

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ  
CENTRUM MATERIÁLOVÉHO VÝZKUMU

FACULTY OF CHEMISTRY  
MATERIALS RESEARCH CENTRE

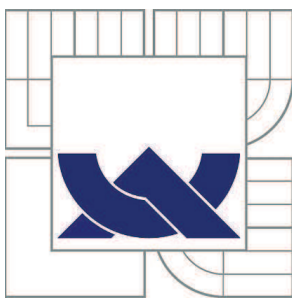
LIGNITOVÉ HYDROKOLOIDY

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

Bc. MIRKA MACHÁČKOVÁ

BRNO 2013



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

CENTRUM MATERIÁLOVÉHO VÝZKUMU

FACULTY OF CHEMISTRY

MATERIALS RESEARCH CENTRE

## LIGNITOVÉ HYDROKOLOIDY

LIGNITE HYDROCOLLOIDS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

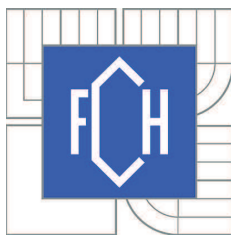
Bc. MIRKA MACHÁČKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. MILOSLAV PEKAŘ, CSc.

BRNO 2013



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

## Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	<b>FCH-DIP0716/2012</b>	Akademický rok: <b>2012/2013</b>
Ústav:	Centrum materiálového výzkumu	
Student(ka):	<b>Bc. Mirka Macháčková</b>	
Studijní program:	Spotřební chemie (N2806)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806T002)	
Vedoucí práce	<b>prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.</b>	
Konzultanti:	Ing. Leoš Doskočil	

### Název diplomové práce:

Lignitové hydrokoloidy

### Zadání diplomové práce:

Cílem práce je prozkoumat možnosti přípravy tekutých a polotuhých (pastovitých) hydrokoloidů z jihomoravského lignitu. Navrhnout způsoby jejich přípravy a zkoumání vlastností výsledných produktů, realizovat odovídající experimenty. Věnovat se i uvolňování huminových látek z pevných lignitových částic do vodné fáze. Zhodnotit možnosti přípravy a využití hydrokoloidů zejména pro zemědělské účely.

### Termín odevzdání diplomové práce: 3.5.2013

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

-----  
Bc. Mirka Macháčková  
Student(ka)

-----  
prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
Vedoucí práce

-----  
prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2013

-----  
prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.  
Děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Tato diplomová práce se zabývá studiem neenergetického využití lignitu. Hlavním cílem bylo navržení optimální receptury pro přípravu tekutých a polotuhých (pastovitých) hydrokoloidů z jihomoravského lignitu v planetárním mlýnu a výběr vhodných disperzních prostředí s důrazem na jejich možné použití v zemědělství. Z důvodu tohoto požadavku byly vyzkoušeny 10, 20 a 40 hm.% roztoky močoviny; 5, 10 a 15 hm.% roztoky kyseliny citronové; 1, 5 a 10 hm.% roztoky chloridu draselného a deionizovaná voda. Nejvhodnější poměr pro přípravu lignitových hydrokoloidů je 1 hmotnostní díl lignitu a 2 hmotnostní díly roztoku.

V další části této práce byly z připravených lignitových hydrokoloidů a jejich jednotlivých částí (tzn. kapalná a tuhá fáze) izolovány huminové kyseliny, u kterých byla porovnávána získaná hmotnost vzhledem k výchozímu hydrokoloidu a stanovován obsah popela.

U připravených lignitových hydrokoloidů bylo zkoumáno jejich reologické chování, distribuce velikosti částic, stabilita a pomocí metody TG byla studována termická stabilita. Pro zjištění prvkového složení vybraných míst ve vzorku hydrokoloidu byla použita korelační mikroskopie.

## **ABSTRACT**

This diploma thesis deals with the study of non-energy use of lignite. The main objective was to find an optimal recipe for the preparation of liquid and semi-solid (paste) hydrocolloids from the South Moravian lignite using the planetary mill and select the suitable dispersion medium with emphasis on possible use in agriculture. The used solutions were 10, 20 a 40 % w/w solutions of urea; 5, 10 a 15 % w/w solutions of citric acid; 1, 5 a 10 % w/w solutions of potassium chloride and deionized water. The best weight ratio for the preparation of lignite hydrocolloids is 1 part of lignite and 2 parts of the solution.

The next part of this work is the isolation of humic acid from lignite hydrocolloids. The weight of isolated humic acids and amount of ash were compared to the used lignite hydrocolloids.

Rheological behavior, particle size distribution, stability and thermal stability of prepared lignite hydrocolloids were investigated. Correlation microscopy was used for determining elemental composition of selected location in the sample of lignite hydrocolloid.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

lignit, lignitový hydrokoloid, huminové látky, huminové kyseliny

## **KEYWORDS**

lignite, lignite hydrocolloid, humic substances, humic acids

MACHÁČKOVÁ, M. *Lignitové hydrokoloidy*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. 74 s. Vedoucí diplomové práce prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.

## **PROHLÁŠENÍ**

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

.....

podpis studenta

## **PODĚKOVÁNÍ**

Děkuji prof. Ing. Miloslavu Pekařovi, CSc. za vstřícnost a cenné rady při vedení diplomové práce. Dále děkuji Centru materiálového výzkumu, jehož zřizovatelem je Fakulta chemická Vysokého učení technického v Brně, za možnost využití potřebných přístrojů. Další, komu bych chtěla poděkovat za podporu, je rodina a přítel a děkuji také všem ostatním, kteří mi věnovali svůj čas nebo radu.

## OBSAH

<b>1</b>	<b>Úvod .....</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>Teoretická část .....</b>	<b>9</b>
2.1	Lignit.....	9
2.1.1	Geologická charakterizace lignitu .....	9
2.1.2	Chemická charakterizace lignitu.....	10
2.1.3	Odstraňování těžkých kovů z vody pomocí sorbentů na bázi lignitu ...	11
2.1.4	Mechanochemická aktivace huminových kyselin v hnědém uhlí .....	12
2.2	Huminové látky.....	13
2.2.1	Charakteristika huminových látek .....	13
2.2.2	Rozdělení huminových látek .....	14
2.2.3	Fulvokyseliny.....	14
2.2.4	Huminové kyseliny .....	14
2.2.5	Huminy .....	14
2.2.6	Využití huminových látek.....	15
2.3	Hnojiva.....	16
2.3.1	Močovina .....	17
2.3.2	Chlorid draselný.....	18
2.3.3	Kyselina citronová .....	19
2.4	Použité metody.....	20
2.4.1	LUMiSizer® .....	20
<b>3</b>	<b>Experimentální část .....</b>	<b>22</b>
3.1	Metodika .....	23
3.1.1	První část (příprava lignitových hydrokoloidů).....	23
3.1.2	Druhá část (izolace huminových kyselin).....	25
3.1.3	Třetí část (charakterizace lignitového hydrokoloidu).....	25
3.2	Použitá zařízení a materiál .....	26
3.2.1	Zařízení a vybavení laboratoře .....	26
3.2.2	Materiál.....	26
3.3	Postupy experimentů v první části (příprava hydrokoloidů) .....	27
3.3.1	Příprava lignitových hydrokoloidů .....	27
3.3.2	Příprava lignitových hydrokoloidů s přísadkou močoviny .....	27
3.3.3	Příprava lignitových hydrokoloidů s kyselinou citronovou.....	27

3.3.4	Příprava lignitových hydrokoloidů s roztokem uhličitanu draselného .	28
3.3.5	Příprava lignitových hydrokoloidů s chloridem draselným.....	28
3.4	Postupy experimentů ve druhé části (izolace huminových kyselin).....	29
3.4.1	Izolace huminových kyselin z lignitu .....	29
3.4.2	Izolace huminových kyselin z lignitových hydrokoloidů.....	29
3.4.3	Izolace huminových kyselin z kapalné fáze hydrokoloidu.....	30
3.5	Postupy experimentů ve třetí části (charakterizace hydrokoloidů).....	31
3.5.1	Stanovení vlhkosti lignitových hydrokoloidů.....	31
3.5.2	Stanovení obsahu popela v izolovaných huminových kyselinách.....	31
3.5.3	Optická a korelační mikroskopie .....	31
3.5.4	Stanovení stability lignitových hydrokoloidů.....	31
3.5.5	Termogravimetrie .....	32
3.5.6	Stanovení velikosti částic.....	32
3.5.7	Reologie .....	32
<b>4</b>	<b>Výsledky a diskuze.....</b>	<b>33</b>
4.1	První části (příprava hydrokoloidů).....	33
4.1.1	Příprava lignitových hydrokoloidů .....	34
4.1.2	Příprava lignitových hydrokoloidů s přídavkem močoviny .....	34
4.1.3	Příprava lignitových hydrokoloidů s kyselinou citronovou.....	35
4.1.4	Příprava lignitových hydrokoloidů s roztokem uhličitanu draselného .	36
4.1.5	Příprava lignitových hydrokoloidů s chloridem draselným.....	37
4.2	Druhá část (izolace huminových kyselin).....	38
4.2.1	Izolace huminových kyselin z lignitu .....	38
4.2.2	Izolace huminových kyselin z lignitových hydrokoloidů.....	40
4.2.3	Izolace huminových kyselin z kapalné fáze hydrokoloidu.....	42
4.3	Třetí část (charakterizace hydrokoloidů) .....	43
4.3.1	Stanovení vlhkosti lignitových hydrokoloidů.....	43
4.3.2	Stanovení obsahu popela v izolovaných huminových kyselinách.....	44
4.3.3	Optická a korelační mikroskopie .....	45
4.3.4	Stanovení stability lignitových hydrokoloidů.....	49
4.3.5	Termogravimetrie .....	52
4.3.6	Stanovení velikosti částic.....	55
4.3.7	Reologie .....	59

<b>5</b>	<b>Závěr .....</b>	<b>63</b>
<b>6</b>	<b>Seznam zkratk a symbolů.....</b>	<b>65</b>
<b>7</b>	<b>Seznam použitých zdrojů .....</b>	<b>66</b>
<b>8</b>	<b>Seznam příloh.....</b>	<b>69</b>
<b>9</b>	<b>Přílohy.....</b>	<b>70</b>



# 1 ÚVOD

Lignit je nejmladším typem tuhého fosilního paliva, stupeň jeho prouhelnění se nachází mezi rašelinou a hnědým uhlím. Jeho výhřevnost je relativně nízká vzhledem k jiným druhům uhlí<sup>1,2,4</sup>. V Česku byl posledním lignitovým dolem důl Mír v Mikulčicích, který dodával téměř celou svou produkci do elektrárny Hodonín. Tento důl byl roku 2010 prodán v konkurzu novému majiteli, který zatím nehodlá obnovit těžbu. Důl je zakonzervovaný a šachta stojí.

