
Kadmium Cd	spalování paliv a odpadu, hnojiva, fungicidy, zpracování rud, výroba cementu, výroba plechů, plastů	karcinogen, odvápnění kostí, anémie, edém plic, poškození jater, ledvin, plic	0,005 mg/l
Měď Cu	elektrické vodiče, slitiny, spalování paliv a odpadů, zpracování kovových rud, pesticidy	poškození jater, ledvin	2 mg/l
Olovo Pb	baterie, barviva, slitiny, střelivo, insekticidy, agrochemikálie, spalování odpadu	potencionální teratogen a karcinogen, poškození imunitního systému, CNS, srdce, jater, plic, anémie	0,01 mg/l

název, chemická značka:	využití a zdroje vstupu do životního prostředí:	toxické účinky na člověka:	max. přípustná koncentrace v pitné vodě (norma EU)
Chrom Cr	metalurgický průmysl, galvanické pokovování, zrcadla, chemický průmysl, kožedělný průmysl, pigmenty, impregnace dřeva	Cr (VI) karcinogen, poškození plic, kůže	0,05 mg/l
Rtuť Hg	elektrody, moření osiva, barviva, farmaceutický průmysl, papírenský průmysl	teratogenní účinky, poškození CNS, ledvin	0,001 mg/l

## 2.2 Charakteristika jednotlivých kovů

### 2.2.1 Arsen

Arsen je prvek, který se přirozeně vyskytuje v půdě, vodě, ve vzduchu a v živých organismech. Nejčastější formou výskytu jsou As (III) a As (V), přičemž As (III) je asi 25-60x toxičtější než jiné formy arsenu (anorganické i organické). Expozice arsenu může u člověka způsobit karcinom kůže, poškození ledvin, plic, jater, centrální nervové soustavy a oběhové soustavy. Průměrná smrtelná dávka je 200-300 mg pro dospělého jedince. Do kontaktu s arsenem se člověk nejčastěji dostane přes pití neupravené podzemní vody [54]. Do vody se arsen dostává při těžbě a zpracování rud, používáním arzenových pesticidů, prostředků na konzervaci dřeva proti houbám, prostředků na konzervaci kůže, při výrobě slitin, pigmentů a mnoho dalších [4].

### 2.2.2 Kadmium

Do půdy a následně do vody se kadmium dostává při aplikaci hnojiv, při používání a při výrobě barviv, slitin, stabilizátorů plastů a baterií. Člověk kadmium přijímá hlavně

z potravy vypěstované v kontaminované půdě. Letální dávka pro člověka je 350-8900 mg. Rostlinou, která do sebe akumuluje kadmium ve velkém množství, je tabák. Cigaretový kouř je proto největším zdrojem expozice pro kuřáky a je rizikem vzniku karcinomu plic. V ovzduší se kadmium vyskytuje kvůli spalování fosilních paliv a olejů. Vdechování kadmia způsobuje poškození plic, ledvin a jater [55, 4].

### 2.2.3 Měď

Měď se vyskytuje ve dvou oxidačních stupních Cu(I) a Cu(II). Používá se na výrobu drátů a kabelů, mincí, katalyzátorů, pesticidů a herbicidů. Do prostředí se dostává z hutního průmyslu, spalováním fosilních paliv a odpadů. Dlouhodobá expozice způsobuje poškození jater a ledvin [4].

### 2.2.4 Olovo

Olovo je nejrozšířenější z těžkých kovů. Vyskytuje se v půdě, vodách i v atmosféře. Rozsáhlé znečištění způsobilo přidávání olova do benzínu v podobě alkylsloučenin. Olovo se používá do baterií, pigmentů, insekticidů, nábojů do zbraní a slitin. Expozice olovem vzniká přes potravu a vzduch. Největší koncentrace jsou v kořenové a listové zelenině. Olovo způsobuje anémii, která je vyvolána jeho inhibičním účinkem na syntézu hemu v erythrocytech. Dále poškozuje ledviny, imunitní systém, reprodukční systém a je to potenciální teratogen a karcinogen [48, 4].

### 2.2.5 Chróm

Chróm se přirozeně nachází v horninách, v půdě, ve vodě a v sedimentech. Vyskytuje se nejčastěji ve dvou oxidačních stupních Cr (III) a Cr (VI). Forma Cr (VI) je mobilnější a asi 10-100x toxičtější než Cr (III). Šestimocný chróm je klasifikován jako známý karcinogen, u trojmocné formy zatím nebyly karcinogenní účinky prokázány. Koncentrace v prostředí jsou zvyšovány antropogenní činností [15]. Největší podíl znečištění pochází z metalurgického a chemického průmyslu, koželužen, výroby zrcadel a pigmentů. Také nelze pominout využití chrómu při galvanickém pokovování. Zdravotní problémy jsou popsány hlavně u lidí vystavených pracovní expozici chrómu. Řadí se k nim toxický zánět kůže vyúsťující v chrómové vředy, alergická ekzematózní dermatitida a průduškové astma [4].



### 2.2.6 Rtut'

Do životního prostředí se rtuť dostává během své výroby a zpracování, spalováním fosilních paliv a odpadů, průmyslovými a zemědělskými postupy. Používá se na výrobu elektrod, barviv, dále v zubním lékařství, zemědělství (moření obilí), papírenském průmyslu a pro vojenské účely. Vdechování výparů elementární rtuti způsobuje poškození mozku, ledvin a jater. Určitý podíl rtuti se ukládá do vlasů a nehtů. V horních sedimentačních vrstvách dna moří a jezer přechází rtuť do toxičtější formy. Vzniká methylrtuť, která je stabilnější a má schopnost akumulace v potravním řetězci. Koncentruje se hlavně v mořských rybách. Expozice methylrtuti způsobuje mentální poruchy, atrofii mozku a mozečku, křeče. U methylrtuti jsou potvrzené teratogenní účinky [48, 4].

### 3 METODY ODSTRAŇOVÁNÍ

#### 3.1 Konvenční metody

Bylo vyvinuto mnoho metod na odstraňování těžkých kovů z vody. Ačkoliv jsou konvenční metody jako chemické srážení, membránové a elektrochemické metody běžně využívané, mají mnoho nevýhod. Patří k nim tvorba velkého objemu toxického kalu, zvýšené náklady na jeho odstraňování a na provoz technologií. Kaly se většinou odstraňují na skládky odpadů a to není do budoucna udržitelné. Začaly se proto vyvíjet ekologičtější metody [48].

Obvyklou metodou je srážení kovů z roztoků ve formě nerozpustných hydroxidů, sulfidů, uhličitanů a fosforečnanů. Není vždy dostatečné a zbytkové koncentrace nevsrážených kovů jsou vysoké. Srážení navíc stěžuje přítomnost komplexotvorných látek v roztoku [24]. Chemické srážení je spojeno s produkcí velkého množství kalu. Dalšími nevýhodami jsou spotřeba velkých objemů koagulačních látek, neustálá kontrola a udržování pH, teploty, nutnost míchání a následné filtrace [9, 12].

Další, ale složitější, jsou elektrochemické metody. Patří k nim elektrolýza, elektrodialýza a elektrokoagulace. Jejich nevýhodou je velká energetická náročnost, která mnohonásobně zvyšuje jejich provozní náklady. Snad jedinou výhodou je produkce velmi malého množství kalu. S rostoucí koncentrací těžkých kovů ve vodách se snižuje účinnost metody a zbytkové koncentrace nevyhovují předepsaným hodnotám [24, 12].

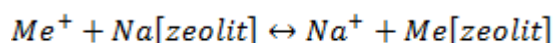
Pomocí membránové filtrace lze odstranit širokou škálu látek od koloidních částic až po mikroorganismy. Řadí se mezi ně mikrofiltrace, ultrafiltrace, nanofiltrace a reverzní osmóza. Tyto metody nevyžadují spotřebu chemických látek, ale je pro ně nezbytné zvýšení tlaku, což zvyšuje energetickou náročnost. Další nevýhodou jsou relativně vysoké pořizovací náklady za membrány, které se musí jednou za čas měnit. Ani pomocí reverzní osmózy nelze odstranit všechny látky a proto by se měla kombinovat s jinými metodami [12].

Těžké kovy lze také odstraňovat absorpcí do biofilmu tvořeného mikroorganismy. Je to poměrně jednoduchá a levná metoda. Není potřeba speciálních druhů mikroorganismů, schopnost absorbovat těžké kovy do svých buněk mají i druhy vyskytující se běžně v prostředí. Mikroorganismy se kultivují v bioreaktorech, ve kterých už je

přítomna odpadní voda v nízkých koncentracích. Potom jsou mikroorganismy odolnější a efektivněji odstraňují těžké kovy z odpadní vody. Následně lze využít změny pH k jejich regeneraci. Otázkou zůstává, jak udržitelně nakládat s biofilmy, které už byly několikrát regenerovány a mají vyčerpanou sorpční kapacitu [47, 48]. Velkou výhodou biosorpce je fakt, že může probíhat ve velkém rozsahu hodnot pH. Začíná se využívat kombinace sorbentů na bázi zeolitů a řas, přičemž tato aplikace slibuje zlepšení odstraňování těžkých kovů z vod i v kyselém prostředí [12].

### 3.2 Iontová výměna

Iontová výměna je vratný a univerzální separační proces. Jedná se o schopnost vyměnit skupinu iontů navázaných na pevné částici za stejně nabitě ionty v roztoku. Výměna probíhá samovolně bez jakéhokoliv zásahu do procesu a také bez toho aniž by poškodila strukturu zeolitu [47, 12]. Díky kompenzačním kationtům slabě vázaným ke struktuře se zeolity chovají jako katexy (vyměňují kationty) [24]. Proces iontové výměny na zeolitech je naznačen v následující rovnici [12]:



$Me^+$ .....iont v roztoku

$Me[zeolit]$ .....iont navázaný na zeolit

Obecně platí, že se ionty vyměňují podle své velikosti, náboje a atomové hmotnosti. Kompenzační kationty se přednostně vyměňují s podobně velkými kationty v roztoku. Ionty s větším nábojem se většinou vymění jako první, potom teprve následují ionty s nižším nábojem. Selektivita také roste s rostoucí atomovou hmotností. Existují však i výjimky, které tyto pravidla porušují [10, 24]. Atomová hmotnost vybraných iontů a jejich poloměry jsou zobrazeny v tabulce 4.

Iontová výměna je pro odstranění těžkých kovů efektivní pouze tehdy, pokud se v roztoku nevyskytují další ionty, které by se přednostně vázaly na aktivní místa zeolitu. Při čištění odpadních vod přírodními zeolity je dobré iontovou výměnu používat až po

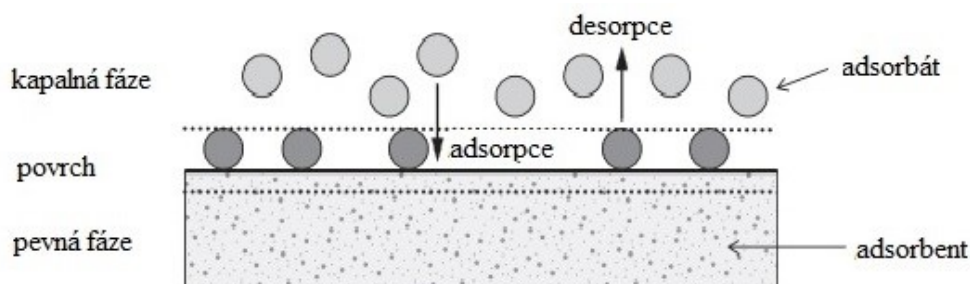
koagulaci a filtraci. Po použití mohou být zeolity regenerovány pomocí chemických látek nebo zvýšené teploty [12].

Tab. 4: Atomové poloměry a atomová hmotnost vybraných iontů [24, 45].

kompensační kationty zeolitů	atomový poloměr [pm]	atomová hmotnost [u]	ionty těžkých kovů	atomový poloměr [pm]	atomová hmotnost [u]
Li <sup>+</sup>	167	6,941	Mn <sup>2+</sup>	161	54,938
Na <sup>+</sup>	190	22,989	Hg <sup>2+</sup>	171	200,59
K <sup>+</sup>	243	39,098	Ni <sup>2+</sup>	184	58,693
Cs <sup>+</sup>	298	132,905	Cu <sup>2+</sup>	145	63,546
Rb <sup>+</sup>	265	85,467	Zn <sup>2+</sup>	142	65,390
Mg <sup>2+</sup>	145	24,305	Cd <sup>2+</sup>	161	112,411
Ca <sup>2+</sup>	231	40,078	Pb <sup>2+</sup>	154	207,21
Ba <sup>2+</sup>	268	137,327	Cr <sup>3+</sup>	166	51,996
Sr <sup>2+</sup>	219	87,62	As <sup>3+</sup>	114	74,921

### 3.3 Adsorpce

Adsorpce je proces, který se využívá k odstraňování látek z kapalin nebo plynů. Tento děj však probíhá i přirozeně v různých částech ekosystému. Jedná se o navázání chemických látek na povrch pevného nebo kapalného adsorbentu. Po změně podmínek (teplota, pH, koncentrace) se navázané látky mohou znovu uvolnit do prostředí, tento proces se nazývá desorpce. Adsorbenty jsou materiály s velkým povrchem, který je zvětšen pomocí pórů nebo se jedná o materiály složené z malých částic (práškové aktivní uhlí, jílové minerály) [66].



Obr. 7: Adsorpce látek z kapalně fáze na povrch pevného adsorbentu [66].

Adsorpce probíhá ve čtyřech na sebe navazujících krocích (Obr. 8), přičemž první a poslední krok probíhá velice rychle a zbylý čas připadá na difúzi [66]:

- 1) transport adsorbátu z kapalně fáze do hydrodynamické (Nernstovy) vrstvy, která je okolo adsorbentu
- 2) transport hydrodynamickou vrstvou na vnější povrch adsorbentu (filmová difúze)
- 3) transport do pórů adsorbentu (gelová difúze)
- 4) vznik interakce mezi adsorbátem a adsorbentem



Obr. 8: Transport adsorbátu na adsorbent [24].

Rychlost difúze Nernstovou vrstvou popisuje první Fickův zákon [24]:

$$N_A = -D_A \frac{dc_A}{dx}$$

kde  $N_A$  [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ] je rychlost difúze,  $D_A$  [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ] je difúzní koeficient látky A v daném prostředí,  $c_A$  [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ] je koncentrace látky A a  $x$  [m] je vzdálenost ve směru difúze.

Pokud dojde k přidání adsorbentu do roztoku o určité koncentraci, potom se po nějaké době ustanoví adsorpční rovnováha. Znalost adsorpční rovnováhy a jejího matematického vyjádření je klíčová pro správné použití adsorpce v praxi. V rovnovážném stavu dochází k rozdělení adsorbované látky mezi kapalnou a pevnou fází, přičemž se koncentrace adsorbované látky blíží rovnovážné koncentraci. Adsorpční rovnováha pomáhá při určení adsorpční schopnosti odstraňovaných látek a při výběru typu adsorbentu. Stanovení adsorpční rovnováhy tedy umožňuje určit správnou dvojici adsorbent – adsorbát

a úspěšně ji použít v praktické aplikaci. Parametry, které mohou ovlivnit průběh adsorpce, jsou teplota, pH a přítomnost kompetitivních látek [66].

Adsorpční rovnováha se určí z následující rovnice:

$$q_e = \frac{m_s}{m} = (C_0 - C_e) \frac{V}{m}$$

kde  $q_e$  je rovnovážné množství adsorbované látky na hmotnostní jednotce adsorbentu [ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ],  $m_s$  je hmotnost adsorbované látky [ $\text{mg}$ ],  $m$  je hmotnost adsorbentu [ $\text{g}$ ],  $C_0$  je počáteční koncentrace látky v roztoku [ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ],  $C_e$  je rovnovážná koncentrace látky v roztoku [ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ] a  $V$  je objem roztoku [61].

Pro charakterizaci adsorpce při konstantní teplotě se používá Langmuirova a Freundlichova adsorpční izoterma. Jejich vyjádření je však poměrně složité, a proto se používají jejich linearizované formy.

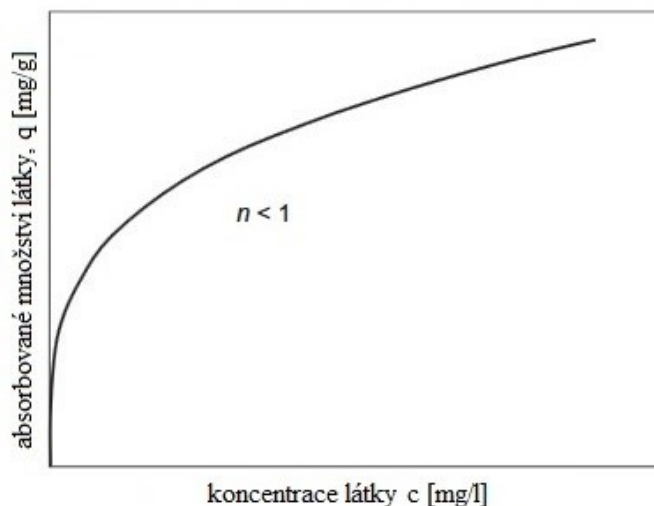
Linearizovaná Langmuirova adsorpční izoterma:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L C_e} + \frac{1}{q_m}$$

Linearizovaná Freundlichova adsorpční izoterma:

$$\log(q_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C_e)$$

kde  $q_e$  je rovnovážné množství adsorbované látky na hmotnostní jednotce adsorbentu [ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ],  $q_m$  je maximální sorpční kapacita [ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ],  $K_L$  je Langmuirova konstanta,  $C_e$  je rovnovážná koncentrace látky v roztoku [ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ],  $K_f$  je Freundlichova konstanta a  $n$  je konstanta, která popisuje intenzitu adsorpce [54]. Na obrázku 9 je znázorněn obvyklý průběh Langmuirovy izotermy.



Obr. 9: Freundlichova izoterma [66].

Po vyčerpání kapacity adsorbentu se materiál regeneruje desorpčí. Syntéza nových adsorbentů je finančně nákladná, a proto je schopnost regenerace důležitou vlastností těchto materiálů. Levné adsorbenty, jako je aktivní uhlí, se většinou neregenerují a rovnou se odstraní (spálí). Rozlišuje se desorpce do plynné fáze a desorpce do kapalně fáze. První typ se používá pro těkavé látky nebo plyny a provádí se zvýšením teploty. Těkavé látky se vypaří, následně jsou zachyceny a zkondenzovány. Desorpce do kapalně fáze se dosáhne změnou koncentrace, pH, teploty nebo extrakcí rozpouštědlem. Jako extrakční činidlo pro organické látky se často používá methanol nebo isopropanol [66]. Dalšími možnostmi desorpce je vymývání roztokem kyseliny nebo NaCl. Regenerace je často doprovázena snížením sorpční kapacity materiálu [30, 47].

Adsorpce se řadí mezi levnější metody odstraňování těžkých kovů z vody a je oblíbená i v rozvojových zemích jako je Bangladéš nebo Indie. Zde se potýkají s vysokými koncentracemi těžkých kovů v podzemní a povrchové vodě a adsorpce se pro ně stala přijatelnou metodou, protože při ní nedochází k produkci toxického kalu, adsorbenty jsou potencionálně regenerovatelné a celá metoda je poměrně jednoduchá [54].

## 3.4 Podmínky ovlivňující sorpci

### 3.4.1 Kompetitivní sorpce

V reálném prostředí se většinou nevyskytují jen kationty a anionty jednoho druhu. V průmyslových odpadních vodách se vyskytuje kombinace látek typických pro dané odvětví. Tyto chemické látky se potom vzájemně ovlivňují a mění podmínky sorpce [46].

V odpadních vodách pocházejících z výroby barviv, pigmentů a z textilního průmyslu se nachází těžké kovy a organická barviva. Dochází ke kompetitivní sorpci barviv a těžkých kovů na adsorbenty, přičemž se snižuje sorpční kapacita pro obě dvě skupiny polutantů [17].

### 3.4.2 Vliv pH

Syntetické zeolity špatně snáší nízké pH, dochází u nich až ke zhroucení struktury. Je proto důležité udržovat alkalické až slabě kyselé prostředí. Zvláště pak při odstraňování solí těžkých kovů, které jsou dostatečně kyselé, aby zeolity zničily [30, 24]. Přírodní zeolity jsou odolnější vůči nízkému pH a mají tak výhodu před běžně používanými syntetickými adsorbenty [47].

V kyselém prostředí se vyskytuje zvýšená koncentrace vodíkových kationtů. Dochází ke kompetitivní sorpci  $H^+$  iontů a kationtů těžkých kovů na aktivní místa zeolitu. Samy sloučeniny těžkých kovů prostředí okyselují [12]. Je to dáno jejich reakcí s vodou, kdy vzniká kyselina a kationt těžkého kovu. Různé sloučeniny mají různou rozpustnost, přičemž obecně platí, že sulfidy, hydroxidy a fosforečnany jsou rozpustné velmi málo. Rozpustnost závisí na hydratační entalpii iontů a na mřížkové energii, která je založená na součtu poloměru iontů. Pokud mají ionty ve sloučenině vysokou mřížkovou energii (malý kationt a aniont) nebo nízkou hydratační entalpii (velký kationt a aniont), tak jsou málo rozpustné [25].

### 3.4.3 Magnetické vlastnosti

Pro zlepšení schopností zeolitů sorbovat těžké kovy se využívají oxidy železa. Ty se buď přidávají do reakční směsi při samotné syntéze zeolitů, nebo jsou nanášeny na povrch zeolitu. Z různých studií bylo dokázáno, že zeolit s oxidem železa na povrchu, má vyšší



sorpční kapacitu pro Cu, Pb, Zn, Mn a Cd. Důvodem je zvýšení vazebných míst v podobě Fe-OH, které jsou obsaženy v oxidech železa. Některé těžké kovy mají schopnost se sorbovat na zeolit nejen iontovou výměnou, ale i vazbou na specifická místa obsahující Al-OH, Si-OH, případně Fe-OH [49].

Magnetické vlastnosti se mohou přirozeně vyskytovat u zeolitů syntetizovaných z odpadních materiálů, které obsahují oxidy železa. Jedná se především o odpadní kaolín a pyrit získaný z uhlí [65]. Oxidy železa se také vyskytují jako nečistoty v mnoha jílech. Pokud jsou využity k syntéze zeolitů, vznikají adsorbenty s magnetickými vlastnostmi [59].

## 4 SYNTÉZA ZEOLITŮ Z ODPADNÍCH KAOLÍNŮ

Kaolíny jsou krystalické hydratované hlinitokřemičitany, které obsahují 46,54% SiO<sub>2</sub>, 39,50% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 13,96% vody. Při zahřívání přibližně na 560°C se ze struktury odstraní OH skupiny a vzniká amorfni metakaolín. Vysoký obsah kaolínu se vyskytuje v odpadní celulóze z papírenského průmyslu [52]. Dále potom v kalu vznikajícím při těžbě kaolínu a v odpadu z keramického průmyslu [39].

Longhi et al. (2016) uvádí, že kal vznikající při těžbě kaolínu může být díky vysokému obsahu SiO<sub>2</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> použit mimo jiné i k syntéze zeolitů. Kalcinací při 700°C se kal obsahující kaolinit převede na metakaolín. Ten je potom výchozím materiálem pro krystalizaci zeolitů typu A, NaP, faujasitu, analcimu a dalších. [39]

Práce Hildebrando et al. (2012; 2014) se zabývají syntézou zeolitů z odpadního kalu, který produkuje papírenský průmysl. Kal byl kalcinován při 700°C po dobu 2 hodin. Vzniklý metakaolín byl smíchán s NaOH a přídatnou látkou obsahující křemík (Na<sub>2</sub>O.SiO<sub>2</sub>.5H<sub>2</sub>O). Pokud hydrotermální syntéza probíhala 20 hodin při 100°C, vznikl zeolit NaP. Ten patří svou strukturou do skupiny GIS, která má malé póry [18, 19].

Podle Novembre et al. (2011) vznikají různé zeolity ze stejného metakaolínu díky rozdílnému poměru SiO<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pokud je poměr od 2,2 do 4 a materiál je smíchán s NaOH, vzniká typ NaA. Pokud je poměr od 4 do 7 vzniká typ NaX a pokud syntéza probíhá delší dobu (přes 200 hod), mění se na NaP [50].

Skupina Liu et al. (2013) zkoumala sorpční schopnosti magnetického zeolitu NaA, syntetizovaného z metakaolínu, pro odstranění Cu<sup>2+</sup> a Pb<sup>2+</sup>. Pro vznik použili materiál s poměrem SiO<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2,3, který krystalizoval při teplotě 95°C po dobu 8 hodin. Přidáním Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (4,7 hm. %) do reakční směsi, vznikl zeolit s magnetickými vlastnostmi, díky nimž lépe váže magnetické látky. Nebyla tím nijak ovlivněna jeho sorpční kapacita, která byla 2,3 mmol.g<sup>-1</sup> pro Cu<sup>2+</sup> i pro Pb<sup>2+</sup>. Účinnost odstranění byla 95%. Když bylo přidáno vyšší množství Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, došlo k mírnému snížení sorpční schopnosti kvůli zablokování aktivních míst zeolitu [37].

Wang et al. (2015) připravil jako první společně s kolegy magnetický zeolit 4A z pyritu, který je obsažený v uhlí. Pyrit obsahuje asi 50-70 hm. % kaolínu a 15-18 hm. % síry. Kalcinací na 750-800°C se z něj odstraní síra v podobě SO<sub>2</sub> a vzniká metakaolín s železnými minerály FeO a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Po hydrotermální syntéze, která probíhala 9 hodin při

teplotě 75°C, vznikl zeolit vysoce citlivý na magnetické znečištění a termálně stabilní až do 900°C [65].

## 5 NAKLÁDÁNÍ S POUŽITÝMI ZEOLITY

Pokud se s použitými zeolity a kaly obsahujícími těžké kovy nenakládá správně, navázané ionty se mohou desorbovat a způsobit sekundární znečištění. K stabilizaci zeolitů, na kterých jsou navázány těžké kovy, se často využívá solidifikace. Výsledný produkt je následně uložen na skládku odpadů. Tento proces je nevýhodný v tom, že materiál, který může být využit, je odstraněn a zvyšuje množství odpadu ukládaného na skládky [20].

Pro přeměnu na využitelný materiál se používá zvýšení teploty. Při úpravě použitých zeolitů, se do reakční směsi nepřidávají další látky na rozdíl od stabilizace kalů. Vzniklé produkty lze uplatnit v keramickém průmyslu. To ve svých studiích dokazuje Lu et al. (2012; 2016), ve kterých jsou zeolity s navázanými  $Pb^{2+}$  a  $Cu^{2+}$  ionty přeměňovány při teplotě 900-1000°C na krystaly  $PbAl_2Si_2O_8$  a  $CuAl_2O_4$  [42, 43].

Stejný mechanismus popisují Tang et al. (2010) a Hu et al. (2010) u kalů obsahujících měď. Při stabilizaci kalů se do směsi musí přidat  $Al_2O_3$ , přičemž při zvýšení teploty (950-1000°C) vzniká  $CuAl_2O_4$  a  $CuAlO_2$  [63, 20]. Ke stejnému závěru došla i studie Lu et al. (2011), ve které se autoři zaměřili na kal obsahující pouze  $Pb^{2+}$  ionty. Opět přidali oxid hlinitý a vznikl  $PbAl_2O_4$  a  $PbAl_{12}O_{19}$ . Jako optimální byla určena teplota mezi 950-1000°C. Při jiných teplotách vznikaly sloučeniny jako  $Pb_9Al_8O_{21}$  a  $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ , které nebyly žádoucí [40].

Nebo se přímo ke kalu může přidat kaolinit, jako to udělal Lu et al. (2012) ve své další studii. V přítomnosti olovnatých iontů vzniká opět  $PbAl_2Si_2O_8$  jako při úpravě zeolitů a  $Pb_4Al_4Si_3O_{16}$  [41]. Pokud jsou v roztoku nikelnaté ionty, vzniká  $NiAl_2O_4$  [59].

Vzniklé produkty jsou využívány při výrobě konstrukční keramiky, ke které se řadí kachličky, keramické cihly a žáruvzdorná keramika [59].