V Česku se vytěžený lignit používal převážně jako palivo, což by měla být poslední možnost jeho využití, protože díky nízkému stupni prouhelnění a vysokému obsahu huminových látek je vhodný k neenergetickému využití i ve své původní podobě. Nejvýznamnějším uplatněním lignitu je jeho využití jako sorbentu. Nevápněné hnědé uhlí bylo použito např. k odstranění těžkých kovů a šestimocného chromu z odpadních vod a k adsorpčnímu odbarvování roztoků<sup>15</sup>.

Tato diplomová práce navazuje na již uskutečněné experimenty v bakalářské práci. Došlo k úpravě optimální receptury pro přípravu lignitových hydrokoloidů, protože bylo zjištěno, že spolu s narůstající dobou, po kterou je lignitový hydrokoloid mletý v planetárním mlýnu, roste i jeho viskozita a dochází k plynulé změně z tekutého lignitového hydrokoloidu na pastovitý (polotuhý). Proto je možné z výchozího poměru 1 hmotnostní díl lignitu a 2 hmotnostní díly roztoku připravit v planetárním mlýnu oba typy hydrokoloidů. S přihlédnutím k možnému použití lignitových hydrokoloidů v zemědělství byly včetně deionizované vody použity různé koncentrace roztoku močoviny, kyseliny citronové a chloridu draselného.

Po zvládnutí přípravy lignitových hydrokoloidů bylo přistoupeno k izolaci huminových kyselin z připravených vzorků. Základní myšlenka byla, že spolu s delší dobou mletí by mohlo docházet k uvolňování huminových kyselin. Stejná premisa byla v případě přísadků močoviny, kyseliny citronové a chloridu draselného.

Následovala další část, ve které bylo přistoupeno k charakterizaci lignitových hydrokoloidů. Bylo zkoumáno jejich reologické chování, rychlost sedimentace a termická stabilita.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Lignit

#### 2.1.1 Geologická charakterizace lignitu

Lignit představuje geologicky nejmladší a nejméně karbonizovaný typ uhlí s různým stupněm prouhelnění původní fytomasy. Jeho stupeň prouhelnění se nachází někde mezi rašelinou a hnědým uhlím a je pro něj typická zřetelně zachovaná struktura dřeva. Lignit se řadí mezi řadu uhelných kaustobiolitů, což jsou hořlavé uhlovodíky, které vznikly nahromaděním odumřelé organické nekromasy. V petrografii je lignit klasifikován jako nerost – hemixylit, hemidetrit a xylitický hemidetrit. Relativní mládí lignitu ve skupině kaustobiolitů zapříčiňuje jeho přirozenou sorpční schopnost a celkem vysoký obsah huminových látek<sup>1,2,4,6</sup>.

Hlavní naleziště lignitu ve světě se nacházejí v U.S.A., na Aljašce, v Německu a Nizozemí<sup>6</sup>. V Česku je k 31. 12. 2005 evidováno 11 ložisek s bilančními prozkoumanými zásobami 210,8 mil. tun, bilančními vyhledanými zásobami 622,5 mil. tun a nebilančními zásobami 174,6 mil. tun. Tři nejrozsáhlejší naleziště jsou – Vídeňská pánev, Českobudějovická pánev a Žitavská pánev (viz obr. 1)<sup>1,2,8</sup>.



Obr. 1 Tři hlavní naleziště lignitu<sup>8</sup>

### 2.1.2 Chemická charakterizace lignitu

Z chemického hlediska jde o morfologicky a molekulárně polydisperzní systém skládající se z komplexu cyklano/aromatických sloučenin s významnými reaktivními skupinami, velkého množství vody obsažené ve volném objemu lignitických partikulí (póry, mikrotrhliny, původní mezibuněčné prostory pletivového systému mateřské hmoty) a vody fyzikálně vázané na oxidované uhlíkaté struktury, partikulárních minerálních útvarů na bázi sloučenin křemíku, hliníku, železa a dalších prvků, uhlíkových řetězců se sirnými, dusíkatými skupinami a kyslíkatými články a dále makroskopické složky náhodného původu a výskytu (viz tabulka 1)<sup>7</sup>.

**Tabulka 1** Složení jihomoravského lignitu v přírodním stavu<sup>7</sup>

<b>složka</b>	<b>(hm. %)</b>
voda	48–50
popel	11,6–13,2
hořlavina	39,1–40,3
vodík	~ 2,15
uhlík	25,91
kyslík	10,92
síra	0,81
dusík	~ 0,32
halogenidy	< 0,01

Fyzikální model struktury lignitu obsahuje vláknité, destičkové a různě prostorově symetrická a nesymetrické složky o různém stupni karbonizace, mikro a makro disipace příměsí, volný vnitřní objem s kapilárami, mikrotrhlinami a vakuolami (viz obr. 2)<sup>7</sup>.



**Obr. 2** Lignit - hemifázní semidetritický typ. Jihomoravský lignitový revír, důl 9. květen. Velikost vzorku 13,5×5 cm. Sbírký Geologického pavilonu VŠB-TU Ostrava, foto J. Jirásek 2006<sup>8</sup>.

Předpokládá se, že huminové kyseliny a fulvokyseliny obsažené v lignitu jsou odpovědné za jeho sorpční schopnosti<sup>4</sup>. Kyslík fixovaný v karboxylových, alkoholových a karbonylových skupinách lignitu odpovídá za velkou výměnnou kapacitu lignitu pro kationty a schopnost tvořit komplexy s ionty kovů. Díky těmto vlastnostem se ho využívá jako sorbentu pro odstraňování těžkých kovů z odpadních vod. Těžké kovy jsou ekologicky významné, protože jsou toxické a nepodléhají biodegradaci. V případě nedostatečného čištění odpadních vod, nebo v případě vypouštění znečištěné vody do vodního toku, se tyto kovy hromadí v životním prostředí<sup>5</sup>.

### 2.1.3 Odstraňování těžkých kovů z vody pomocí sorbentů na bázi lignitu

Lignit je osvědčený sorbent těžkých kovů z odpadních vod. Z důvod zlepšení sorpčních vlastností byl zkoumán vliv přídavku hydroxidu vápenatého k lignitu při sorpci těžkých kovů (Cu, Zn, Pb, Cd, Ni, Co a Fe(II) iontů) z odpadních vod iontovou výměnou, např. Jochová a spol.<sup>5</sup> zaznamenali, že tento způsob se jevil velmi efektivní, pokud šlo o nízké koncentrace znečišťujících látek v odpadní vodě (tj. 10 mmol·dm<sup>-3</sup>). Běžné metody jsou při odstraňování takto nízké koncentrace polutantů drahé nebo technicky komplikované (např. iontoměniče, elektrolýza, srážení, reverzní osmóza). Metoda spočívala v čerpání kontaminované vody přes vrstvu sorbentu ve sloupci, kde docházelo k sorpci nečistot. Zlepšení sorpčních vlastností se dosáhlo přidáním hydroxidu vápenatého k lignitu, protože v případě, že se tato směs dostane do kontaktu s vodou, hydroxid se začne rozpouštět a aktivní centra lignitu jsou převedena na Ca<sup>2+</sup> formu, jak je znázorněno v následující rovnici (1)<sup>5</sup>.



Takto upravený sorbent zachovává selektivní sorpci těžkých kovů a téměř kvantitativně je odstraní z vody. Rovnováha sorpce na Ca-uhlí je mnohem více posunuta na stranu sorpce kovů. Kationová výměnná kapacita (CEC) pro takto upravené uhlí se pohybuje 2–4 mmol·g<sup>-1</sup>. Sorpce je relativně pomalá, proto se tento způsob hodí pro nižší průtoky vody s nízkým obsahem znečišťujících látek<sup>5</sup>.

#### **2.1.4 Mechanochemická aktivace huminových kyselin v hnědém uhlí**

Isolace HK je nákladná, proto byl hledán levnější a jednodušší způsob zvýšení jejich výtěžku. Množství extrahovatelných huminových kyselin byl sledován v experimentu Skybové a spol.<sup>9</sup> v souvislosti s mechanickou aktivací lignitu, kdy byl připravován ultrajemný lignitový prach. V pokusu byl vzorek lignitu drcen v planetárním mlýnu Pulverisette 6mill (Fritsch, Německo) v normální a argonové atmosféře za následujících podmínek: zrnitost vstupního materiálu 0,5 mm, hmotnost vzorku 20 g, rychlost drcení 400 ot·min<sup>-1</sup>, čas mletí 10 a 60 minut. Došli k tomu, že aktivace lignitu závisí na času a rychlosti drcení a za optimální hodnoty stanovili 20 minut drcení při 400 ot·min<sup>-1</sup>. Bylo zjištěno, že použitá atmosféra nemá vliv na množství získané HK<sup>9</sup>.

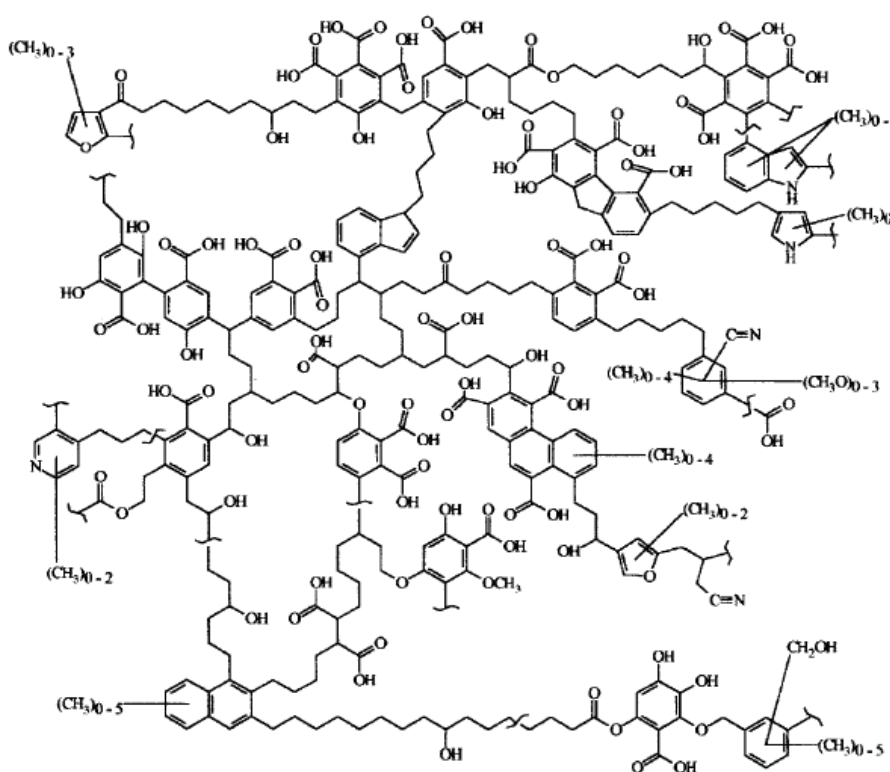
Reaktivitu mechanicky aktivovaného lignitu také zkoumala Turčániová a spol.<sup>14</sup> Tato aktivace spočívá v přípravě nanočástic lignitu (opět ultra jemného prášku) mletím v planetárním mlýnu po dobu 20 minut a zničení jeho organické struktury<sup>14</sup>.