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 6.1 Použité materiály a chemikálie

Zeolit JB-Na

Dusičnan olovnatý p.a. –  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Pentahydrát síranu měďnatého p.a. –  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Dusičnan měďnatý p.a. –  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Kalibrační standardy  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  v 2 %  $\text{HNO}_3$

Ecoflex<sup>®</sup> F Blend C1200

### 6.2 Použité přístroje a pomůcky

Filtr Cronus Syringe 0,45 $\mu\text{m}$

Elektrody Gryf Magic XBC-K: XB1-CON, XB2-ORP

Automatická pipeta Eppendorf

Plamenový atomový absorpční spektrometr – GBC 933 AA

běžné vybavení analytické laboratoře – sklo, míchadlo, analytické váhy

### 6.3 Charakteristika použitého zeolitu

#### 6.3.1 Složení směsi a syntéza

Zeolit JB-Na (140714F) byl syntetizován z jílu Blanná a sodného vodního skla. Jíl Blanná je odpadní materiál společnosti LB Minerals s.r.o., která se zabývá těžbou a zpracováním kaolínů a jílu. Jedná se o jíl s vysokým obsahem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , který není vhodný pro klasická použití. Složení jílu je znázorněno v Tab. 5. Sodné vodní sklo použité k syntéze, pocházelo od společnosti KOMA s.r.o. a jeho složení bylo 31%  $\text{SiO}_2$ , 10,83%  $\text{Na}_2\text{O}$  a 58,17% vody. Kalcinace jílu probíhala při teplotě 750°C po dobu 6 hodin. Následně byl kalcinovaný materiál smíchan s vodním sklem a NaOH. Směs byla hydrotermálně ošetřena při teplotě 130°C v hodinových intervalech: 4, 8, 12, 16, 20, 24, 48, 72 a 168 hod v ocelovém autoklávu. [29]

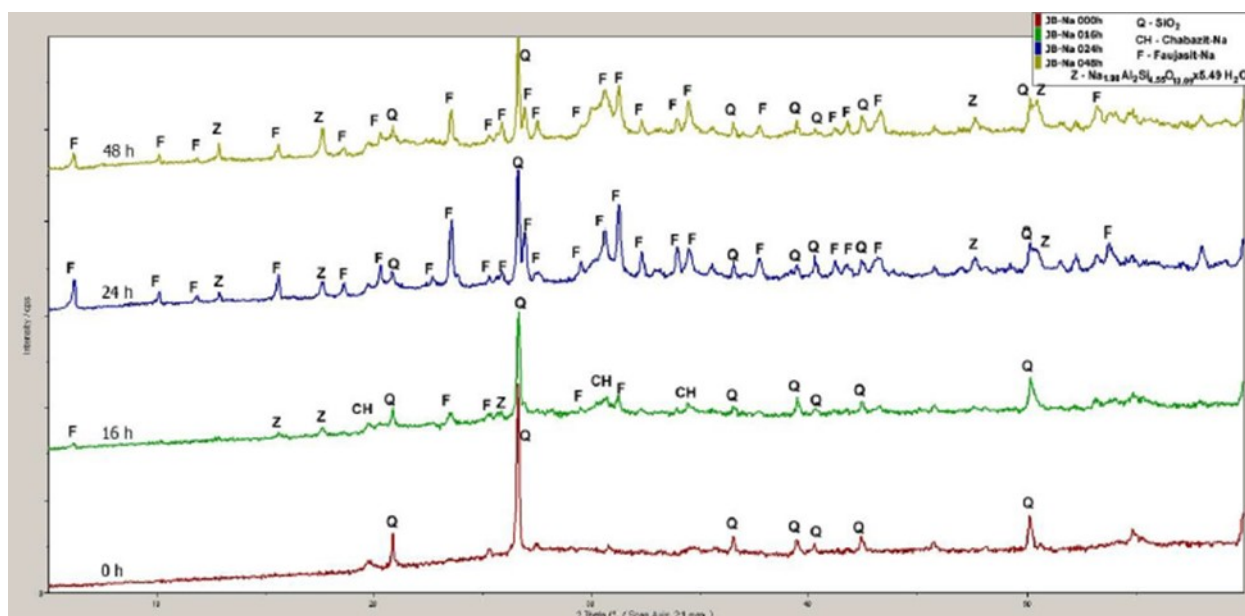
Tab. 5: Složení jílu Blanná [% hm.] [29]

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O
53,47	27,85	4,58	1,18	1,61

Pracovala jsem se dvěma sadami zeolitů, které byly připravené ze stejného odpadního materiálu. První sada se před dokončením všech testů z laboratoře ztratila. Následně byla připravena druhá sada zeolitů. Mělo se jednat o totožné sady zeolitů, jejichž případné rozdíly měly být testovány. S druhou sadou jsem opakovala všechny testy jako s předešlou sadou a dokončila s ní i testování sorpce v roztocích s více ionty.

### 6.3.2 Struktura zeolitu první sady

Vzniklé vzorky byly podrobeny rentgenové difrakční analýze, aby bylo známo jejich složení. Analýzu první sady vzorků provedl ve své práci Jan Kattauer, který zeolity syntetizoval. Uvádí však pouze výsledky pro struktury ošetřené v časech 0h, 16h, 24h a 48h. Graf z difrakční analýzy je znázorněn na Obr. 10.



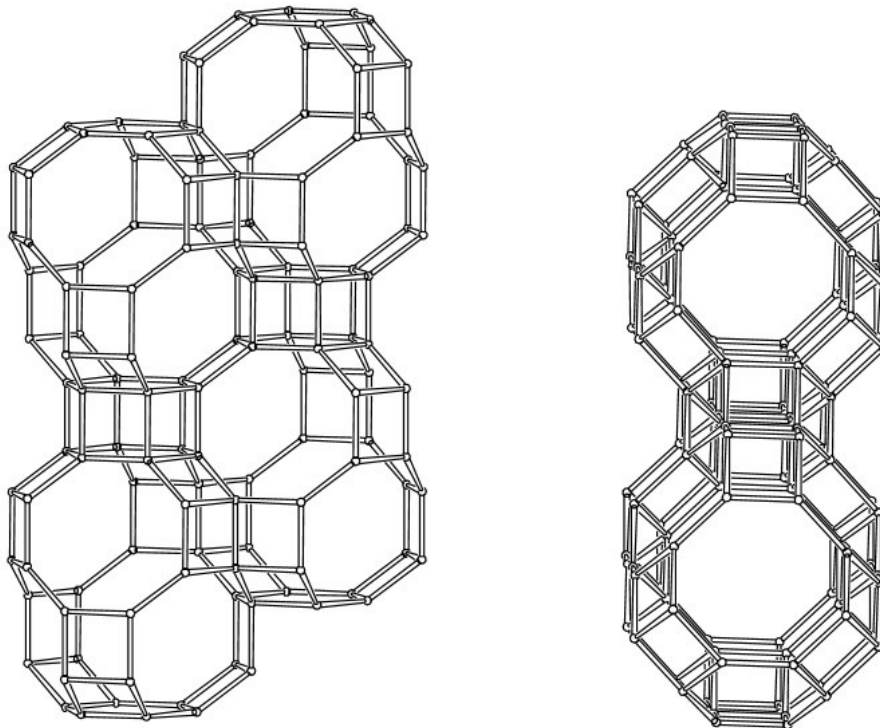
Obr.10: Graf rentgenové difrakční analýzy [29]

Kattauer [29] uvádí, že k tvorbě zeolitových struktur dochází až po 6 hodinách syntézy. Před tím je detekován pouze samotný SiO<sub>2</sub>. Po 16 hodinách vzniká zeolit chabazit

a faujasit. Chabazit není stálý a po nějaké době přechází ve stabilnější struktury. Vzniká zeolit s pracovním označením Z, který nemá definovaný název. Po 24 hodinách začíná ve struktuře zeolit Z s faujasitem naprosto dominovat.

### 6.3.3 Chabazit

Chabazit má ve své struktuře póry obklopené 8 primárními jednotkami a řadí se tak do skupiny mikroporézních zeolitů [8]. Jednotky se skládají z šestiúhelníků a čtyřúhelníků. Póry mají velikost 0,38 – 0,39 nm a dovolují vstup pouze velmi malým molekulám. Díky této skutečnosti chabazit selektivně odstraňuje pouze určité látky. Vhodný je zvláště k adsorpci plynů a jako katalyzátor. Nemá však vysoký poměr Si/Al, a proto nemá ani vysoké množství kompenzačních kationtů schopných iontové výměny. Lze to změnit syntézou za pomoci SDA látek [36]. Použití organických látek však s sebou nese určitá rizika, jak je popsáno v kapitole 1.4.

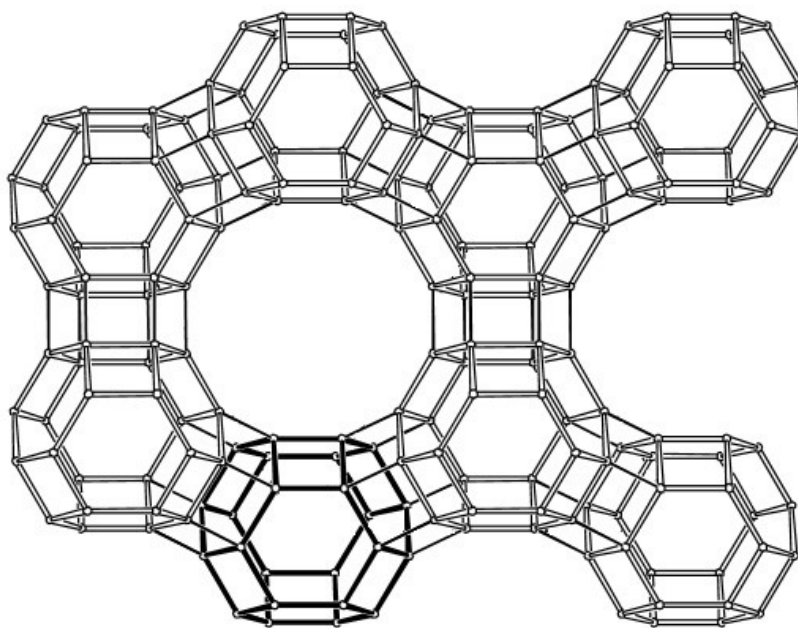


Obr. 11: Struktura chabazitu [2]



### 6.3.4 Faujasit

Faujasit má větší póry než zeolity patřící do skupiny CHA, do které se řadí i chabazit. Jeho póry jsou obklopeny 12 primárními stavebními jednotkami. Díky této skutečnosti má větší povrch, který může být využit k adsorpci látek a má také více vazebných míst pro navázání iontů [8]. Přibližná velikost jeho pórů je 0,74 nm. Nejvíce se faujasit používá jako katalyzátor, ale má i jiná uplatnění jako je adsorpce  $\text{CO}_2$  a  $\text{SO}_2$  z odpadních plynů nebo odstraňování iontů Mg z vody [14, 10]. Podobné vlastnosti mají i zeolity X a Y, které se řadí do stejné skupiny FAU jako samotný faujasit.



Obr. 12: Struktura faujasitu [2]

### 6.3.5 Ecoflex® F Blend C1200

Jedná se o kopolyester, který se používá na výrobu balících fólií a kompostovatelných pytlů. Měl by se rozkládat na monomery 1,4-butandiolu, kyselinu adipovou a tereftalovou [11]. Jeho biologickou rozložitelnost ve své práci testovala Eva Krajíčková. Matrice na výrobu fólie Ecoflex® F Blend C1200 od firmy BASF spol. s.r.o. byla dodána v podobě bílých granulí.

Eva analyzovala, jak se změní vlastnosti kopolyesteru po přidání zeolitu jako plniva. Fólii smíchala s různými hmotnostními procenty zeolitu (0, 5, 10 a 15 hmot. %), který podléhal krystalizaci po dobu 72 hodin. Zjišťovala jsem, jestli byla ovlivněna sorpce

těžkých kovů na zeolit, pokud byl smíchán s fólií. Jelikož fólií bylo připraveno jen omezené množství, zaměřila jsem se pouze na sorpci olovnatých iontů. Zeolit 72 h (z první sady) byl zvolen proto, jelikož u něj probíhalo navázání  $Pb^{2+}$  iontů nejlépe.

## 6.4 Postupy a metody

### 6.4.1 Výběr metody

Existuje několik metod pro stanovení těžkých kovů ve vzorcích vody a ty jsou popsány v normách ČSN, EN a ISO [23]. Při výběru metody jsem byla limitována přístrojovým vybavením fakulty technologické UTB ve Zlíně.

Jako metoda první volby pro stanovení kovů byla vypracována evropská norma ČSN EN ISO 15586 (75 7381). Jedná se o stanovení pomocí atomové absorpční spektrometrie s grafitovou kyvetou (ETA-AAS). Vzorek vody je odpařen z odporově vyhřívané kyvety a na jeho atomech se absorbuje záření z výbojky s dutou katodou. Prošlé záření je detekováno na fotonásobiči. Norma ČSN ISO 8288 (75 7382) popisuje stanovení pomocí plamenové atomové absorpční spektrometrie (F-AAS). Metoda je podobná ETA-AAS, ale liší se způsobem atomizace vzorku. Zde je využito zmlžení vzorku v plameni, který vzniká hořením acetylenu.

Při atomové emisní spektrometrii s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES), popsané v normě ČSN EN ISO 11885 (75 7387), dochází k excitaci vzorku a vyzáření specifického spektra (emise), které je zaznamenáno na fotonásobiči. Jako budící zdroj je zde využito indukčně vázané plazma, které vzniká působením elektromagnetického pole na indukční cívku v prostředí argonu nebo helia.

Podle metody popsané v normě ČSN EN ISO 17294–2 (75 7388) se kovy mohou stanovovat pomocí hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Plazma zde slouží jako ionizační zdroj, který převede vzorek na ionty. Hmotnostní analyzátor (Q, IT nebo TOF) potom tyto ionty pouští podle poměru hmotnost/náboj na detektor.

Od klasické rozpouštěcí voltametrie (technická norma vodního hospodářství TNV 75 7389) se postupně upouští, protože se při ní pracuje s toxickou rtutí (rtuťová kapková elektroda). Naopak se rozmáhá anodická rozpouštěcí voltametrie s filmovou elektrodou,

kteřá využívá elektrolytické nahromadění látky na povrchu elektrody a její následné anodické rozpouštění [62].

Vybrána byla metoda F-AAS a pro stopové koncentrace ICP-MS.

#### 6.4.2 Příprava roztoků

Roztoky iontů těžkých kovů byly vytvořeny rozpuštěním vypočítaného a zváženého množství solí v destilované vodě. Použité chemikálie k vytvoření roztoků byly značeny jako chemikálie pro analytické účely (p.a.). Na vytvoření zásobních roztoků iontů o koncentraci  $10 \text{ g.l}^{-1}$  byl použit dusičnan olovnatý pro roztok olovnatých iontů a síran měďnatý pro roztok měďnatých iontů. Zásobní roztoky byly použity k vytvoření modelové vody s obsahem jednotlivých iontů těžkých kovů a s jejich kombinacemi. Dále byly využity na přípravu kalibrační řady pro stanovení koncentrace.

Ve své experimentální části jsem navazovala na podmínky v práci Jitky Marákové [51], která také testovala sorpci měďnatých a olovnatých iontů. Modelová voda byla připravena smícháním 600 ml destilované vody s 5 ml zásobního roztoku o koncentraci  $10 \text{ g.l}^{-1}$ . Zeolity (0,25 g) byly ponechány v kontaktu s touto modelovou vodou po dobu 24 hodin.

Počáteční koncentrace v modelové vodě byla  $80 - 90 \text{ } \mu\text{g/ml}$  u všech iontů těžkých kovů. Po přidání zeolitu se koncentrace snižovala a rozsah kalibračních řad byl tedy stanoven na  $0 - 100 \text{ } \mu\text{g/ml}$ .

Při přípravě roztoků se dvěma ionty jsem postupně použila následující zásobní roztoky: stejné jako u roztoků s jednotlivými ionty (síran a dusičnan), komerční kalibrační standardy iontů, které byly rozpuštěné v 2% kyselině dusičné a poté dusičnan měďnatý s dusičnanem olovnatým. Kalibrační standardy pro směsné vzorky byly připraveny v rozmezí  $0 - 20 \text{ } \mu\text{g/ml}$ , jelikož se koncentrace vzorků při použití komerčních zásobních roztoků snížila o jeden řád.

Testovala jsem sorpci bez míchání roztoku i s mícháním na magnetickém míchadle. Míchání výrazně zrychlovalo difúzi a díky tomu i adsorpci a iontovou výměnu. Po zjištění této skutečnosti, jsem u všech vzorků prováděla už jen sorpci s mícháním.