Jílové minerály spolu s organickou hmotou tvoří humusový komplex v půdách. Tyto komplexy byly vysledovány i v lignitu z Maďarska. Práce Barny<sup>16</sup> zkoumá peptizaci lignitu ve vodě. Podíl peptizovatelných látek klesá se stupněm prouhelnění od 62 % pro lignit k 20 % pro starší uhlí. Peptizovatelnost jílovitých materiálů je zvýšena s tvorbou organických komplexů o zhruba 1 % až 20–25 %. Bylo zjištěno, že lignit ve svém původním stavu vodu, se kterou je v kontaktu i po dobu několika let, neobarví. Ovšem, když dojde k mechanochemické aktivaci lignitu, okamžitě začne peptizovat a voda se barví do hněda. Vlivem mechanického rozrušení dojde k uvolnění agregátů celulózy a výrazně vzroste hydratace. Tato zvýšená hydratace lignitu jej činí vhodným pro počáteční tvorbu humusu. Experimentální výsledky ukázaly, že dávka 100 g lignitu na 1 kg půdy má prokazatelný stimulační účinek<sup>16</sup>.

## 2.2 Huminové látky

### 2.2.1 Charakteristika huminových látek

Huminové látky jsou přírodní organické sloučeniny, které vznikají chemickým a biologickým rozkladem odumřelých těl rostlin a živočichů a pravděpodobně také syntetickou činností mikroorganismů. Huminové látky patří mezi specifické humusové látky, které jsou charakterizovány vysokou biologickou rezistencí a většinou tmavým zbarvením<sup>19</sup>. Vyskytují se především ve vodách, v půdách, kde tvoří 85–90 % z jejich celkové organické hmoty, dále se nachází v sedimentech, rašelině, hnědém uhlí a lignitu. Huminové látky zvyšují schopnost zadržování vody půdou, vytvářejí příznivé prostředí pro život půdních mikroorganismů a usnadňují transport živin. Huminové látky představují heterogenní směs sloučenin s různou strukturou, která je stabilizovaná hydrofobními interakcemi, vodíkovými můstky a interakcemi s kovovými ionty<sup>10</sup>. Jejich přesná chemická skladba ovšem není dostatečně známa, proto nemají huminové látky jednotný strukturální vzorec, protože jejich velikost, molekulová hmotnost, struktura, počet a pozice funkčních skupin závisí na původu, stáří a stupni humifikace materiálu. Huminové kyseliny se chovají jako relativně silné kyseliny, ve své struktuře mají hydrofobní i hydrofilní části<sup>19</sup>.



Obr. 3 Strukturální koncept HK (Schulten a Schnitzer)



### 2.2.2 Rozdělení huminových látek

Huminové látky se dělí do tří základních skupin podle jejich různé rozpustnosti ve vodném prostředí při různých hodnotách  $pH$ . Při extrakci humusových látek dle Kononové dochází k oddělování frakcí následujícím způsobem:

- 1) látky oddělené působením NaOH:
  - a. nerozpustné humusové látky (humin, ulmin)
  - b. roztok tmavé barvy
- 2) působením HCl na vzniklý roztok vznikne:
  - a. sraženina
  - b. rozpustná část (krenová a apokrenová kyselina) – fulvokyseliny
- 3) při působení alkoholu na sraženinu vznikne:
  - a. rozpustná část (hymatomelanová kyselina)
  - b. nerozpustná část (huminové a ulminové kyseliny)

Fulvokyseliny jsou rozpustné v celém rozsahu  $pH$ , huminové kyseliny pouze v zásaditém  $pH$  a huminy nerozpustné v celém rozsahu  $pH$ <sup>11,19</sup>.

### 2.2.3 Fulvokyseliny

Fulvokyseliny mají žluté až hnědé zabarvení, jsou dobře rozpustné ve vodě, minerálních kyselinách a zásadách. Jejich vodný roztok má hodnotu  $pH$  v rozmezí 2,6–2,8. Molekulová hmotnost je v rozmezí 200–50 000.

Oproti huminovým kyselinám mají jednodušší stavbu makromolekuly, obsahují méně uhlíku a více kyslíku, mají také více karbonylových, fenolických a karboxylových skupin, které jsou zodpovědné za kyselinový charakter fulvokyselin. Výměnný vodík karboxylových skupin má hodnotu 600–900 mmol/100 g fulvokyseliny. Obsah popelovin se pohybuje v rozmezí 2–8 %<sup>11,19</sup>.

### 2.2.4 Huminové kyseliny

Mezi nejhodnotnější produkty humifikačních procesů v půdě patří huminové kyseliny, které ovlivňují kationtovou výměnnou kapacitu, strukturu a vysokou pufovací schopnost půd, což jsou vlastnosti, které podmiňují vysokou úrodnost.

Huminové kyseliny (viz obr. 3) mají tmavou barvu a jsou charakteristické dobrou rozpustností v zásadách a jen velmi slabou rozpustností ve vodě. Kyselinový charakter je dán karboxylovými a fenol karboxylovými skupinami. Výměnný vodík v neutrálním prostředí představuje 250–500 mmol/100 g huminové kyseliny. Díky své porézní stavbě se huminové kyseliny vyznačují vysokou sorpční schopností s průměrnou hodnotou 400–600 mmol/0,1 kg huminové kyseliny. Molekulová hmotnost huminových kyselin dosahuje až 300 000. Obsah popelovin je 1–10 % (Si, Al, Fe, S, P, Ca, Mg, K, Na, aj.)<sup>11,19</sup>.

### 2.2.5 Huminy

Černě zabarvené huminy jsou zřejmě silně karbonizovanou organickou hmotou, která je pevně vázána na anorganickou složku půdy, což zapříčiňuje jejich nerozpustnost<sup>11,19</sup>.

### **2.2.6 Využití huminových látek**

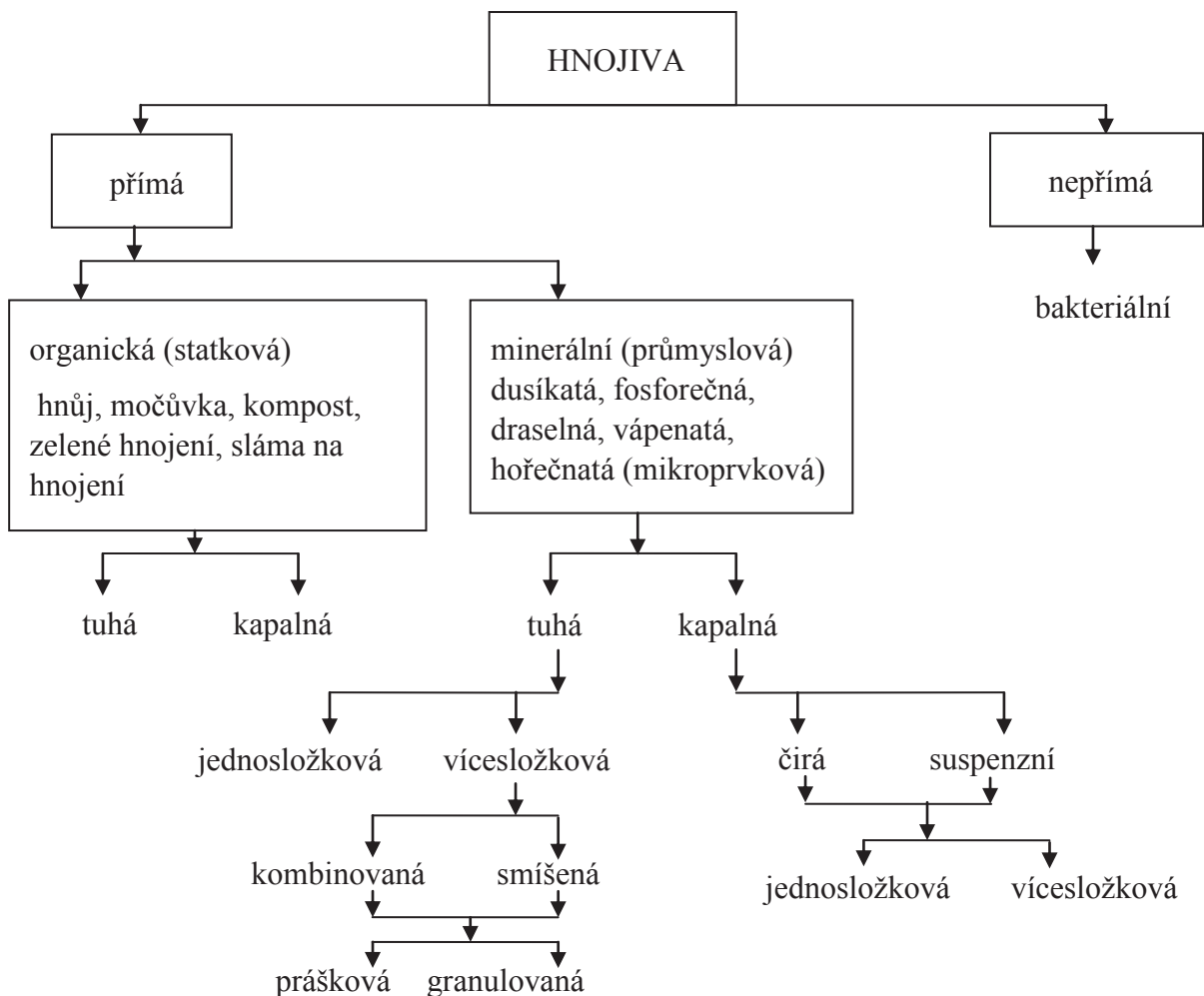
Huminové látky jsou nejdůležitější zdroj organického uhlíku v životním prostředí. Za svou vysokou kapacitu pro zachycení iontových a molekulárních polutantů vděčí svému koloidnímu charakteru a vysoké povrchové funkčnosti. Podporují rostlinný růst a odpovídají za strukturu a fyzikálně-chemické chování vody v půdách<sup>11</sup>. V současnosti nacházejí huminové látky své rozsáhlé využití v zemědělství, v průmyslu, v oblasti ochrany životního prostředí, v kosmetice a farmakologii.



## 2.3 Hnojiva

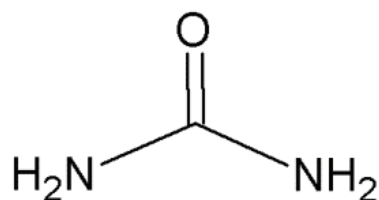
Hnojiva jsou látky, které mohou být přímým zdrojem živin pro rostliny, nebo zlepšují rostlinnou výživu. Mohou tedy působit přímo nebo nepřímo na růst a vývoj rostliny, výsledkem je ovlivnění výnosu a jeho kvality<sup>17</sup>. Možné schéma rozdělení hnojiv je uvedeno na obr. 4.