### 6.4.3 Odběr vzorků

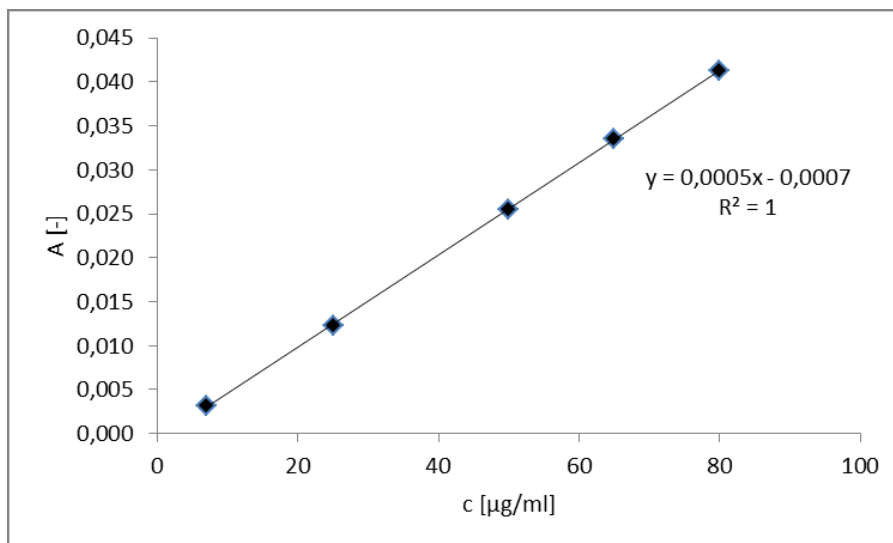
Vzorky byly odebírány po přidání zeolitu v časových intervalech 0 min, 0,5 min, 2 min, 4 min, 10 min, 20 min, 30 min, 60 min a 24 hodin do skleněných zkumavek. Odebrané vzorky byly zfiltrvány z důvodu odstranění suspendovaných částic zeolitu. Ty by mohly poškodit atomový absorpční spektrometr při následné analýze. Dalším důvodem filtrace bylo zabránění další sorpce iontů na zeolit přímo ve zkumavkách a zanesení chyby do stanovení.

### 6.4.4 Měření na plamenovém atomovém absorpčním spektrometru (F-AAS)

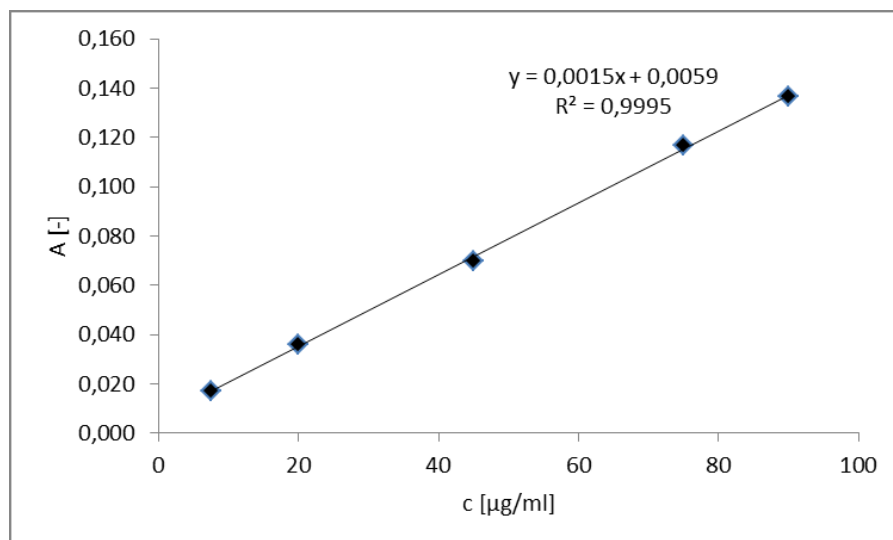
Všechny prvky absorbují specifickou vlnovou délku, díky níž přechází do excitovaného stavu. Tyto vlnové délky jsou uvedeny v manuálu F-AAS a podle něho také byly nastaveny. Byla stanovena vhodná horizontální poloha hořáku a množství paliva (acetylen) podle nejvyšší absorbance u nejkonzentrovanejšího standardu kalibrační řady.

Tab. 6: Nastavení podmínek pro jednotlivé prvky.

prvek	<b>Pb</b>	<b>Cu</b>
vlnová délka	222,6 nm	261,4 nm
šířka štěrby	1 nm	0,5 nm
vyhodnocení kalibrační závislosti	metoda nejmenších čtverců, lineární, neprocházející počátkem	metoda nejmenších čtverců, lineární, neprocházející počátkem
jednotky	μg/ml	μg/ml
poloha hořáku	5	5
palivo	3	3



Obr. 13: Kalibrační křivka pro stanovení olova.



Obr. 14: Kalibrační křivka pro stanovení mědi.

#### 6.4.5 Vyluhovací testy

Pro názornost toho, co se se zeolitem dělo při sorpci v kyselém pH, byly provedeny vyluhovací testy bez přidání iontů. Pro modelování stejných podmínek jako při sorpci iontů z kalibračních roztoků rozpuštěných v 2% HNO<sub>3</sub>, jsem do 600 ml destilované vody přidala 10 ml 2% kyseliny dusičné. Vzorke jsem odebírala ve stejných časových intervalech jako u ostatních pokusů a poté je stanovila na F-AAS. Stejný postup jsem opakovala bez přidání kyseliny pro neutrální pH. Pomocí F-AAS jsem sledovala vyluhování olova a mědi.

## 7 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 7.1 Výsledky

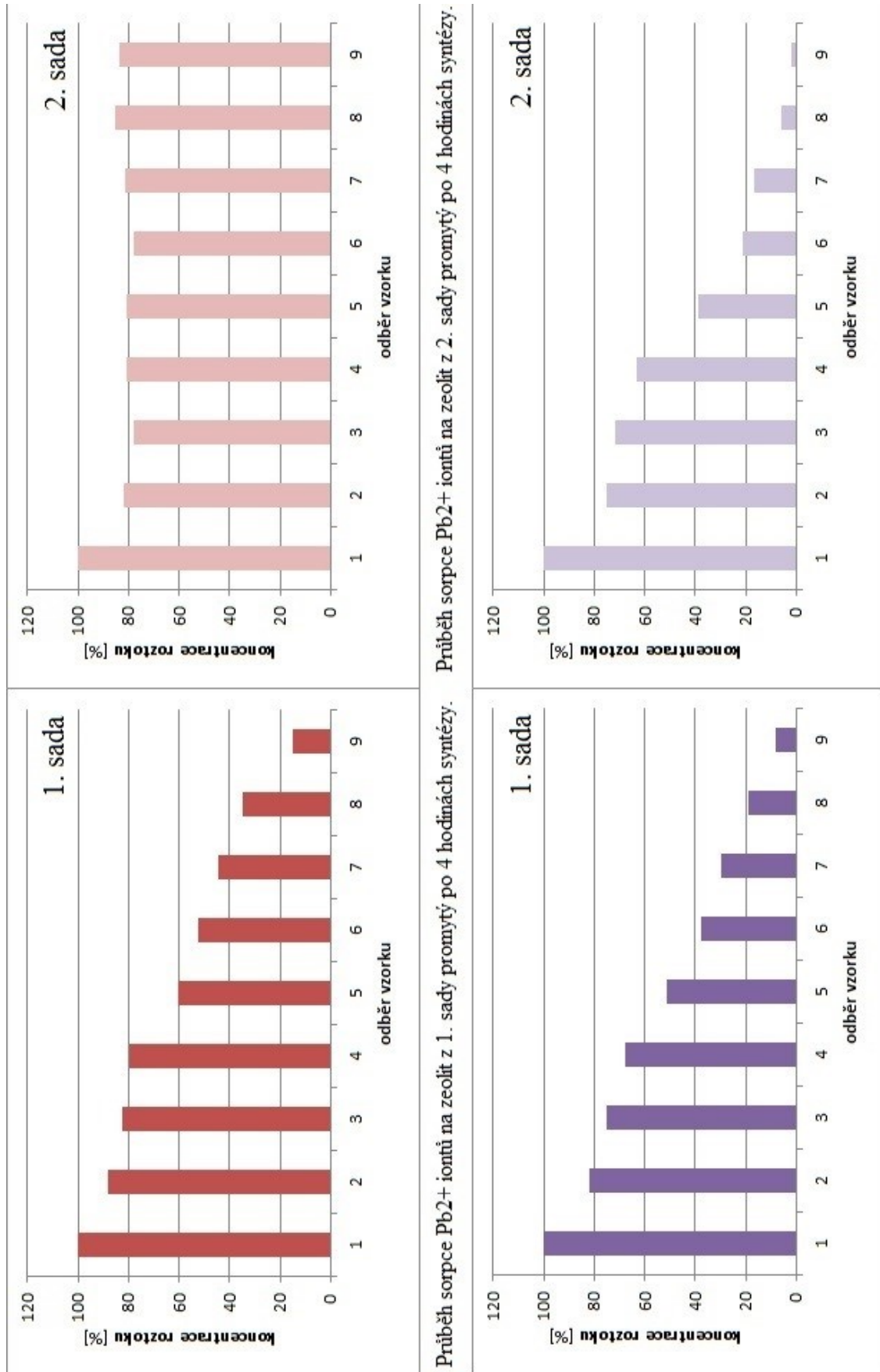
#### 7.1.1 Struktura zeolitu

Zajímavé bylo, že i když se jednalo o zeolity připravené ze stejných složek a za stejných podmínek, u některých promytí byly pozorovány rozdílné sorpční schopnosti. Nemohlo se jednat o rozdílné zeolity, protože sorpce některých promytí byla velmi podobná. Pouze některá promytí se lišila, jak je patrné z obr. 15. Proto nebyla provedena rentgenová difrakční analýza druhé sady zeolitů. Nejspíš šlo o technologickou chybu při syntéze zeolitů, a to především při jejich promývání. Nedostatečné promytí vede k neúplnému uvolnění kanálů, ve kterých zůstává zbytkové množství NaOH. Povrch zeolitu je tak už částečně obsazen a nedokáže na sebe adsorbovat srovnatelné množství adsorbátu, jako zeolit promytý správně. Jelikož jde o nejdůležitější vlastnost zeolitu, a to sorpční kapacitu, měla by se správnému promývání zeolitů věnovat dostatečná pozornost. Špatné promytí bylo pozorováno u zeolitů 4 hod, 8 hod a 72 hod z druhé sady.

Při budoucí syntéze zeolitů z tohoto odpadního kaolínu nemůže být vyloučen vznik rozdílných struktur, a to proto, že se jedná o přírodní materiál, u něhož se jeho složení může měnit. V různých těžebních ložiscích může kaolín obsahovat různé příměsi a nečistoty.

#### 7.1.2 Samostatná sorpce olova

Pro lepší názornost byly použity výsledky sorpce první sady zeolitů, která byla správně promytá. Jak je patrné z obrázku 16, sorpce olova probíhala nejrychleji u zeolitu, který byl hydrotermálně ošetřen po dobu 168 hodin. U všech ostatních promytí probíhala adsorpce i iontová výměna pomaleji, ale i tak došlo vždy po 24 hodinách k uspokojivému odstranění olovnatých iontů z vody. K nejpomalejšímu navázání docházelo u vzorků hydrotermálně ošetřených po 0; 4 a 8 hodinách, u kterých byla pomocí XRD analýzy prokázána žádná nebo jen malá tvorba zeolitových struktur. Z toho vyplývá, že přírodní materiál (kaolín) má nižší sorpční kapacitu pro  $Pb^{2+}$  ionty než vzniklé zeolity.



Průběh sorpce Pb<sup>2+</sup> iontů na zeolit z 1. sady promytý po 4 hodinách syntézy.

Průběh sorpce Pb<sup>2+</sup> iontů na zeolit z 2. sady promytý po 4 hodinách syntézy.

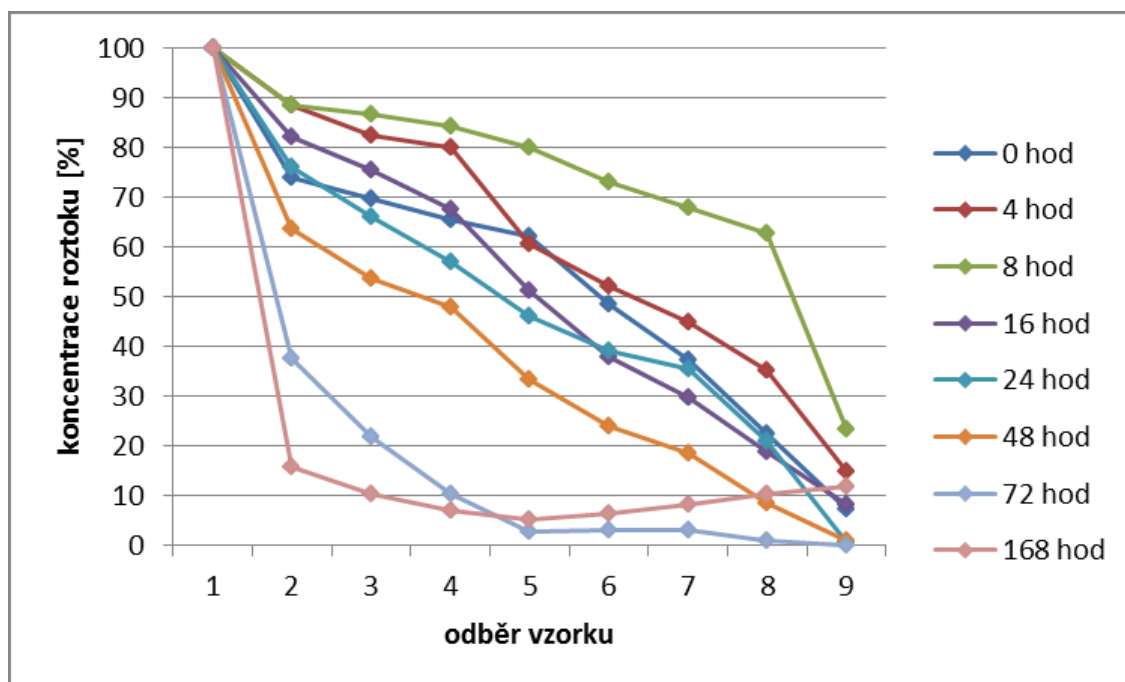
Průběh sorpce Pb<sup>2+</sup> iontů na zeolit z 1. sady promytý po 12 hodinách syntézy.

Průběh sorpce Pb<sup>2+</sup> iontů na zeolit z 2. sady promytý po 12 hodinách syntézy.

Obr. 15: Vliv promytí zeolitu na sorpci olova.

Sorpce olova na zeolity druhé sady probíhala velice podobně, avšak u zeolitů ošetřených po dobu 4; 8 a 72 hodin probíhala jen omezeně z důvodu již nastíněné technologické chyby.

Podrobnější popis průběhu jednotlivých závislostí změny koncentrace v čase, jak olova, tak i mědi, je v podkapitole 7.1.7. kinetika sorpce.