Pěstované kulturní rostliny se nejlépe vyvíjejí v prostředí, kde se hodnota *pH* pohybuje v rozmezí 4,6–8,5. Hnojiva vnesená do půdy mohou ovlivnit půdní reakci nejen svou vlastní kyselostí nebo alkalinitou, ale i podle toho, které ionty rostlina přednostně spotřebovává, poté mluvíme o fyziologicky kyselých, zásaditých nebo neutrálních hnojivech podle zbytku, který rostlina zanechává v půdě po spotřebování vlastní živné látky. To tedy znamená, že i přes neutrální chemickou reakci vykazuje vápenec alkalickou fyziologickou reakci, trvalé hnojení  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  nebo  $\text{NH}_4\text{Cl}$  může způsobit okyselení půdy, kvůli vyšší spotřebě uvedených kationtů rostlinou<sup>18</sup>.



Obr. 4 Rozdělení hnojiv<sup>17</sup>

### 2.3.1 Močovina



Obr. 5 Močovina<sup>35</sup>

Dusíkatá hnojiva jsou důležitou skupinou hnojiv, obsah dusíku, kterého bývá v půdě nedostatek, ovlivňuje dosažení vysokých výnosů pěstovaných plodin. Většina dusíkatých hnojiv je vyráběna jako jednosložkové hnojivo. Existují tři skupiny těchto hnojiv: dusičnanová forma, amoniakální forma a amidická forma, která působí nejpomaleji, protože v půdě dochází k přeměně přes amoniak na dusičnany<sup>36</sup>.

Močovina (karbamid) je diamidem kyseliny uhličité. V živočišném organismu vzniká štěpením bílkovin a vyskytuje se v moči zvířat i člověka. Močovina tvoří bílé krystalky, které jsou dobře rozpustné ve vodě i v amoniaku. Vodné roztoky močoviny jsou dostatečně stálé do 80 °C. Při vyšší teplotě dochází hydrataci na karbaman amonný a částečně až na uhličitán amonný, který se dále rozkládá na amoniak a oxid uhličitý. Hydratace se zvyšuje spolu se zředováním roztoků. Močovina je slabou zásadou a tvoří s kyselinami soli. Močovina je kromě amoniaku nejkoncentrovanějším dusíkatým hnojivem. V čistém stavu obsahuje 46,6 % dusíku, tj. o 30 % více než v dusičnanu amonném a 2,2krát tolik jako v síranu amonném. Oproti dusičnanu amonnému má močovina některé přednosti. Není výbušná a je méně hygroskopická i méně spékavá. Močovina je považována za hnojivo se slabou fyziologickou kyselostí. V půdě sice karbamin uvolňuje amoniak, ale ten se dále nitrifikuje, což okyseluje půdu. Močovina je bezbalastní hnojivo, protože i uvolněný oxid uhličitý je rostlinami asimilován<sup>18,17,37</sup>.

Močovina je na pole distribuována ve formě bílých granulek, k foliární výživě se používá její roztok. V zemědělství se močovina používá nejen k hnojení, ale i jako krmivo<sup>18,17,37</sup>.

Zjednodušený racionální konstituční vzorec močoviny je uveden na obr. 5.

Tabulka 2 uvádí molární hmotnost, teplotu tání, hustotu a rozpustnost při různých teplotách pro močovinu.

Tabulka 2 Základní chemické a fyzikální vlastnosti močoviny<sup>22</sup>

$M_m$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$t_t$ (°C)	$\rho_{20\text{ °C}}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$R_0\text{ °C}$	$R_{10\text{ °C}}$	$R_{20\text{ °C}}$	$R_{30\text{ °C}}$	$R_{40\text{ °C}}$
60,056	132,7	1,335	67,0	84,0	104,7	135,3	165,3

### 2.3.2 Chlorid draselný

Draslík je po dusíku a fosforu třetím nejdůležitějším prvkem ve výživě rostlin, protože umožňuje převod živin z listů do kořenové části. Jeho hlavním zdrojem jsou přírodní ložiska draselných solí, která vznikla odpařováním mořské vody v uzavřených bazénech. Většina velkých světových ložisek vznikla asi před 220 miliony let (konec permského období). Draslík se v nich vyskytuje v podobě chloridu (sylvín KCl, sylvinit KCl·NaCl a další) nebo síranu a to buď samostatně nebo ve formě podvojných solí s podobnými sloučeninami sodíku, hořčíku a vápníku<sup>18,36,37</sup>.

Draslík je potřebný pro všechny rostliny. Mezi jeho největší spotřebitele však patří kořenové plodiny a rostliny, které produkují větší množství cukru nebo škrobu (krmná a cukrová řepa, brambory, pivovarský ječmen, cukrová třtina, mák, len aj.)<sup>18,36,37</sup>.

Všechna draselná hnojiva jsou fyziologicky kyselá a velmi dobře rozpustná ve vodě. Kromě písčitých půd není však nebezpečí jejich vyplavování, protože draslík je silně vázán půdními komplexy<sup>18, 36 ,37</sup>.

Používaná draselná hnojiva se navzájem liší doprovodnými prvky, ale hlavně v tom, jestli se jedná o chloridy či sírany. Chloridy jsou nejlevnější, protože v této formě se převážně vyskytují v ložiscích draselných solí. Jejich použití však přináší řadu nedostatků. Patří k nim fyziologická kyselost, která způsobuje odvápnění a kornatění půd, citlivost některých kultur na chlor apod. Citlivost vůči chloru je zvláště důležitá. Chlorid draselný je hlavním draselným hnojivem a není ho možné nahradit něčím jiným bez podstatného zvýšení nákladů. Proto se jiné typy draselných hnojiv (především síran draselný) používá jen u kultur citlivých na chloridové ionty. Patří k nim vinná réva, tabák, cukrová třtina a především rýže<sup>18, 36 ,37</sup>.

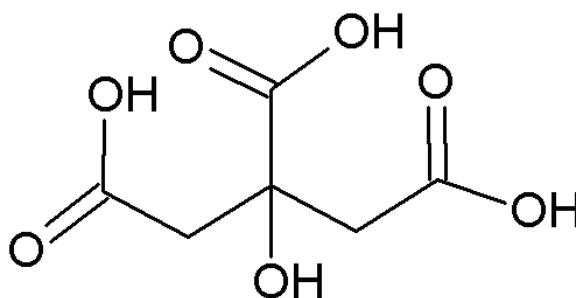
Draselná sůl, Kamex a Kainit patří mezi nejpoužívanější draselná hnojiva, jejichž základní složkou je KCl. Tato hnojiva jsou dodávána v granulované, práškové nebo krystalické formě<sup>25</sup>.

V tabulce 3 je uvedena molární hmotnost, teplota tání, hustota a rozpustnost při různých teplotách pro chlorid draselný.

**Tabulka 3** Základní chemické a fyzikální vlastnosti chloridu draselného<sup>20,21</sup>

$M_m$ (g·mol <sup>-1</sup> )	$t_t$ (°C)	$\rho_{20\text{ °C}}$ (g·cm <sup>-3</sup> )	$R_0$ °C	$R_{10}$ °C	$R_{20}$ °C	$R_{30}$ °C	$R_{40}$ °C
74,551	770,3	1,989	28,14	31,20	34,19	37,40	40,30

### 2.3.3 Kyselina citronová



Obr. 6 Kyselina citronová<sup>35</sup>

Kyselina citronová je slabá trikarboxylová kyselina, která je při pokojové teplotě ve formě bílého krystalického prášku. Je dobře rozpustná ve vodě i v ethanolu. S kovy tvoří cheláty, čehož se využívá při změkčování vody. Zdrojem přírodní kyseliny citronové jsou části různých rostlin (hlavně citrusové ovoce). V potravinářství je užívána jako zvýrazňovač chuti, konzervant a emulgační činidlo ve zmrzlínách<sup>23</sup>.

Zjednodušený racionální konstituční vzorec kyseliny citronové je uveden na obr. 6.

Molární hmotnost, teplota tání, hustota a rozpustnost při různých teplotách pro kyselinu citronovou je uvedena v tabulce 4.

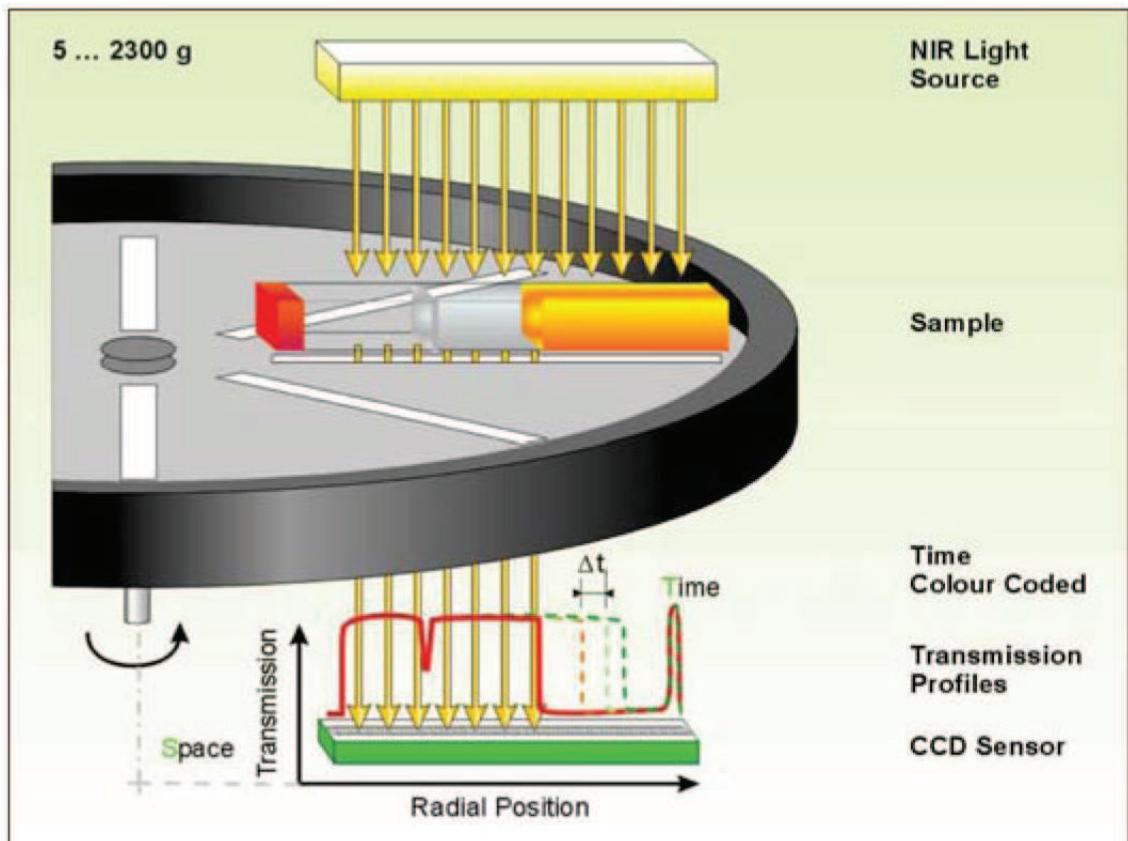
Tabulka 4 Základní chemické a fyzikální vlastnosti kyseliny citronové<sup>20,21,22</sup>

$M_m$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$t_f$ (°C)	$\rho_{20\text{ °C}}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$R_{10\text{ °C}}$	$R_{20\text{ °C}}$	$R_{30\text{ °C}}$	$R_{40\text{ °C}}$
192,125	155	1,665	59,1	64,7	70,3	75,0

## 2.4 Použité metody

### 2.4.1 LUMiSizer®

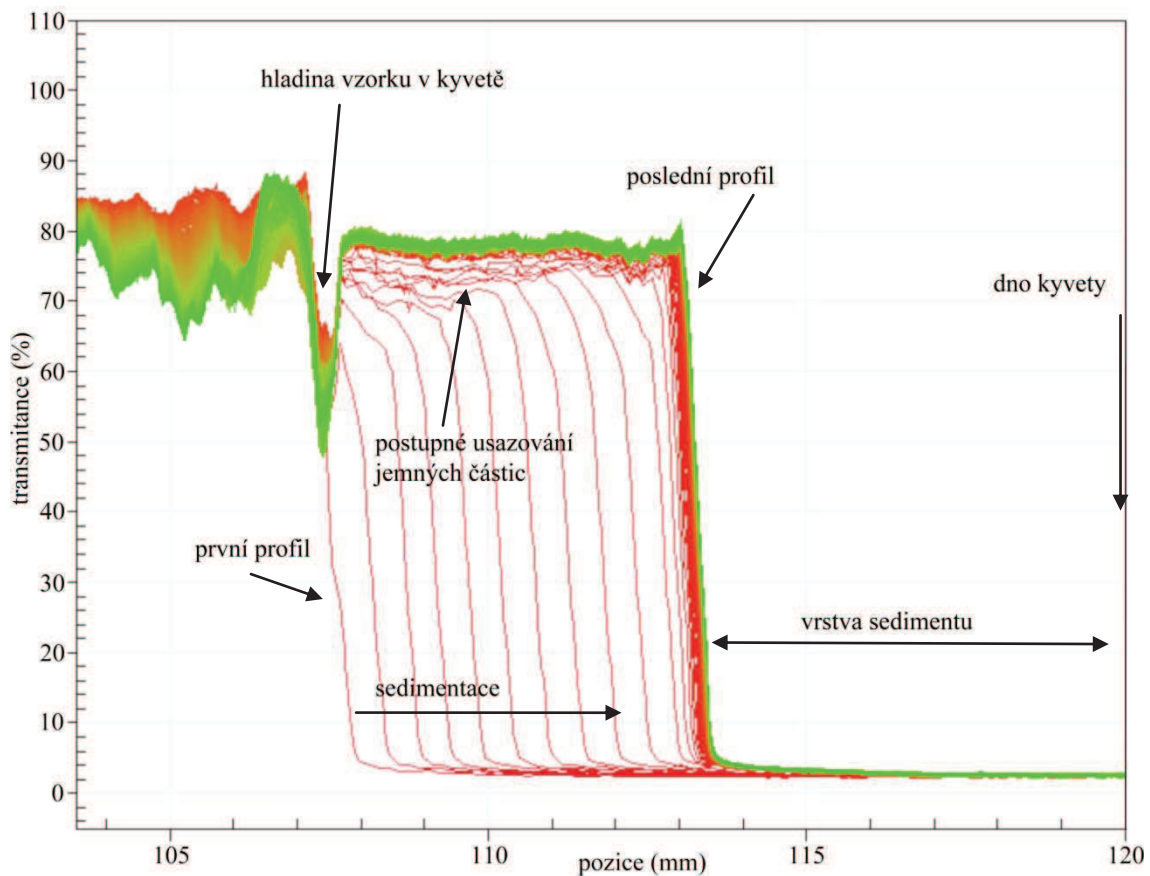
LUMiSizer® je analytická odstředivka, která zaznamenává změny transmitance v celé délce kyvety v různých časových intervalech až pro 12 vzorků najednou, schéma měření je uvedeno na obrázku 7. Experimenty mohou probíhat za stabilní teploty v rozmezí 4 až 45 °C. Rychlost centrifugy lze zvolit v rozmezí 200 až 4 000  $\text{ot}\cdot\text{min}^{-1}$ , což odpovídá 5 až 2 300 RCF (RCF = centrifugal acceleration/earth gravity). Transmitanční profily mohou být zaznamenávány každých 10 až 600  $\text{s}^{27}$ .



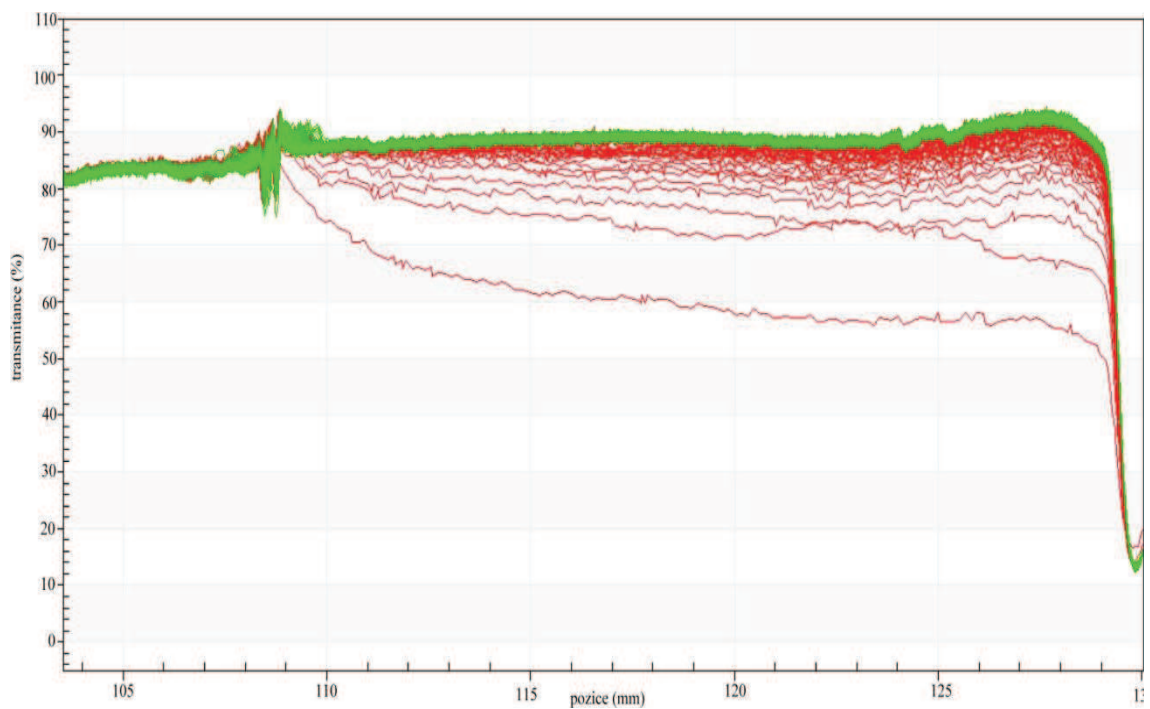
**Obr. 7** Schematické zobrazení principu měření analytické odstředivky<sup>28</sup>

Analytická odstředivka je přístroj, kterým lze stanovit rychlost sedimentace v gravitačním poli, stabilitu připravené suspenze, reologické vlastnosti a velikost částic. Stabilita systému je vyjádřena indexem nestability, popřípadě rychlostí vyčerení. Ze získaných transmitančních profilů, což je závislost transmitance v čase na vzdálenosti od osy otáčení, lze zjistit další informace o charakteru připraveného vzorku. Z grafu uvedeného níže (viz obr. 8) lze zjistit, že v tomto případě probíhá zónová sedimentace, při které nedochází k sedimentaci jednotlivých částic, ale agregátů složených z částic o různé velikosti. Dále lze pozorovat postupné usazování jemných částic, které se neúčastní tvorby shluku částic<sup>29</sup>.

Na obr. 9 je uveden graf pro polydisperzní sedimentaci, při níž dochází k sedimentaci jednotlivých částic.



**Obr. 8** Transmittanční profily při  $2300 \text{ ot}\cdot\text{min}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , zónová sedimentace, lignitový hydrokoloid mletý po dobu 10 minut



**Obr. 9** Transmittanční profil, polydisperzní sedimentace,  $2122 \text{ ot}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , zředěný lignitový hydrokoloid

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část této diplomové práce se skládá ze tří na sebe navazujících a vzájemně se doplňujících oddílů, které prohlubují základní poznatky o vlastnostech a možnostech neenergetického použití jihomoravského lignitu, jež byly získané při experimentech konaných v rámci bakalářské práce<sup>13</sup>.

První část rozvíjí možnosti přípravy lignitových hydrokoloidů mechanickou dispergací lignitu v kapalině, které by měly být případnou příjemnější aplikační formou v zemědělství než rozprašování samotného lignitu. Oproti bakalářské práci, na kterou je přímo navazováno, je zde k přípravě lignitových hydrokoloidů použit pouze jednopozicový planetární mlýn s upravenou recepturou přípravy hydrokoloidů, která dovoluje pro přípravu tekutých i polotuhých hydrokoloidů vynechat tyčový dispergátor. Další změnou je použití dalších disperzních prostředí. Včetně deionizované vody byly použity roztoky močoviny, chloridu draselného a kyseliny citronové v různých koncentracích.

Ve druhém oddílu experimentální části byly izolovány huminové kyseliny z přírodního lignitu a připravených lignitových hydrokoloidů. Podnětem pro tyto pokusy byl předpoklad, že při přípravě lignitových hydrokoloidů dochází k částečnému uvolnění huminových kyselin a pozitivní účinek by se tedy při aplikaci v zemědělství mohl dostavit ihned a ne až během rozpadu lignitových částic. Byl také sledován vliv jednotlivých disperzních prostředí hydrokoloidů na hmotnostní zisk izolovaných huminových kyselin.

Třetí část se zabývá charakteristikou připravených hydrokoloidů. Byla zkoumána stabilita lignitových hydrokoloidů, velikost částic, termická stabilita a jejich reologické chování.