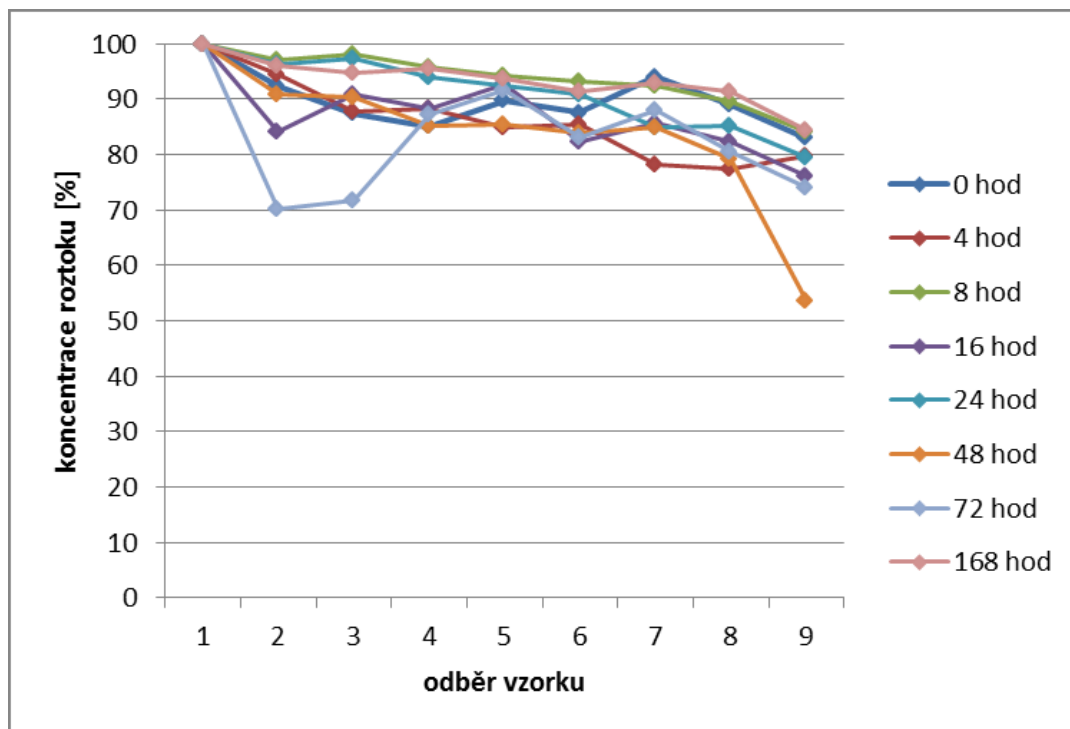


Obr. 16: Sorpce olovnatých kationtů na strukturu zeolitů u všech promytí.

### 7.1.3 Samostatná sorpce mědi

Iontová výměna měďnatých kationtů probíhala velice omezeně u všech promytí, jak je vidět z obrázku 17. Problém tedy nebyl ve velikosti kanálů ani množství kompenzačních kationtů ve strukturách zeolitů, ale nejspíš ve velikosti kompenzačních kationtů. Kompenzační kationty by se měly vyměňovat s podobně velkými kationty z roztoku. V porovnání s olovnatými kationty, které se vyměňovaly ochotněji, jsou měďnaté kationty menší. Pravděpodobně se tedy ve struktuře neudrží a vypadávají z ní.



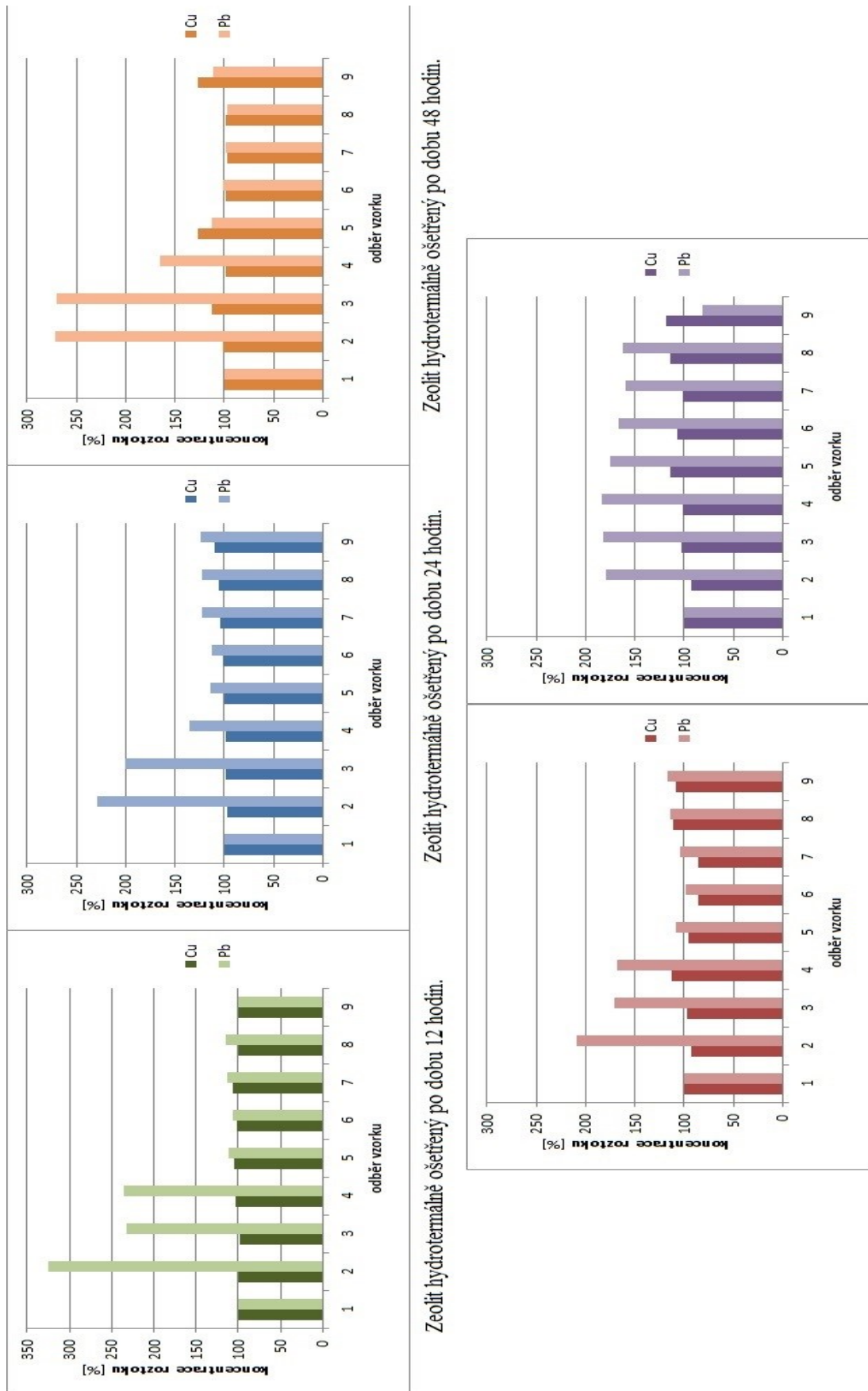


Obr. 17: Sorpce měďnatých kationtů na strukturu zeolitů u všech promytí.

#### 7.1.4 Sorpce směšného roztoku

Při použití zásobních roztoků dusičnanu olovnatého a síranu měďnatého došlo k jejich reakci a vytvoření sraženiny síranu olovnatého. Ta byla po odebrání vzorků zfiltrována společně se zeolitem. Tato skutečnost způsobovala podezřele nízké koncentrace olovnatých iontů již na počátku měření. Po zjištění komplikace, jsem začala používat komerční kalibrační standardy iontů těžkých kovů s koncentrací 1 g/l. Tyto ionty spolu vzájemně nereagují, protože jsou všechny rozpuštěny v 2 % kyselině dusičné. Kyselina však vytvořila v roztoku nízké pH a zamezila tak sorpci jak olovnatých tak i měďnatých iontů jak je vidět na obrázku 18. Navíc nejspíš způsobila vyluhování olovnatých iontů ze samotného zeolitu, protože koncentrace olova stoupla nad počátečních 100 %. Tato domněnka byla potvrzena při vyluhovacích testech zeolitu, které jsou popsány v následující podkapitole.

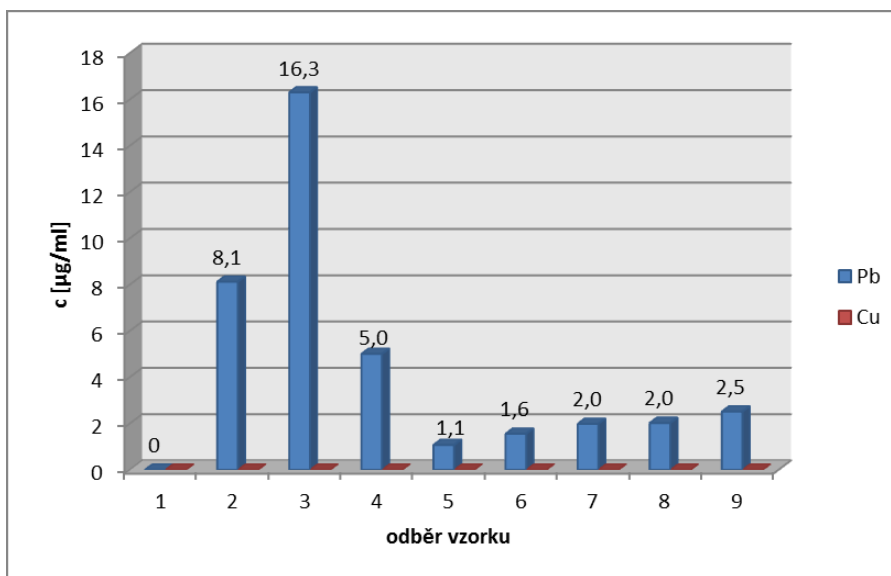
Následná sorpce iontů ze zásobních roztoků dusičnanu měďnatého a dusičnanu olovnatého ukázala, že naměřené výsledky korelují s těmi, které byly získány ze sorpce olova a mědi ze samostatných roztoků. To znamená, že docházelo k velmi dobrému odstranění olovnatých iontů, ale měďnaté ionty se stále sorbovaly jen omezeně. Selektivita tedy zůstala stejná, ale došlo ke snížení sorpční kapacity (viz. 7.1.7. kinetika sorpce).



Obr. 18: Sorpce  $Pb^{2+}$  a  $Cu^{2+}$  iontů na zeolity v kyselém prostředí.

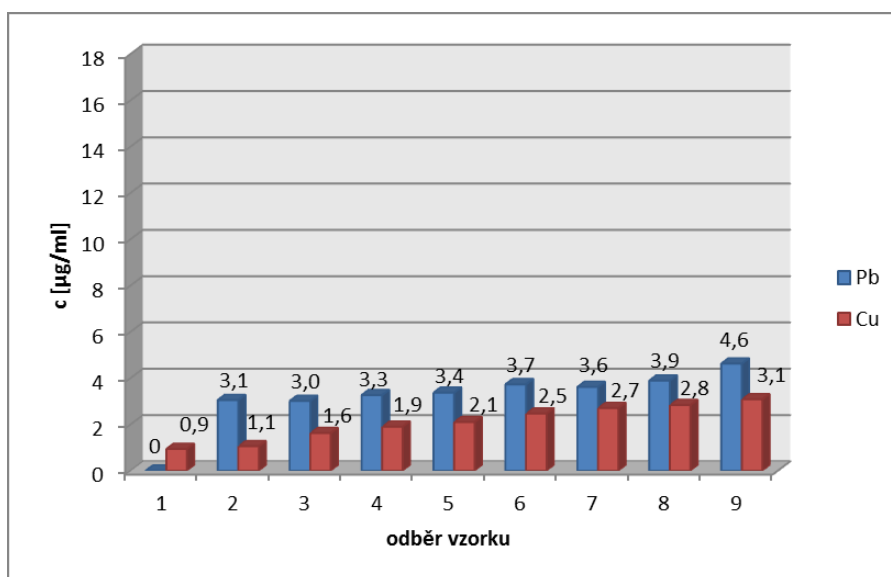
### 7.1.5 Vyluhovací testy

Vyluhovací test při neutrálním pH prokázal, že se ze struktury zeolitu uvolňuje malé množství olova, jak je vidět na obrázku 19. Následně docházelo k opětovné sorpci olova na zeolit. K uvolňování mědi nedocházelo vůbec.



Obr. 19: Uvolňování  $\text{Pb}^{2+}$  a  $\text{Cu}^{2+}$  iontů ze struktury zeolitu při neutrálním pH.

V kyselém prostředí ( $\text{pH} = 2,18$ ) docházelo k vyluhování olova i mědi ze struktury zeolitu, ale nedocházelo k jejich opětovné sorpci. Do struktury se pravděpodobně navázaly  $\text{H}^+$  ionty a zabránily tak napojení jiných iontů.



Obr. 20: Uvolňování  $\text{Pb}^{2+}$  a  $\text{Cu}^{2+}$  iontů ze struktury zeolitu při kyselém pH.