## 3.1 Metodika

### 3.1.1 První část (příprava lignitových hydrokoloidů)

V této experimentální části byly připravovány lignitové hydrokoloidy v jednopozicovém planetárním mlýnu, při tomto postupu dochází k mletí, což je úprava, kdy dochází ke zdrobňování výchozích částic. Mechanické zdrobňování má v tomto případě více účelů, v první případě se jedná o zmenšení velikosti zrn, aby mohla projít dalšími zařízeními, dále jde o otevření zrna, aby dalšími postupy mohl být oddělen balast od jalové složky (v tomto případě huminové kyseliny od zbytku lignitu)<sup>31</sup>. Při mletí byla použita směs menších a větších koulí, protože nejprve dochází ke zmenšení největších částic lignitu pomocí koulí o průměru 2 cm, o další zjemňování se postarají menší mlecí koule (průměr 1 cm). Větší mlecí tělesa jsou po deseti minutách vyjmuta, protože jinak dochází k nežádoucímu zahřívání připravovaných vzorků. Tento postup koresponduje se zásadou, že pro jemnější mletí se volí menší mlecí tělesa<sup>30</sup>.

Mlecí efekt mlýnu je dán dvěma procesy: pohybem koulí (a mletého materiálu) po vnitřní stěně mlecí nádoby a rázem koulí na mletý materiál a protilehlou vnitřní stěnu mlecí nádoby. Mletím za sucha při velikosti vstupního materiálu do 10 mm by mělo být možné připravit výstupní velikost zrna až  $d_{50} < 20 \mu\text{m}$ , mletím za mokra až  $d_{50} < 1 \mu\text{m}$  v závislosti na druhu materiálu<sup>12</sup>. Bylo zjištěno, že při delším mletí v planetárním mlýnu docházelo ke změně z tekutého hydrokoloidu na polotuhý bez změny poměru vstupujících látek, proto byl z dalších experimentů vyřazen tyčový dispergátor, který sloužil původně pro přípravu polotuhého hydrokoloidu. Dalším důvodem pro jeho nahrazení bylo zahřívání při přípravě vzorků a jeho obtížné chlazení.

Pro přípravu všech lignitových hydrokoloidů byl používán 1 hmotnostní díl lignitu a 2 hmotnostní díly disperzního prostředí, což je poměr, který byl zjištěn v bakalářské práci jako optimální pro přípravu tekutých lignitových hydrokoloidů.

V této práci jsou připravené lignitové hydrokoloidy opatřeny názvy, které vystihují dobu mletí a použité disperzní prostředí. Všechny použité názvy jsou shrnuty v tabulce na další stránce (viz tabulka 5). Pokud se v textu hovoří o lignitovém hydrokoloidu (tzn. LH), jedná se o vzorky mleté s deionizovanou vodou, pokud by se jednalo o jiný roztok, byl by v textu zmíněn. Pro samotný lignit byl použit symbol L.



**Tabulka 5** Vysvětlení popisu lignitových hydrokoloidů používaných v této práci

označení	disperzní prostředí	koncentrace disperzního prostředí	$\tau_{mletí}$ (min)
L	-	-	10
LH10	deionizovaná voda	100	10
LH20		100	20
LH30		100	30
LH40		100	40
LH50		100	50
LH60		100	60
LH10M10	močovina	10	10
LH60M10		10	60
LH10M20		20	10
LH60M20		20	60
LH10M40		40	10
LH60M40		40	60
LH10C5	kyselina citronová	5	10
LH60C5		5	60
LH10C10		10	10
LH60C10		10	60
LH10C15		15	10
LH60C15		15	60
LH10K1	chlorid draselný	1	10
LH60K1		1	60
LH10K5		5	10
LH60K5		5	60
LH10K10		10	10
LH60K10		10	60

### **3.1.2 Druhá část (izolace huminových kyselin)**

Izolace huminových kyselin z lignitových hydrokoloidů byla prováděna dle zaniklého patentu: Způsob izolace vysoce čistých huminových kyselin z oxihumolitů. Tato izolace vysoce čistých huminových kyselin je sérií jednotlivých čistících a separačních kroků. Surovina je nejdříve podrobena alkalické extrakci ve vodném prostředí, v tomto případě byl použit vodný roztok hydroxidu sodného, při teplotě nižší než 50 °C, protože pouze v tomto případě je získán vhodný meziprodukt s poměrem posunutým ve prospěch huminových kyselin místo k balastním anorganickým látkám. Po uplynutí 24 hodin byl odstraněn nerozpuštěný podíl odstředěním při 4 000 otáčkách za minutu po dobu 20 minut. Dalším postupem je koagulace huminových kyselin okyselením získaného roztoku minerální kyselinou, v tomto případě byla použita kyselina chlorovodíková, na hodnotu *pH* 0,5 až 2,0. V tomto procesu přejdou huminové kyseliny do pevné fáze a dojde k uvolnění podstatné části vázaných anorganických kationtů do roztoku, ve kterém zůstávají nízkomolekulární anorganické a organické látky, z organických zejména fulvokyseliny. Sraženina huminových kyselin byla po 24 hodinách odstraněna z roztoku odstředěním, sediment byl několikrát promýván zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a nakonec v deionizované vodě<sup>24</sup>.

### **3.1.3 Třetí část (charakterizace lignitového hydrokoloidu)**

V posledním oddílu byly zkoumány vlastnosti připravených lignitových hydrokoloidů. Byla měřena velikost částic ve zředěných vzorcích pomocí přístroje HELOS bez použití ultrasonifikace, aby byla zjištěna velikost vzniklých agregátů. Stabilita a rychlost sedimentace byla zjišťována přístrojem LUMiSizer®. Tokové křivky jednotlivých hydrokoloidů byly měřeny reometrem AR G2. Další metodou byla termogravimetrie tuhé a kapalné fáze hydrokoloidů.

## 3.2 Použitá zařízení a materiál

V následujících dvou odstavcích jsou vypsány všechny použité materiály a zařízení použité při práci v laboratoři s výjimkou běžných laboratorních pomůcek.

### 3.2.1 Zařízení a vybavení laboratoře

- běžné skleněné a plastové laboratorní pomůcky
- váhy, SCALTEC SPB 61, max. 6 100 g,  $\Delta = 0,1$  g
- váhy, SCALTEC SPB 42, max. 150 g,  $\Delta = 0,001$  g
- analytické váhy, SCALTEC SBC 31, min. 0,01 g, max. 220 g,  $\Delta = 0,0001$  g
- jednopozicový planetární mlýnek, „pulverisette 6“, FRITSCH
- mlecí nádoba, tvrzená Cr-ocel, 500 ml
- mlecí koule, tvrzená Cr-ocel, 10 a 20 mm
- ultracentrifuga Rotina 46 R, Hettich Zentrifugen
- plastové odstředivací zkumavky, 200 ml
- třepačka RSR 01/6, labio
- analytická centrifuga, LUMiSizer Dispersion Analyser
- kyvety, PC, 2 mm a 10 mm
- sušárna, ECOcell, BMT
- sušárna, Venticell
- pH-metr S20 SE, Seven Easy, Mettler Toledo
- konduktometr S30, Seven Easy, Mettler Toledo
- reometr AR G2, TA Instruments
- termogravimetr TGA Q 50, TA Instruments
- laserový analyzátor velikosti částic HELOS KR, Sympatec GmbH, modul OASIS, disperzátor RODOS, SUCELL
- environmetální elektronový rastrovací mikroskop s EDS, Zeiss EVO LS10
- invertovaný světelný mikroskop, Zeiss Axio Observer

### 3.2.2 Materiál

- lignit, důl Mír, Mikulčice, 2005, velikosti částic  $< 0,2$  mm, přesušený při  $105$  °C po dobu 24 hodin
- deionizovaná voda
- ethanol,  $C_2H_5OH$ ,  $M = 46,07$  g/mol, F
- kyselina chlorovodíková, HCl, 35%, 1l odpovídá 1,18 kg,  $M = 36,46$  g/mol, LACHEMA, C
- močovina,  $CH_4N_2O$ ,  $M = 60,06$  g/mol, PENTA, šarže: 0606022
- kyselina citrónová,  $C_6H_8O_7$ ,  $M = 192,13$  g/mol, Lach-Ner., s. r. o.,  $X_i$
- uhličitan draselný,  $K_2CO_3$ ,  $M = 138,21$  g/mol, Lach-Ner., s. r. o.,  $X_i$
- chlorid draselný, KCl,  $M = 74,56$  g/mol, Lach-Ner., s. r. o.
- hydroxid sodný, NaOH, ONEX, CAS: 1310-73-2, šarže: 262-0504

### **3.3 Postupy experimentů v první části (příprava hydrokoloidů)**

#### **3.3.1 Příprava lignitových hydrokoloidů**

Bylo naváženo 100 g lignitu. Navážka byla převedena do ocelové misky (500 ml), dovnitř bylo vloženo 50 ocelových kuliček o průměru 1 cm a 15 ocelových kuliček o průměru 2 cm. Miska s lignitem a kuličkami byla vložena do planetárního mlýnu a přístroj byl zapnut na 10 minut při  $400 \text{ ot}\cdot\text{min}^{-1}$ . Po uplynutí nastavené doby bylo pomocí pinzety vyjmuto 15 ocelových kuliček o průměru 2 cm. Na váhách bylo naváženo 200 g deionizované vody, která byla nalita do misky s pomletým lignitem. Miska byla opět vložena do planetárního mlýnu a přístroj byl opět zapnut na 10 minut při  $400 \text{ ot}\cdot\text{min}^{-1}$ . Po uplynutí zvolené doby bylo z misky odebráno do plastové zkumavky se závitkem potřebné množství hydrokoloidu mletého 10 minut. Postup byl opakován, dokud nebyl v posledním kroku získán lignitový hydrokoloid mletý po dobu 60 minut. Všechny vzorky byly uzavřeny plastovým víčkem a uloženy do chladničky.

#### **3.3.2 Příprava lignitových hydrokoloidů s přídavkem močoviny**

Bylo naváženo 100 g lignitu. Navážka byla převedena do ocelové misky (500 ml), dovnitř bylo vloženo 50 ocelových kuliček o průměru 1 cm a 15 ocelových kuliček o průměru 2 cm. Miska s lignitem a kuličkami byla vložena do planetárního mlýnu a přístroj byl zapnut na 10 minut při  $400 \text{ ot}\cdot\text{min}^{-1}$ . Po uplynutí nastavené doby bylo pomocí pinzety vyjmuto 15 ocelových kuliček o průměru 2 cm. Roztoky močoviny v koncentracích 10 hm.%, 20 hm.% a 40 hm.% byly připraveny rozpuštěním 20 g močoviny ve 180 g deionizované vody, 40 g močoviny ve 160 g deionizované vody a 80 g močoviny ve 120 g deionizované vody. Na vahách bylo naváženo 200 g připraveného roztoku močoviny, který byl nalit do misky s pomletým lignitem. Miska byla opět vložena do planetárního mlýnu a přístroj byl opět zapnut na 10 minut při  $400 \text{ ot}\cdot\text{min}^{-1}$ . Po uplynutí zvolené doby bylo z misky odebráno do plastové zkumavky se závitkem potřebné množství hydrokoloidu mletého 10 minut. Další vzorek byl připraven po dalších 50 minutách mletí (tzn. 60 minut mletí hydrokoloidu). Dohromady bylo získáno 6 vzorků lignitových hydrokoloidů s přídavkem močoviny. Všechny vzorky byly uzavřeny plastovým víčkem a uloženy do chladničky.