### 7.1.6 Sorpce olovnatých iontů na Ecoflex® F Blend C1200

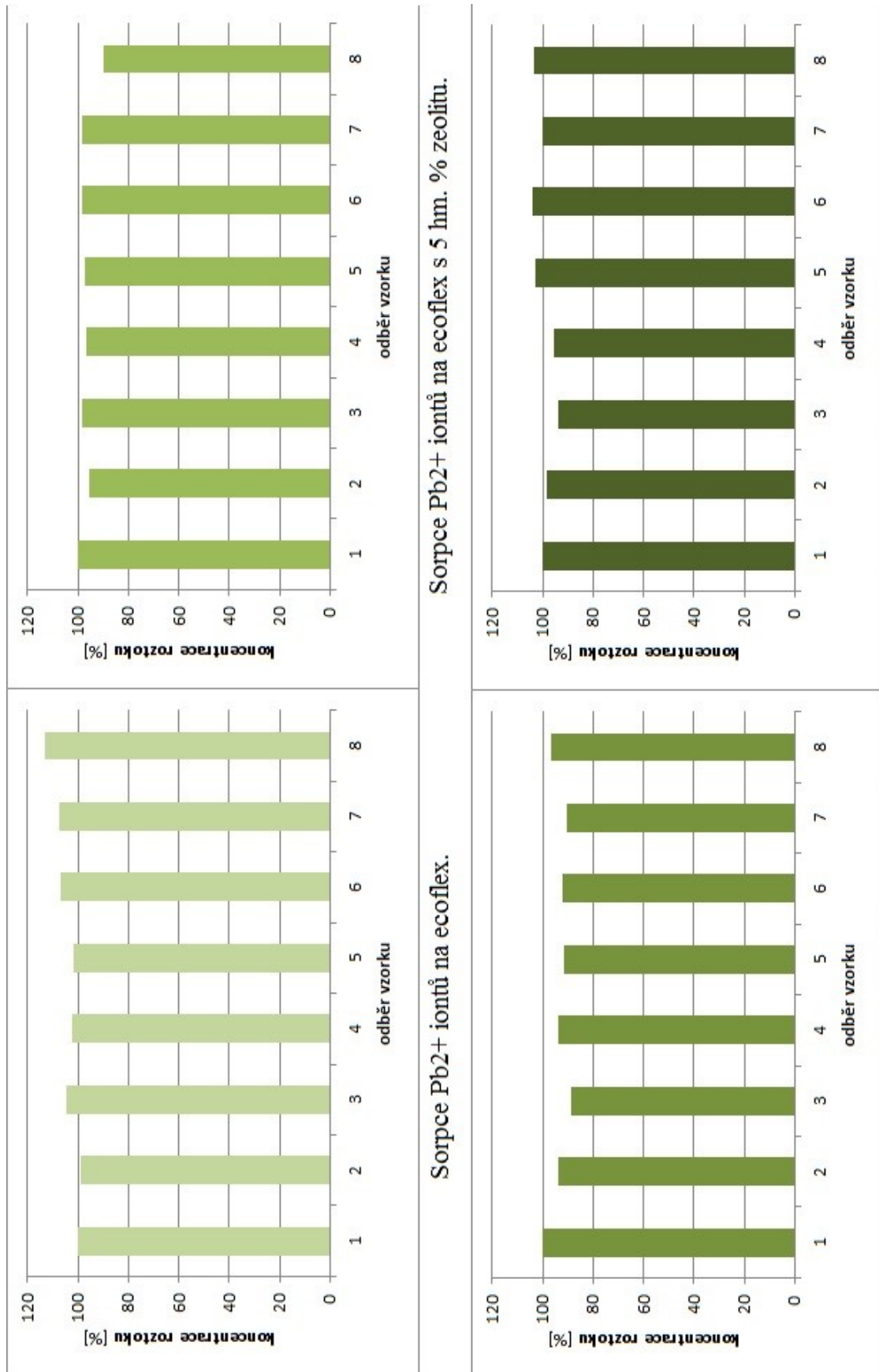
Testy prokázaly, že přidáním zeolitu jako plniva do fólie, se její sorpční schopnosti zlepšily jen nepatrně, jak je vidět na obrázku 21. Přidaný zeolit na sebe byl schopen navázat pouze omezené množství olovnatých iontů, protože jeho povrch byl pokryt fólií a snižoval tak jeho sorpční kapacitu. Výhodou spojení ecoflexu a zeolitu je, že se vzorek po odebrání nemusí filtrovat. To by usnadnilo práci i v reálných uplatněních, kdy by se zeolit po ukončení sorpce nemusel z vody oddělovat sedimentací nebo filtrací. Zatím byla testována pouze sorpce olovnatých iontů. Pro zjištění, zda se na ecoflex sorbují další ionty těžkých kovů, by musely proběhnout další pokusy.

### 7.1.7 Kinetika sorpce

Pro hodnocení kinetiky sorpce byly vybrány pouze vzorky, u kterých byla prokázána tvorba zeolitových struktur. Vzorky vykazovaly velice podobný průběh sorpce, lišilo se pouze množství navázaných iontů v průběhu času. Po porovnání grafů lze říci, že zeolity vykazují velice dobrou sorpční schopnost pro navázání olovnatých kationtů. Lépe je váží, pokud se v roztoku nevyskytují konkurenční kationty, o něco méně dobře pokud jsou přítomny měďnaté kationty. K sorpci mědi dochází také, avšak pouze do 30 % z celkové koncentrace roztoku. V grafech lze pozorovat největší změny do 1 hodiny sorpce, potom už závislost nemá výrazně měnící se charakter. Konečné hodnoty koncentrací pro odběr po 24 hodinách nejsou zobrazeny v grafech, ale jsou uvedeny v tabulkách.

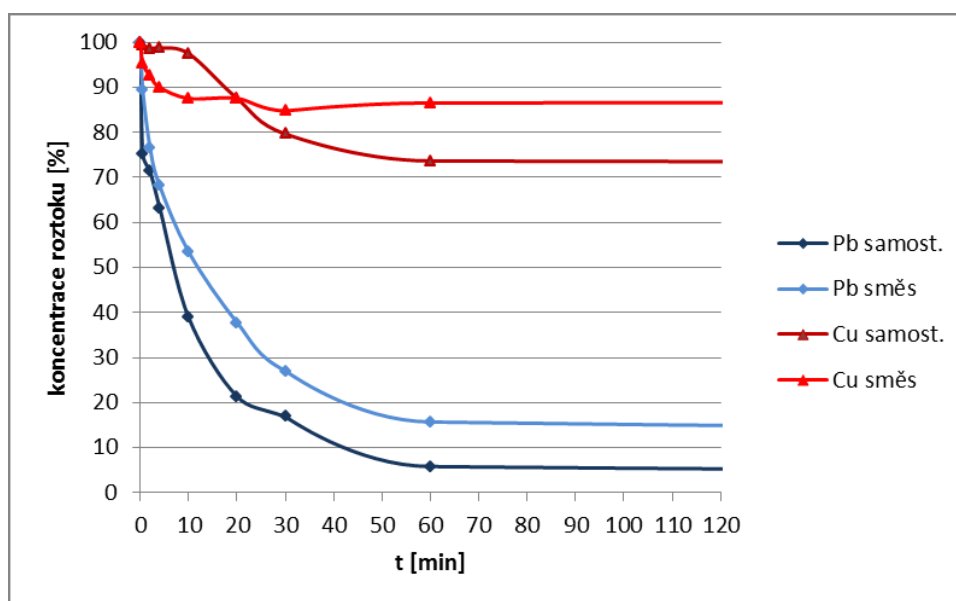
#### **Zeolit 12 hod**

Jak je patrné z obrázku 22, zeolit hydrotermálně ošetřený po dobu 12 hodin, odstranil ve směsném roztoku po 10 minutách sorpce 46 % olova a 12 % mědi. Po jedné hodině to bylo 84 %  $Pb^{2+}$  a 13 %  $Cu^{2+}$  a po 24 hodinách 94 %  $Pb^{2+}$  a 14 %  $Cu^{2+}$ . Tato skutečnost ho řadí na první místo ve schopnosti odstranit nejvíce olova a mědi ze směsných roztoků. Nejlepší sorpce mědi ze všech testovaných zeolitů může být zapříčiněna strukturou zeolitu a velikostí jeho pórů. Vzorek obsahuje chabazit i faujasit. Zeolit chabazit má menší póry a nejspíš v nich dokáže udržet i malé měďnaté kationty. Naopak faujasit odstraňuje olovnaté kationty.



Obr. 21: Sorpce olovnatých iontů na ecoflex s 0;5;10 a 15 hm. % zeolitu.

Samostatná sorpce olovnatých iontů má rychlejší průběh než sorpce  $Pb^{2+}$  ze směsného roztoku. Použitý vzorek má tedy vyšší sorpční kapacitu pro samostatné  $Pb^{2+}$  ionty než stejné ionty ve směsi s  $Cu^{2+}$ . Tato schopnost je však použitelná v praxi pouze omezeně. Většinou se setkáváme se směsnými roztoky kovů, než jen s roztoky obsahující pouze olovo.



Obr. 22: Grafická závislost změny koncentrace roztoku na čase pro zeolit 12 hod.

Tab. 7: Procentuální změna koncentrace roztoku na čase pro zeolit 12 hod.

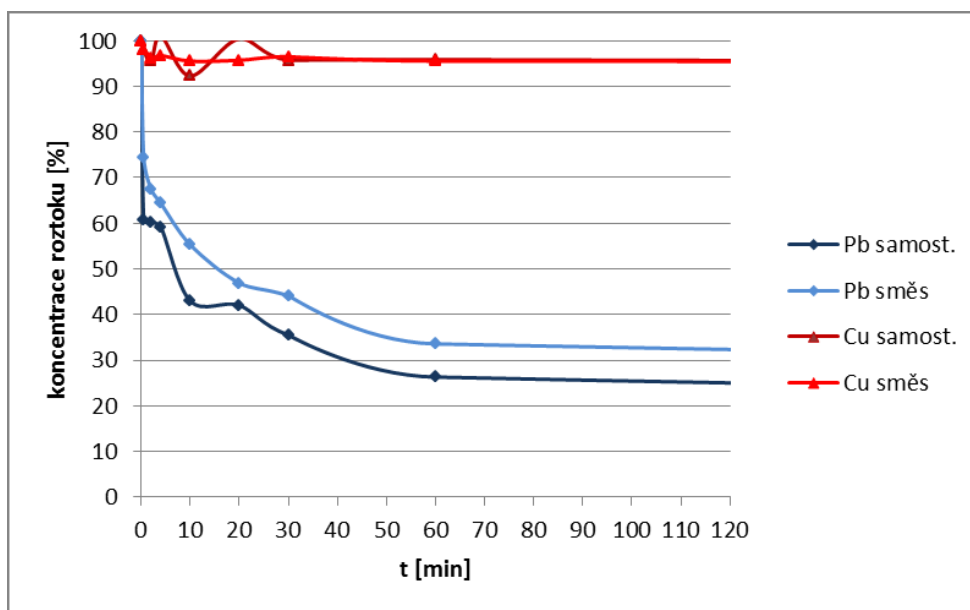
12 h	Pb samos.	Pb směs	Cu samos.	Cu směs
t [min]	c [%]	c [%]	c [%]	c [%]
0	100	100	100	100
0,5	75,24	89,48	99,41	95,30
2	71,40	76,56	98,61	92,52
4	63,26	68,14	98,73	89,99
10	38,86	53,44	97,49	87,54
20	21,36	37,78	87,56	87,57
30	16,87	27,04	79,66	84,77
60	5,80	15,70	73,67	86,54
1440	2,11	6,06	74,95	85,61

### Zeolit 24 hod

Při sorpci iontů ze směsného roztoku zeolitem 24 hod bylo po 10 minutách dosaženo 45 % účinnosti při odstranění  $Pb^{2+}$  kationtů a 5 % u  $Cu^{2+}$  kationtů. Po 1 hodině sorpce došlo k odstranění 66 %  $Pb^{2+}$  přičemž množství navázaných  $Cu^{2+}$  iontů se

nezměnilo. Po 24 hodinách bylo na zeolitu navázáno 87 % olovnatých a stále 5 % měďnatých iontů.

Z této skutečnosti plyne to, že má zeolit 24 hod nižší sorpční kapacitu jak pro ionty  $Pb^{2+}$  tak i pro  $Cu^{2+}$  než zeolit 12 hod. Ve struktuře se vyskytuje převážně faujasit, chabazit chybí.



Obr. 23: Grafická závislost změny koncentrace roztoku na čase pro zeolit 24 hod.

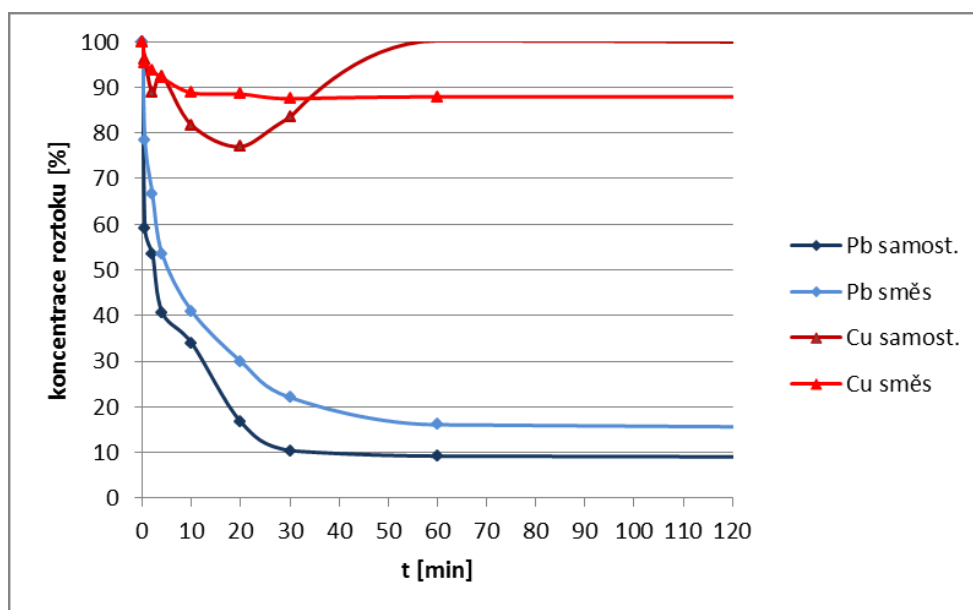
Tab. 8: Procentuální změna koncentrace roztoku na čase pro zeolit 24 hod.

24 h	Pb samos.	Pb směs	Cu samos.	Cu směs
t [min]	c [%]	c [%]	c [%]	c [%]
0	100	100	100	100
0,5	60,82	74,46	97,91	98,08
2	60,21	67,47	95,49	96,14
4	59,15	64,35	100,99	96,75
10	42,97	55,29	92,28	95,53
20	42,01	46,90	100,43	95,71
30	35,49	44,13	95,73	96,51
60	26,31	33,59	95,85	95,54
1440	3,21	12,69	91,30	94,61

### Zeolit 48 hod

Na zeolit 48 hod se ze směsného roztoku za 10 minut navázalo 59 %  $Pb^{2+}$  a 11 %  $Cu^{2+}$ . Po 1 hodině sorpce se koncentrace navázaná na sorbentu zvýšila na 84 % olovnatých a 12 % měďnatých iontů. Po 24 hodinách se ustálila na konečných 90 %  $Pb^{2+}$  a 12 %  $Cu^{2+}$ .

Svou sorpční schopností je velice podobný zeolitu 12 hod ačkoliv neobsahuje chabazit. V jeho struktuře však vzniká zeolit pracovním označováním Z, u kterého není známa jeho stavba. Není vyloučeno, že by mohl zlepšovat účinnost odstraňování měďnatých kationtů.



Obr. 24: Grafická závislost změny koncentrace roztoku na čase pro zeolit 48 hod.

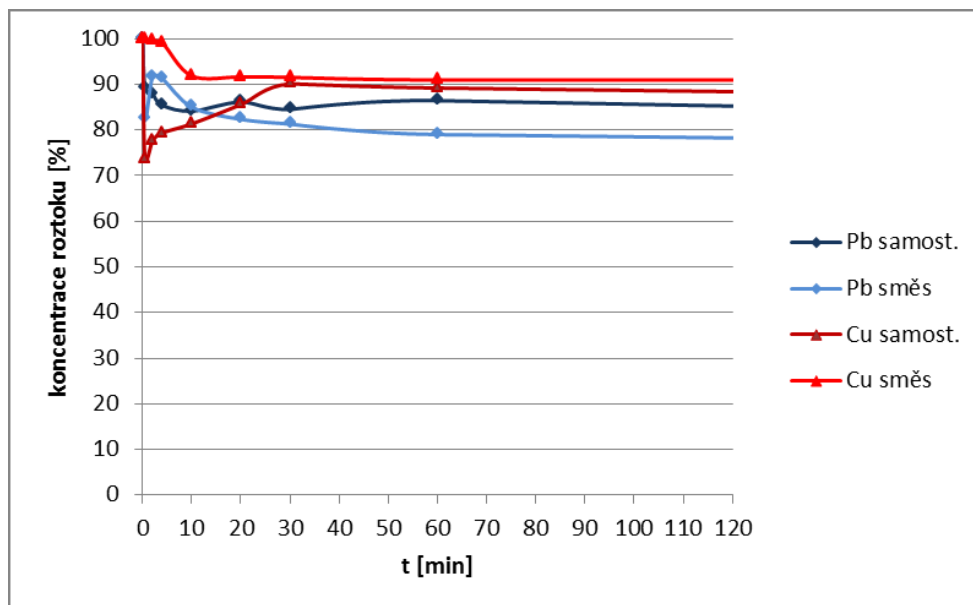
Tab. 9: Procentuální změna koncentrace roztoku na čase pro zeolit 48 hod.

48 h	Pb samos.	Pb směs	Cu samos.	Cu směs
t [min]	c [%]	c [%]	c [%]	c [%]
0	100,00	100,00	100,00	100,00
0,5	59,03	78,43	96,07	95,42
2	53,58	66,69	88,88	93,63
4	40,66	53,45	92,44	92,06
10	33,97	40,96	81,69	88,80
20	16,70	29,95	76,99	88,52
30	10,41	22,08	83,40	87,48
60	9,20	16,07	100,21	87,91
1440	6,77	10,37	81,95	87,56

### Zeolit 72 hod

Sorpce byla u zeolitu 72 hod ovlivněna jeho nesprávným promytím po hydrotermálním ošetření. Samostatná sorpce olova a mědi u stejného zeolitu, ale z první sady, prokázala, že by pravděpodobně došlo k velice podobnému průběhu sorpce jako u ostatních zeolitů. Nelze ho však procentuálně porovnat s ostatními zeolity a proto byl z hodnocení vyloučen.





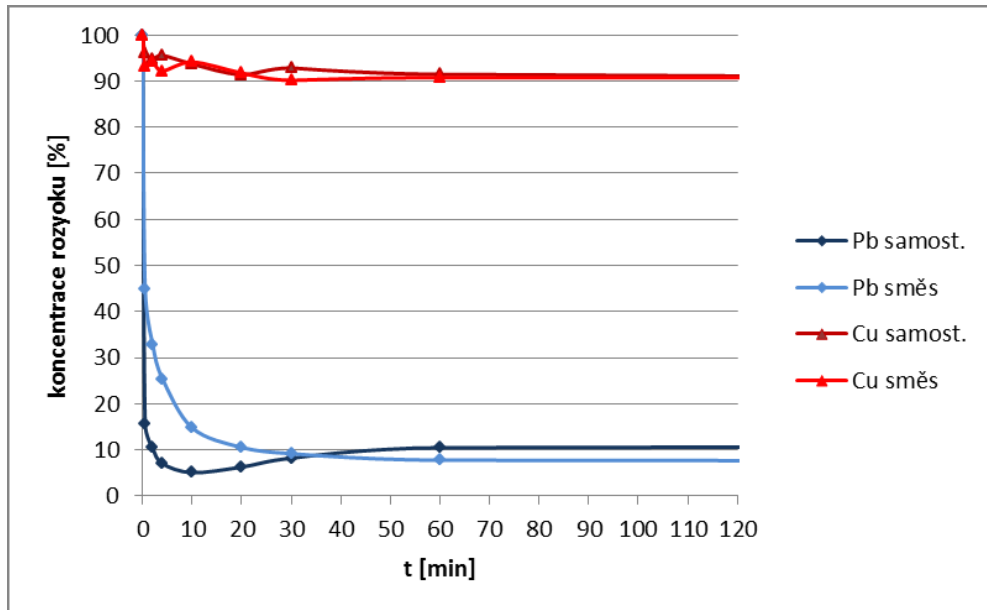
Obr. 25: Grafická závislost změny koncentrace roztoku na čase pro zeolit 72 hod.

Tab. 10: Procentuální změna koncentrace roztoku na čase pro zeolit 72 hod.

72 h	Pb samos.	Pb směs	Cu samos.	Cu směs
t [min]	c [%]	c [%]	c [%]	c [%]
0	100	100	100	100
0,5	89,11	82,49	73,56	99,98
2	87,90	91,54	77,59	99,50
4	85,40	91,24	79,34	99,12
10	84,13	85,01	81,35	91,84
20	86,13	82,34	85,55	91,62
30	84,49	81,29	90,12	91,53
60	86,42	78,99	89,20	90,96
1440	57,30	63,71	71,28	90,80

### Zeolit 168 hod

U zeolitu hydrotermálně ošetřeného po dobu 168 hodin dochází už v prvních minutách k nejrychlejší sorpci v porovnání se všemi testovanými zeolity. Do deseti minut je odstraněno 85 %  $\text{Pb}^{2+}$  a 6 %  $\text{Cu}^{2+}$ . Posléze se trend už výrazně nemění. Do 1 hodiny je navázáno 92 %  $\text{Pb}^{2+}$  a 9 %  $\text{Cu}^{2+}$  a po 24 hodinách sorpce dochází k zvýšení na konečných 93 %  $\text{Pb}^{2+}$  a 9 %  $\text{Cu}^{2+}$ .



Obr. 26: Grafická závislost změny koncentrace roztoku na čase pro zeolit 168 hod.

Tab. 11: Procentuální změna koncentrace roztoku na čase pro zeolit 168 hod.

168 h	Pb samos.	Pb směs	Cu samos.	Cu směs
t [min]	c [%]	c [%]	c [%]	c [%]
0	100	100	100	100
0,5	15,65	44,88	96,05	93,24
2	10,42	32,95	94,86	94,15
4	7,02	25,43	95,56	92,22
10	5,06	14,77	93,72	94,14
20	6,26	10,53	91,40	91,74
30	8,19	9,19	92,84	90,15
60	10,46	7,76	91,46	90,76
1440	11,95	6,71	84,37	90,52

## 7.2 Diskuze

Při srovnání zeolitů chabazitu, phillipsitu a faujasitu, došla studie Ibrahim et al. (2004) k závěru, že pro odstraňování iontů těžkých kovů je nejúčinnější faujasit. Konkrétně pro odstranění  $Pb^{2+}$  iontů z odpadních vod z výroby baterií je účinnější 6,97x než chabazit. Má tedy vynikající sorpční schopnosti pro odstraňování olova a přijatelnou účinnost pro odstranění dalších prvků jako Fe, Cu, Zn a Ni [21].

Naproti tomu studie Karetina et al. (2001) došla k opačnému závěru. Chabazit byl nejúčinnější při sorpci olovnatých iontů a až po něm následoval faujasit. Jednalo se však o chabazit s nízkým obsahem křemíku, který se často používá k sorpci stroncia z vodných roztoků. Sorpční kapacita se v přítomnosti kompetitivních  $Ca^{2+}$  a  $Mg^{2+}$  iontů snížila, avšak selektivita zůstala stejná [28].

Studie Liu et al. (2016) srovnávala sorpční schopnosti popílku, geopolymery vyrobeného z tohoto popílku a faujasitu vyrobeného z geopolymery pro  $Pb^{2+}$  ionty. Nejvyšší sorpční kapacitu měl faujasit a to 143,3 mg/g. Studie také dokazuje, že sorpční kapacita klesala s poklesem pH. Při pH=3 měl faujasit sorpční kapacitu 74,32 mg/g [38].

Derkowski et al. (2006) připravoval ve své studii zeolity z popílku tepelných elektráren. Vytvořil zeolit X, který patří do skupiny faujasitu, dále zeolit NaP1 a sodalit. Všechny zeolity sorbovaly ionty v pořadí  $Cd^{2+} > Cu^{2+} = Zn^{2+} > Co^{2+}$ . Největší sorpční kapacitu měl zeolit X. Ten byl syntetizován při nejúspornějších podmínkách, a to při teplotě 75°C s 200 ml 3M NaOH. Další dva zeolity byly syntetizovány při teplotách 105°C a s vyššími objemy NaOH [10].

Ahmed et al. (1998) ve své studii zkoumal sorpční selektivitu komerčního zeolitu Na-Y. Efektivita odstranění iontů těžkých kovů je znázorněna následující rovnicí:  $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$ . Nejlépe byly odstraňovány ionty olova a to jak v nekompetitivních, tak i v kompetitivních podmínkách [1].

## ZÁVĚR

Zeolity syntetizované z odpadního materiálu mohou být vhodnými alternativami za zeolity připravené z komerčních materiálů. Všechny však nejsou vhodné pro stejná uplatnění, a proto se po syntéze musí testovat. Každý odpadní materiál má vždy jiné zastoupení jednotlivých složek a vznikají z něj jiné typy zeolitů. Například popílek z jedné tepelné elektrárny může mít naprosto jiné složení než popílek z rozdílné tepelné elektrárny. Stejně je tomu tak i s odpadním kaolínem.

Testování sorpce těžkých kovů se provádí proto, aby mohlo být provedeno srovnání s ostatními zeolity a sorbenty. I případné zjištění, že zeolit není vhodný pro sorpci těžkých kovů, je důležité pro další výzkum. Pokračuje se tak v hledání nejlepších vlastností zeolitu a jeho vhodného uplatnění.

Zeolit JB-Na je vhodný pro sorpci olova z vodných roztoků při neutrálním pH. Pro odstranění mědi není příliš vhodný, ale měď částečně sorbuje. Bylo vyhodnoceno, že zeolit, který naváže nejvíce olova i mědi ze směsných roztoků, je zeolit 12 hod. Pro technologickou praxi je však důležitá rychlost odstranění. Nejrychleji jsou kationty odstraněny zeolitem 168 hod, a to hned do deseti minut sorpce (85 %  $Pb^{2+}$ , 6 %  $Cu^{2+}$ ).

Pokud bychom však chtěli odstraňovat i měď, musel by být připraven stejný zeolit, ale s menšími kompenzačními kationty (litnými). Smícháním těchto dvou zeolitů by vznikl sorbent, který by mohl být využíván například k odstraňování olova a mědi v akvaristice. Akvariální ryby jsou náchylné k výskytu těžkých kovů ve vodě, a proto musí docházet k úpravě kohoutkové vody před jejím použitím. Se stejným problémem se potýkají i majitelé jezírek, kteří musí odstraňovat těžké kovy z vody. Na trhu existují přípravky na odstranění právě olova a mědi z vody, avšak použití zeolitů by mohlo být ekologičtější, protože nedochází k přidávání žádných dalších chemických látek do životního prostředí.

Použití zeolitu jako sorbentu pro těžké kovy je výhodné tam, kde není žádoucí vznik kalu, jako je tomu při chemickém srážení. Pro nakládání s kalem musí být zřízeno speciální technologické zařízení a odvodněný kal musí být ukládán na skládku nebezpečného odpadu. Manipulace se zeolity není technologicky náročná a tato metoda je proto dostupná i jednotlivým uživatelům, kteří nemají možnost využití jiných metod. Nebo pro malé provozy, které vytváří menší objemy odpadních vod a je pro ně nevýhodné zřizovat kalové hospodářství.

Podle kanalizačního řádu, musí majitel stavby nebo zařízení, ve kterém vznikají odpadní nebo jiné vody přesahující limitní koncentrace znečišťujících látek, tyto vody před vypouštěním do kanalizace předčišťovat [26]. Limitní koncentrace se týkají také kovů a jsou uvedeny v tabulce 12. Použití zeolitů syntetizovaných z odpadních materiálů pro sorpci těžkých kovů by zajisté stálo za zvážení.

Tab. 12: Maximální přípustné míry znečištění odpadních vod vypouštěných do kanalizace [26]

prvek	Pb	Cu	Cd	As	Se	Cr	Hg	Ni	Zn
c [mg/l]	0,10	0,20	0,03	0,10	0,10	0,10	0,003	0,10	1,0

Jako jedno z využití lze zvážít používání zeolitů jako náplně do filtrů k čištění studniční vody. Pokud chceme užívat podzemní vodu jako zdroj pitné vody, musíme z ní odstraňovat těžké kovy. Z hygienického hlediska ale tento zeolit nelze k tomuto účelu doporučit, protože není určeno, zda se z něho samotného neluhují toxické kovy.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] Ahmed, S.; Chughtai, S.; Keane, M.A. (1998) – The removal of cadmium and lead from aqueous solution by ion exchange with Na-Y zeolite, *Separation and Purification Technology*, Vol. 13, pp. 57-64
- [2] Baerlocher, C.; McCusker, L.B.; Olson, D.H. (2007) – *Atlas of zeolite framework types*, Elsevier
- [3] Barakat, M. A. (2008) – Adsorption of heavy metals from aqueous solutions on synthetic zeolite, *Research journal of environmental sciences 2*, Vol. 1, pp. 13-22
- [4] Bencko, Vladimír; Cikrt, Miroslav; Lener, Jaroslav (1995) – *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka*, Grada
- [5] Byrappa, K. Yoshimura, Masahiro (2013) - *Handbook of Hydrothermal Technology (2nd Edition)*, Elsevier, pp. 269-338
- [6] Chapman, James; Sullivan, Timothy; Regan, Fiona (2012) - *Nanoparticles in Anti-Microbial Materials - Use and Characterisation*, Royal Society of Chemistry, pp. 98-100
- [7] Ciullo, P. A. (1996) – *Industrial minerals and their uses – A handbook and formulary*, William Andrew Publishing/Noyes, pp. 78-81
- [8] Čejka, Jiří; Van Bekkum, Herman; Corma, Avelino; Schüth (2007) – *Introduction to zeolite science and practice*, Volume 168 (3rd edition), Elsevier
- [9] Dabrowski, A.; Hubicki, Z.; Podkoscielny, P.; Robens, E. (2004) – Selective removal of heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method, *Chemosphere*, Vol. 56, pp. 91-106
- [10] Derkowski, Arkadiusz; Franus, Wojciech; Beran, Elzbieta; Czímerová, Adriana (2006) – Properties and potential applications of zeolitic materials produced from fly ash using simple method of synthesis, *Powder technology*, Vol. 166, pp. 47-54
- [11] Ecoflex® F Blend C1200: Product information [online]. [cit. 2017-04-07].  
Dostupný z:  
<[http://www.plasticsportal.net/wa/plasticsEU~tr\\_TR/function/conversions:/publish/common/upload/biodegradable\\_plastics/Ecoflex\\_F\\_Blend\\_C1200.pdf](http://www.plasticsportal.net/wa/plasticsEU~tr_TR/function/conversions:/publish/common/upload/biodegradable_plastics/Ecoflex_F_Blend_C1200.pdf)>.
- [12] Ersoz, Mustafa; Barrott, Lisa (2012) - *Best Practice Guide on Metals Removal from Drinking Water by Treatment*, IWA Publishing, pp. 61-76