#### **3.3.3 Příprava lignitových hydrokoloidů s kyselinou citronovou**

Bylo naváženo 100 g lignitu. Navážka byla převedena do ocelové misky (500 ml), dovnitř bylo vloženo 50 ocelových kuliček o průměru 1 cm a 15 ocelových kuliček o průměru 2 cm. Miska s lignitem a kuličkami byla vložena do planetárního mlýnu a přístroj byl zapnut na 10 minut při  $400 \text{ ot}\cdot\text{min}^{-1}$ . Po uplynutí nastavené doby bylo pomocí pinzety vyjmuto 15 ocelových kuliček o průměru 2 cm. Roztoky kyseliny citronové v koncentracích 5 hm.%, 10 hm.% a 15 hm.% byly připraveny rozpuštěním 10 g kyseliny citronové ve 190 g deionizované vody, 20 g kyseliny citronové ve 180 g deionizované vody a 30 g kyseliny citronové ve 170 g deionizované vody. Na váhách bylo naváženo 200 g připraveného roztoku kyseliny citronové, který byl nalit do misky s pomletým lignitem. Miska byla opět vložena do planetárního mlýnu a přístroj byl opět zapnut na 10 minut při  $400 \text{ ot}\cdot\text{min}^{-1}$ . Po uplynutí zvolené doby bylo z misky odebráno do plastové zkumavky se závitkem potřebné množství hydrokoloidu mletého 10 minut.

Další vzorek byl připraven po dalších 50 minutách mletí (tzn. 60 minut mletí hydrokoloidu). Dohromady bylo získáno 6 vzorků lignitových hydrokoloidů s přídavkem kyseliny citronové. Všechny vzorky byly uzavřeny plastovým víčkem a uloženy do chladničky.

### **3.3.4 Příprava lignitových hydrokoloidů s roztokem uhličitanu draselného**

Bylo naváženo 100 g lignitu. Navážka byla převedena do ocelové misky (500 ml), dovnitř bylo vloženo 50 ocelových kuliček o průměru 1 cm a 15 ocelových kuliček o průměru 2 cm. Miska s lignitem a kuličkami byla vložena do planetárního mlýnu a přístroj byl zapnut na 10 minut při  $400 \text{ ot}\cdot\text{min}^{-1}$ . Po uplynutí nastavené doby bylo pomocí pinzety vyjmuto 15 ocelových kuliček o průměru 2 cm. Roztoky uhličitanu draselného v koncentracích 1 hm.%, 5 hm.% a 10 hm.% byly připraveny rozpuštěním 2 g uhličitanu draselného ve 198 g deionizované vody, 10 g uhličitanu draselného ve 190 g deionizované vody a 20 g uhličitanu draselného ve 180 g deionizované vody. Na váhách bylo naváženo 200 g připraveného roztoku uhličitanu draselného, který byl nalit do misky s pomletých lignitem. Miska byla opět vložena do planetárního mlýnu a přístroj byl opět zapnut na 10 minut při  $400 \text{ ot}\cdot\text{min}^{-1}$ . Po uplynutí zvolené doby bylo z misky odebráno do plastové zkumavky se závitem potřebné množství hydrokoloidu mletého 10 minut. Další vzorek byl připraven po dalších 50 minutách mletí (tzn. 60 minut mletí hydrokoloidu). Dohromady bylo získáno 6 vzorků lignitových hydrokoloidů s přídavkem uhličitanu draselného. Všechny vzorky byly uzavřeny plastovým víčkem a uloženy do chladničky.

### **3.3.5 Příprava lignitových hydrokoloidů s chloridem draselným**

Bylo naváženo 100 g lignitu. Navážka byla převedena do ocelové misky (500 ml), dovnitř bylo vloženo 50 ocelových kuliček o průměru 1 cm a 15 ocelových kuliček o průměru 2 cm. Miska s lignitem a kuličkami byla vložena do planetárního mlýnu a přístroj byl zapnut na 10 minut při  $400 \text{ ot}\cdot\text{min}^{-1}$ . Po uplynutí nastavené doby bylo pomocí pinzety vyjmuto 15 ocelových kuliček o průměru 2 cm. Roztoky chloridu draselného v koncentracích 1 hm.%, 5 hm.% a 10 hm.% byly připraveny rozpuštěním 2 g chloridu draselného ve 198 g deionizované vody, 10 g chloridu draselného ve 190 g deionizované vody a 20 g chloridu draselného ve 180 g deionizované vody. Na váhách bylo naváženo 200 g připraveného roztoku chloridu draselného, který byl nalit do misky s pomletých lignitem. Miska byla opět vložena do planetárního mlýnu a přístroj byl opět zapnut na 10 minut při  $400 \text{ ot}\cdot\text{min}^{-1}$ . Po uplynutí zvolené doby bylo z misky odebráno do plastové zkumavky se závitem potřebné množství hydrokoloidu mletého 10 minut. Další vzorek byl připraven po dalších 50 minutách mletí (tzn. 60 minut mletí hydrokoloidu). Dohromady bylo získáno 6 vzorků lignitových hydrokoloidů s přídavkem chloridu draselného. Všechny vzorky byly uzavřeny plastovým víčkem a uloženy do chladničky.

### 3.4 Postupy experimentů ve druhé části (izolace huminových kyselin)

#### 3.4.1 Izolace huminových kyselin z lignitu

Nejprve byl připraven 0,1M roztok hydroxidu sodného. Na váhách byly naváženy 4,0 g hydroxidu sodného, které byly převedeny do plastové odměrné baňky (1 000 ml), po rozpuštění byla baňka doplněna po rysku deionizovanou vodou. Připravený roztok byl přelit do polypropylenové lahve a byla změřena jeho vodivost a *pH*.

Bylo naváženo 150 g lignitu. Navážka byla převedena do ocelové misky (500 ml), dovnitř bylo vloženo 50 ocelových kuliček o průměru 1 cm a 15 ocelových kuliček o průměru 2 cm. Miska s lignitem a kuličkami byla vložena do planetárního mlýnu a přístroj byl zapnut na 10 minut při 400 ot·min<sup>-1</sup>. Odvážené množství pomletého lignitu (30 g) bylo nasypáno do polypropylenové láhve (2 000 ml) a zalito 1 000 ml 0,1M roztokem NaOH. Nádoba byla uzavřena a ponechána na třepačce 24 hodin při rychlosti 5 ot·min<sup>-1</sup>. Stejným postupem byl připraven i další vzorky.

Následující den byla černohnědá kapalina odstředěna v centrifuze o nastavení: 15 °C, 4 000 ot·min<sup>-1</sup>, 30 minut. V černohnědém roztoku byla na dně usazena zbylá tuhá fáze, supernatant byl odlit a byla provedena ještě jedna extrakce s tuhou fází (zalití 0,1 M NaOH na 24 hodin na třepačce). Supernatant byl ještě jednou odstředěn. Vzorky byly umístěny na jeden den do chladničky.

Suspenze byla odstředěna v centrifuze (4 000 ot·min<sup>-1</sup>, 15 °C, 30 minut). Supernatant byl odlit do polypropylenové kádinky (5 000 ml). Celkem jsem tedy získala čtyři černohnědé kapaliny – dva supernatanty z první extrakce lignitu a dva z druhé extrakce huminových kyselin z lignitu. Získané supernatanty byly okyselovány koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou, při okyselování bylo měřeno *pH* roztoku. V okyselování bylo pokračováno dokud *pH* roztoku nedosáhlo hodnoty 1,00 ± 0,1. Okyselené roztoky byly zakryty alobalem a ponechány v digestoři 24 hodin.

V kádince došlo k vysrážení a sedimentaci huminových kyselin, vrchní čirá kapalina byla odlita. Huminové kyseliny byly odstředěny v plastových nádobách (4000 ot·min<sup>-1</sup>, 30 min, 15 °C). Poté byly odstředěním 2x promyty 0,1 M HCl a 1x vodou (4000 ot·min<sup>-1</sup>, 10 min, 15 °C), pokaždé byly promyty cca 100 ml kapaliny. Získané HK byly sušeny 48 hodin při 50 °C.

#### 3.4.2 Izolace huminových kyselin z lignitových hydrokoloidů

Nejprve byl připraven 0,1M roztok hydroxidu sodného. Na váhách byly naváženy 4,0 g hydroxidu sodného, které byly převedeny do plastové odměrné baňky (1 000 ml), po rozpuštění byla baňka doplněna po rysku deionizovanou vodou. Připravený roztok byl přelit do polypropylenové lahve a byla změřena jeho vodivost a *pH*.

Odvážené množství lignitového hydrokoloidu (90 g) bylo převedeno do polypropylenové láhve (2 000 ml) a zalito 1 000 ml 0,1M roztokem NaOH. Nádoba byla uzavřena a ponechána na třepačce 24 hodin při rychlosti 5 otáček za minutu. Stejným postupem byl připraven i druhý vzorek.

Následující den byla černohnědá kapalina odstředěna v centrifuze o nastavení: 15°C, 4 000 ot·min<sup>-1</sup>, 30 minut. V černohnědém roztoku byla na dně usazena zbylá tuhá fáze původního hydrokoloidu, supernatant byl odlit a ještě jednou odstředěn za stejných podmínek. Získané supernatanty byly okyselovány koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou, při okyselování bylo měřeno *pH* roztoku. V okyselování bylo pokračováno dokud *pH* roztoku nedosáhlo hodnoty 1,00 ± 0,1. Okyselené roztoky byly zakryty alobalem a ponechány v digestoři 24 hodin.

V kádince došlo k vysrážení a sedimentaci huminových kyselin, vrchní čirá kapalina byla odlita. Huminové kyseliny byly odstředěny v plastových nádobách v ultracentrifuze s nastavením: 4 000 ot·min<sup>-1</sup>, 30 min, 15 °C. Poté byly odstředováním 2x promyty 0,1M HCl a 1x vodou, nastavení centrifugy bylo stejné jako při předchozím odstředění, pokaždé byly promyty cca 100 ml kapaliny. Získané HK byly sušeny 48 hodin při 50 °C.

Ke každému hydrokoloidu s přídavkem byl proveden slepý pokus, aby bylo zjištěno, jestli nedochází ke tvorbě sraženiny.