- [13] Fu, Fenglian; Wang, Qi (2011) – Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of environmental management*, Vol. 92, pp. 407-418
- [14] Garcia, Gustavo; Cardenas, Edgar; Cabrera, Saúl; Hedlund, Jonas; Mouzon, Johanne (2016) – Synthesis of zeolite Y from diatomite as silica source, *Microporous and Mesoporous materials*, Vol. 219, pp. 29-37
- [15] Guertin, Jacques; Jacobs, James A.; Avakian, Cynthia P. (2016) – Chromium (VI) Handbook, CRC Press, pp. 276-304
- [16] Hammami, A.; Gonzáles, F. (2007) – Biosorption of heavy metals by activated sludge and their desorption characteristics, *Journal of Environmental Management*, Vol. 84, pp. 419-426
- [17] Hernández-Montoya, V.; Pérez-Cruz, M.A.; Mendoza-Castillo, D.I.; Moreno-Virgen, M.R. (2013) – Competitive adsorption of dyes and heavy metals on zeolitic structures, *Journal of Environment Management*, Vol. 116, pp. 213-221
- [18] Hildebrando, E.A.; Angélica, R.S.; de Freitas Neves, R. ; Valenzuela-Díaz, F.R. (2012) - Synthesis of zeolitic materials using as a source of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcined kaolin waste, *Material Science Forum*, Vol. 727-728, pp. 1349-1354
- [19] Hildebrando, E.A.; Andrade, C.G.B.; Rocha Junior, C.A.F. (2014) - Synthesis and characterization of zeolite NaP using kaolin waste as a source of silicon and aluminum, *Material Research*, Vol. 17, pp. 174-179
- [20] Hu, Ching-Yao; Shih, Kaimin; Leckie, James O. (2010) – Formation of copper aluminate spinel and cuprous aluminate delafossite to thermally stabilize simulated copper-laden sludge, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 181, pp. 399-404
- [21] Ibrahim, K.M.; Akashah, T. (2004) – Lead removal from wastewater using faujasite tuff, *Environmental geology*, Vol. 46, pp. 865-870
- [22] Integrovaný registr znečišťování: Informace o látkách ohlašovaných do IRZ [online]. [cit. 2017-04-12]. Dostupný z WWW: < <https://www.irz.cz/node/20> >.
- [23] Integrovaný registr znečišťování: Metody měření a identifikace znečišťujících látek [online]. [cit. 2017-04-11]. Dostupný z WWW: < <https://www.irz.cz/node/109#metody> >.
- [24] Jelínek, Luděk (2008) – Destilační a separační metody v úpravě vody, VŠCHT Praha, s. 46-139
- [25] Jursík, František (2002) – Anorganická chemie kovů, VŠCHT Praha, s. 55-59

- [26] Kanalizační řád veřejné kanalizace obce Mírov [online]. [cit. 2017-04-15].  
Dostupný z WWW: < <http://www.spvs.cz/images/kanalizacni-rady/Kanalizacni%20d%20veejn%20kanalizace%20obce%20Mrov.pdf> >.
- [27] Kanel, Sushil Raj; Nepal, Dhriti (2009) – Nanotechnologies for water environment applications, American Society of Civil Engineers, pp. 315-319
- [28] Karetina, I.V.; Shubaeva, M.A.; Dikaya, L.F.; Khvoshchev, S.S. (2001) – Sorption of lead(II) from aqueous solutions by synthetic zeolites, Russian Journal of Applied Chemistry, Vol. 74, pp. 400-403
- [29] Kattauer, Jan (2015) – Příprava a charakterizace zeolitů z odpadních kaolínů, FT UTB, Zlín, s. 33-46
- [30] Keane, Mark A. (2003) – Removal of heavy metals from aqueous media by ion exchange with Y zeolites
- [31] Kimball, Suzette M. (2016) – Mineral commodity summaries, U.S. Geological Survey, Reston, Virginia, pp. 190-191
- [32] Koleske, Joseph V. (1995) - Paint and Coating Testing Manual (14th Edition), ASTM International, pp. 871-880
- [33] Kongoli, Florian Reddy; Ramana G. (2006) – Advanced processing of metals and materials, Volume 5 - New, Improved and Existing Technologies - Iron and Steel - Recycling and Waste Treatment. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), pp. 469-478
- [34] Kongoli, Florian Reddy; Ramana G. (2006) – Advanced processing of metals and materials, Volume 9 - Legal, Management and Environmental Issues. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), pp. 395-404
- [35] Košová, Gabriela (2005) – Úloha anorganických a organických látek při syntéze zeolitů, Chemické listy 99, s. 411-420
- [36] Liang, Jie; Su, Jie; Wang, Yingxia (2014) – CHA-type zeolites with high boron content: Synthesis, structure and selective adsorption properties, Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 197, pp. 97-105
- [37] Liu, Haibo; Peng, Shuchuan; Shu, Lin; Chen, Tianhu; Bao, Teng (2013) – Magnetic zeolite NaA: Synthesis, characterization based on metakaolin and its application for the removal of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , Chemosphere, Vol. 91, pp. 1539-1546



- [38] Liu, Yi; Yan, Chunjie; Zhang, Zuhua; Wang, Hongquan (2016) – A comparative study on fly ash, geopolymer and faujasite block for Pb removal from aqueous solution, *Fuel*, Vol. 185, pp. 181-189
- [39] Longhi, Márlon A.; Rodríguez, Erich D.; Bernal, Susan A. (2016) – Valorisation of a kaolin mining waste for a production of geopolymers, *Journal of Cleaner Production*, Vol. 115, pp. 265-272
- [40] Lu, Xingwen; Shih, Kaimin (2011) – Phase transformation and its role in stabilizing simulated lead-laden sludge in aluminum-rich ceramics, *Water research*, Vol. 45, pp. 5123-5129
- [41] Lu, Xingwen; Shih, Kaimin (2012) – Metal stabilization mechanism of incorporating lead-bearing sludge into kaolinite-based ceramics, *Chemosphere*, Vol. 86, pp. 817-821
- [42] Lu, Xingwen; Shih, Kaimin; Cheng, Hefa (2012) – Lead glass-ceramics produced from beneficial use of waterworks sludge, *Water research*, Vol. 47, pp. 1353-1360
- [43] Lu, Xingwen; Wang, Fei; Li, Xiao-yan; Shih, Kaimin (2016) – Adsorption and thermal stabilization of  $Pb^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  by zeolite, *Industrial and engineering chemistry research*, Vol. 55, pp. 8767-8773
- [44] McDonnell, Gerard E. (2007) – Antisepsis, disinfection and sterilization – Types, action and resistance, *American Society for Microbiology (ASM)*
- [45] Mendělejevova periodická tabulka prvků [online]. [cit. 2017-04-23]. Dostupný z WWW: <<http://www.prvky.com/periodicka-tabulka.html>>
- [46] Minceva, Mirjana; Markovska, Liljana; Meshko, Vera (2007) – Removal of  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  from binary aqueous solution by natural zeolite and granulated activated carbon, *Macedonian journal of chemistry and chemical engineering*, Vol. 26, No. 2, pp. 125-134
- [47] Mishra, Anuradha Clark, James H. (2013) – Green materials for sustainable water remediation and treatment, *Royal Society of Chemistry*, pp. 82-98
- [48] Ngo, Huu Hao; Guo, Wenshan; Surampalli, Rao Y.; Zhang, Tian C. (2016) - Green Technologies for Sustainable Water Management, *American Society of Civil Engineers (ASCE)*, pp. 579-602
- [49] Nguyen, Thuy Chung; Loganathan, Paripurnanda; Nguyen, Tien Vinh (2015) – Simultaneous adsorption of Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn by an iron-coated Australian

- zeolite in batch and fixed-bed column studies, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 270, pp. 393-404
- [50] Novembre, D.; Sabatino, B. Di; Gimeno, D.; Pace, C. (2011) – Synthesis and characterization of Na-X, Na-A and Na-P zeolites and hydroxysodalite from metakaolinite, *Clay Minerals*, Vol. 46, pp. 339-354
- [51] Maráková, Jitka (2016) – Studium iontovýměnných vlastností syntetických zeolitů pro vybrané ionty, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 49 s.
- [52] Melo, Carolina Resmini; Angioletto, Elidio; Riella, Humberto Gracher (2012) – Production of metakaolin from industrial cellulose waste, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 109, pp. 1341-1345
- [53] Pálinkó, István; Kónya, Zoltán; Kukovecz, Ákos; Kirisci, Imre (2013) – Handbook of nanomaterials, Springer, pp. 819-850
- [54] Pillewan, Pradnya; Mukherjee, Shrabanti; Meher, Alok Kumar; Rayalu, Sadhana; Bansawal, Amit (2014) – Removal of arsenic (III) and arsenic (V) using copper exchange zeolite-A, *Environmental Progress and Sustainable Energy*, Vol. 33, No. 4, pp. 1247-1282
- [55] Rebelo, Fernanda Maciel; Caldas, Eloisa Dutra (2016) – Arsenic, lead, mercury and cadmium: Toxicity, levels in breast milk and the risks for breastfed infants, *Environmental Research*, Vol. 151, pp. 671-688
- [56] Remenárová, Lucia; Pipíška, Martin; Florková, Eva; Horník, Miroslav; Rozložník, Marián; Augustín, Jozef (2014) – Zeolites from coal fly ash as efficient sorbents for cadmium ions, *Clean technology environmental policy*, Vol. 16, pp. 1551-1564
- [57] Sels, Bert F. Kustov; Leonid M. (2016) - Zeolites and Zeolite-Like Materials, Elsevier, pp. 1-32
- [58] Shevade, Siddhesh; Ford, Robert G. (2004) – Use of synthetic zeolites for arsenate removal from pollutant water, *Water Research*, Vol. 38, pp. 3197-3204
- [59] Shih, Kaimin; White, Tim; Leckie, James O. (2006) – Spinel formation for stabilizing simulated nickel-laden sludge with aluminum-rich ceramic precursors, *Environmental science and technology*, Vol. 40, pp. 5077-5083
- [60] Slobodian, Petr (2013) – Nakládání s odpady, UTB Zlín, s. 132-136
- [61] Sprynskyy, Myroslav; Buszewski, Boguslaw; Terzyk, Artur P.; Namiesnik, Jacek (2006) – Study of the selection mechanism of heavy metal ( $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  and

- $\text{Cd}^{2+}$ ) adsorption on clinoptilolite, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 304, pp. 21-28
- [62] Stanovení těžkých kovů ve vodách pomocí AAS, rozpouštěcí voltametrie a chronopotenciometrie [online]. [cit. 2017-04-30]. Dostupný z WWW: <<http://ach.upol.cz/user-files/intranet/tezke-kovy-1263232817.pdf>>
- [63] Tang, Yuanyuan; Shih, Kaimin; Chan, King (2010) – Copper aluminate spinel in the stabilization and detoxification of simulated copper-laden sludge, Chemosphere, Vol. 80, pp. 375-380
- [64] Vávra, Václav; Losos, Zdeněk (2007) – Multimediální studijní texty z mineralogie pro bakalářské studium, Masarykova Univerzita Brno
- [65] Wang, Weiqing; Feng, Qiming; Liu, Kun; Zhang, Guofan (2015) – A novel magnetic 4A zeolite adsorbent synthesised from kaolinite type pyrite cinder (KTPC), Solid State Sciences, Vol. 39, pp. 52-58
- [66] Worch, Eckhard (2012) - Adsorption Technology in Water Treatment - Fundamentals, Processes, and Modeling, De Gruyter

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obr. 1: Tvorba záporného náboje ve struktuře zeolitu [24].....	12.
Obr. 2: Příklad vzniku struktury zeolitů [5].....	13.
Obr. 3: Spektrum z rentgenové difraktometrie [8].....	15.
Obr. 4: Rentgenový difraktometr [32].....	15.
Obr. 5: Navázání povrchově aktivní látky na přírodní zeolit [47].....	17.
Obr. 6: Recyklace strukturně řídicí látky [35].....	19.
Obr. 7: Adsorpce látek z kapalně fáze na povrch pevného adsorbentu [66].....	28.
Obr. 8: Transport adsorbátu na adsorbent [24].....	29.
Obr. 9: Freundlichova izoterma [66].....	31.
Obr. 10: Graf rentgenové difrakční analýzy [29] .....	39.
Obr. 11: Struktura chabazitu [2] .....	40.
Obr. 12: Struktura faujasitu [2] .....	41.
Obr. 13: Kalibrační křivka pro stanovení olova. ....	45.
Obr. 14: Kalibrační křivka pro stanovení mědi. ....	45.
Obr. 15: Vliv promytí zeolitu na sorpci olova. ....	47.
Obr. 16: Sorpce olovnatých kationtů na strukturu zeolitů u všech promytí. ....	48.
Obr. 17: Sorpce měďnatých kationtů na strukturu zeolitů u všech promytí. ....	49.
Obr. 18: Sorpce $Pb^{2+}$ a $Cu^{2+}$ iontů na zeolity v kyselém prostředí. ....	50.
Obr. 19: Uvolňování $Pb^{2+}$ a $Cu^{2+}$ iontů ze struktury zeolitu při neutrálním pH. ....	51.
Obr. 20: Uvolňování $Pb^{2+}$ a $Cu^{2+}$ iontů ze struktury zeolitu při kyselém pH. ....	51.
Obr. 21: Sorpce olovnatých iontů na ecoflex s 0;5;10 a 15 hm. % zeolitu.....	53.
Obr. 22: Grafická závislost změny koncentrace roztoku na čase pro zeolit 12 hod.....	54.
Obr. 23: Grafická závislost změny koncentrace roztoku na čase pro zeolit 24 hod. ....	55.
Obr. 24: Grafická závislost změny koncentrace roztoku na čase pro zeolit 48 hod. ....	56.

Obr. 25: Grafická závislost změny koncentrace roztoku na čase pro zeolit 72 hod. ....57.

Obr. 26: Grafická závislost změny koncentrace roztoku na čase pro zeolit 168 hod. ....58.

**SEZNAM TABULEK**

Tab. 1: Přírodní zeolity s největším průmyslovým významem a jejich výskyt [47, 64]...	16.
Tab. 2: Největší světoví producenti přírodních zeolitů [31].....	17.
Tab. 3: Těžké kovy, jejich zdroje, toxické účinky a max. přípustné koncentrace v pitné vodě [4, 10]. .....	22.
Tab. 4: Atomové poloměry a atomová hmotnost vybraných iontů [24, 45]. .....	28.
Tab. 5: Složení jílu Blanná [% hm.] [29] .....	39.
Tab. 6: Nastavení podmínek pro jednotlivé prvky. ....	44.
Tab. 7: Procentuální změna koncentrace roztoku na čase pro zeolit 12 hod. ....	54.
Tab. 8: Procentuální změna koncentrace roztoku na čase pro zeolit 24 hod. ....	55.
Tab. 9: Procentuální změna koncentrace roztoku na čase pro zeolit 48 hod. ....	56.
Tab. 10: Procentuální změna koncentrace roztoku na čase pro zeolit 72 hod. ....	57.
Tab. 11: Procentuální změna koncentrace roztoku na čase pro zeolit 168 hod. ....	58.
Tab. 12: Maximální přípustné míry znečištění odpadních vod vypouštěných do kanalizace [26] .....	61.