### 3.4.3 Izolace huminových kyselin z kapalně fáze hydrokoloidu

Nejprve byl připraven 0,1M roztok hydroxidu sodného. Na vahách byly naváženy 4,0 g hydroxidu sodného, které byly převedeny do plastové odměrné baňky (1 000 ml), po rozpuštění byla baňka doplněna po rysku deionizovanou vodou. Připravený roztok byl přelit do polypropylenové lahve a byla změřena jeho vodivost a *pH*.

K 90 g lignitového hydrokoloidu připraveného dle postupu 3.3.1 bylo přidáno 90 g deionizované vody. Směs byla ponechána 24 hodin na třepačce v uzavřené polypropylenové lahvi a rychlost otáčení byla nastavena na 5 ot·min<sup>-1</sup>. Poté bylo provedeno odstředění v ultracentrifuze s nastavením: 4 000 ot·min<sup>-1</sup>, 30 min, 15 °C. Ze získaného supernatantu bylo 90 g nalito do polypropylenové lahve, do které bylo přidáno 1 000 ml 0,1M roztoku hydroxidu sodného. Nádoba byla uzavřena a ponechána na třepačce 24 hodin při rychlosti 5 ot·min<sup>-1</sup>.

Následující den byly roztoky okyselovány koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou, při okyselování bylo měřeno *pH* roztoku. V okyselování bylo pokračováno dokud *pH* roztoku nedosáhlo hodnoty 1,00 ± 0,1. Okyselené roztoky byly zakryty alobalem a ponechány v digestoři 24 hodin.

Poté byly sledovány a popsány změny, které nastaly do druhého dne.



### **3.5 Postupy experimentů ve třetí části (charakterizace hydrokoloidů)**

#### **3.5.1 Stanovení vlhkosti lignitových hydrokoloidů**

Vzorek zkoumaného hydrokoloidu byl umístěn pomocí plastové lžičky na Petriho misku, která byla předem zvážena. Ke každému vzorku byl vytvořen duplikát. Vzorky byly umístěny do sušárny na 48 hodin při teplotě 105 °C. Po uplynutí nastavené doby byly vzorky na 24 hodin umístěny do exsikátoru, poté byly opět zváženy na analytických váhách.

#### **3.5.2 Stanovení obsahu popela v izolovaných huminových kyselinách**

Na platinovou pánvičku byl na analytických váhách navážen vzorek izolované huminové kyseliny. Termogravimetr byl nastaven na ohřev 10 °C·min<sup>-1</sup> od 20 °C do 1 000 °C v oxidační atmosféře (vzduch). Po skončení měření byl vyhodnocen obsah popela v jednotlivých huminových kyselinách získaných u lignitových hydrokoloidů.

Toto měření probíhalo na Centru materiálového výzkumu, jehož zřizovatelem je Fakulta chemická Vysokého učení technického v Brně, bylo provedeno laborantkou Leonou Kubíkovou.

#### **3.5.3 Optická a korelační mikroskopie**

Pro pozorování optickým mikroskopem byla kápnuta 1 kapka lignitového hydrokoloidu, který byl mlet 60 minut, na podložní sklíčko, poté byl vzorek přikryt krycím sklíčkem a pozorován. Po zaostření byly zachyceny fotografie, ke kterým bylo přidáno měřítko.

Pro korelační mikroskopii byl nanesen vzorek hydrokoloidu, který byl připravován 60 minut, na mosazný válec, který byl vložen do geometrie. Byly pořízeny fotografie vybraných míst po nastavení souřadnic. Celá geometrie byla vložena do elektronového mikroskopu, kde byla provedena analýza vybraných míst. Tlak v komoře byl nastaven na hodnotu 10<sup>-3</sup> Pa.

Toto měření probíhalo na Centru materiálového výzkumu, jehož zřizovatelem je Fakulta chemická Vysokého učení technického v Brně, bylo provedeno ve spolupráci s Ing. Jaromírem Wasserbauerem.

#### **3.5.4 Stanovení stability lignitových hydrokoloidů**

Vzorky lignitových hydrokoloidů byly po vyjmutí z chladničky protřepány a poté pomocí kapátka nadávkovány do připravených kyvet. Pro vzorky připravované 10 a 20 minut byly použity 2mm kyvety, pro ostatní vzorky 10mm kyvety. Ke každému vzorku byl připraven duplikát (dohromady tedy 12 vzorků). Otáčky přístroje byly nastaveny na 4 000 ot·min<sup>-1</sup>, teplota byla nastavena na 25 °C.

Toto měření probíhalo na Centru materiálového výzkumu, jehož zřizovatelem je Fakulta chemická Vysokého učení technického v Brně, bylo provedeno ve spolupráci s Ing. Leošem Doskočilem.



### 3.5.5 Termogravimetrie

Do plastové odstředivací květy bylo naváženo cca 25 g lignitového hydrokoloidu. Zkumavky s hydrokoloidy byly odstředivány 20 minut při 15 °C a 4 000 ot·min<sup>-1</sup>. Po odstředění byl odlit supernatant, ve kterém bylo změřeno pH a vodivost. Po změření *pH* a vodivosti byly vzorky zazátkovány a uchovány v ledničce před měřením na termogravimetru.

Na platinovou pánvičku byl na analytických váhách navážen vzorek lignitu, kapalná, nebo tuhá část lignitového hydrokoloidu. Termogravimetr byl nastaven na ohřev 10 °C·min<sup>-1</sup> od 20 °C do 1 000 °C v oxidační atmosféře (vzduch) i inertní atmosféře (dusík). Po skončení měření byly vyhodnoceny termogravimetrické křivky pro jednotlivá měření.

Toto měření probíhalo na Centru materiálového výzkumu, jehož zřizovatelem je Fakulta chemická Vysokého učení technického v Brně, bylo provedeno laborantkou Leonou Kubíkovou.

### 3.5.6 Stanovení velikosti částic

Pro stanovení velikosti částic na přístroji HELOS KR mokrou cestou byly připravené hydrokoloidy zředěny, k 1 g hydrokoloidu bylo přidáno 100 g deionizované vody. Do cely přístroje bylo pipetováno takové množství vzorku, aby optická koncentrace byla 20 %. Začátek snímání přístroje byl nastaven při optické koncentraci 2 %, měřeno bylo na objektiv R1 s rozsahem 0,1 až 35 μm, pro větší částice byl zvolen objektiv R3 s rozsahem 0,5 až 175 μm.

Při měření suchou cestou byl proměřen lignitový prášek. Tlak přístroje byl nastaven na 5 bar, začátek měření při optické koncentraci při 2 % a objektiv R1, nebo R3.

Toto měření probíhalo na Centru materiálového výzkumu, jehož zřizovatelem je Fakulta chemická Vysokého učení technického v Brně, bylo provedeno ve spolupráci s Ing. Tomášem Solným.

### 3.5.7 Reologie

Reometrem byly měřeny tokové křivky lignitových hydrokoloidů (steady state flow test). Pro měření byla zvolena geometrie kužel-deska (60 mm, 4°). Do ohraničeného prostoru na vrchní části senzoru byla nalita deionizovaná voda. Přístroj byl nakalibrován. V programu byly nastaveny parametry experimentu: 25 °C, 3 minuty relaxace vzorku, steady state flow test s úhlovou rychlostí 0,02 až 20 rad·s<sup>-1</sup>, 6 bodů na dekádu. Měřicí mezera byla nastavena na 200 μm.

Kovovou lžičkou bylo doprostřed desky nanášeno dostatečné množství měřeného vzorku. Kužel sjel do měřicí polohy. Papírovým ubrouskem byl oťřen vzorek, který vytekl do okolí senzoru. Byly přidělány krytky proti vysychání vzorku kolem měřicí geometrie. V programu bylo spuštěno měření.

Toto měření probíhalo na Centru materiálového výzkumu, jehož zřizovatelem je Fakulta chemická Vysokého učení technického v Brně, bylo provedeno ve spolupráci s Ing. Jiřím Smilkem.

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 První část (příprava hydrokoloidů)

K přípravě lignitových hydrokoloidů s přídavkem byly použity roztoky močoviny, kyseliny citronové a chloridu draselného. Tyto látky by mohly být mlecím přísadami, které by umožňovaly časové zkrácení mletí, protože dojde ke zvýšení jemnosti výsledného produktu při stejném výkonu mlecího zařízení za kratší čas. Dalším důvodem jejich použití při přípravě hydrokoloidů by bylo jejich využití v zemědělství jako součást hnojiv nebo komplexačních přípravků stopových minerálních živin (v případě kyseliny citronové by šlo o kationty) a dále možnost podpory uvolňování huminových látek z lignitu během mletí. Vhodné mlecí přísady zamezují aglomeraci snížením adhezních sil mezi částicemi. Jedním z požadavků na takové přísady je užití malého množství pro dostatečný mlecí efekt, další je jejich ekonomická dostupnost. Při mletí cementu probíhá mlecí proces pouze do jistého měrného povrchu, protože následně dochází k nalepování cementu na povrchu mlecích těles a tím k zpomalení mletí. V tomto případě se v průmyslu používá přídavků povrchově aktivních látek<sup>32</sup>.

Efekt snížení adheze částic lignitu k mlecím koulím se projevil při mletí mokrou cestou. Při zdobňování samotného lignitu bez kapaliny dochází již po deseti minutách mletí k jeho nalepení na mlecí tělesa a je obtížné ho odstranit. Tento jev byl v menší míře pozorován i při přípravě lignitových hydrokoloidů s deionizovanou vodou bez dalších přídavků. U hydrokoloidů s přídavky téměř nedocházelo k nelepení částic na mlecí tělesa, po vyjmutí z mlýna sice byly obaleny hydrokoloidem, ale k očištění stačilo pouze jejich omytí pod proudem vody a nebylo potřebné další mechanické očišťování povrchu.

#### 4.1.1 Příprava lignitových hydrokoloidů

Postup přípravy lignitových hydrokoloidů v jednopozicovém planetárním mlýnu byl vybrán z řady vyzkoušených postupů, počáteční inspirací byla příručka<sup>12</sup> k používanému přístroji. Na přípravu předemletého lignitu byly použity včetně menších mlecích koulí o průměru 1 cm i větší mlecí koule o průměru 2 cm, které byly po přidání deionizované vody odstraněny, protože při delším mletí způsobovaly zahřívání lignitového hydrokoloidu. Po jejich vyjmutí a pokračování v přípravě pouze s menšími mlecími koulemi bylo zvyšování teploty vzorku pomalejší a teplota nepřesáhla 40 °C.

Při přípravě vzorků byl pozorován nárůst viskozity připravovaného lignitového hydrokoloidu, aby byl vyloučen vliv odpařování vody, byla stanovena vlhkost vzorků (viz 4.3.1). Změna vzhledu hydrokoloidu nastávala postupně, nebyl pozorován skokový přechod z tekutého na polotuhý lignitový hydrokoloid.

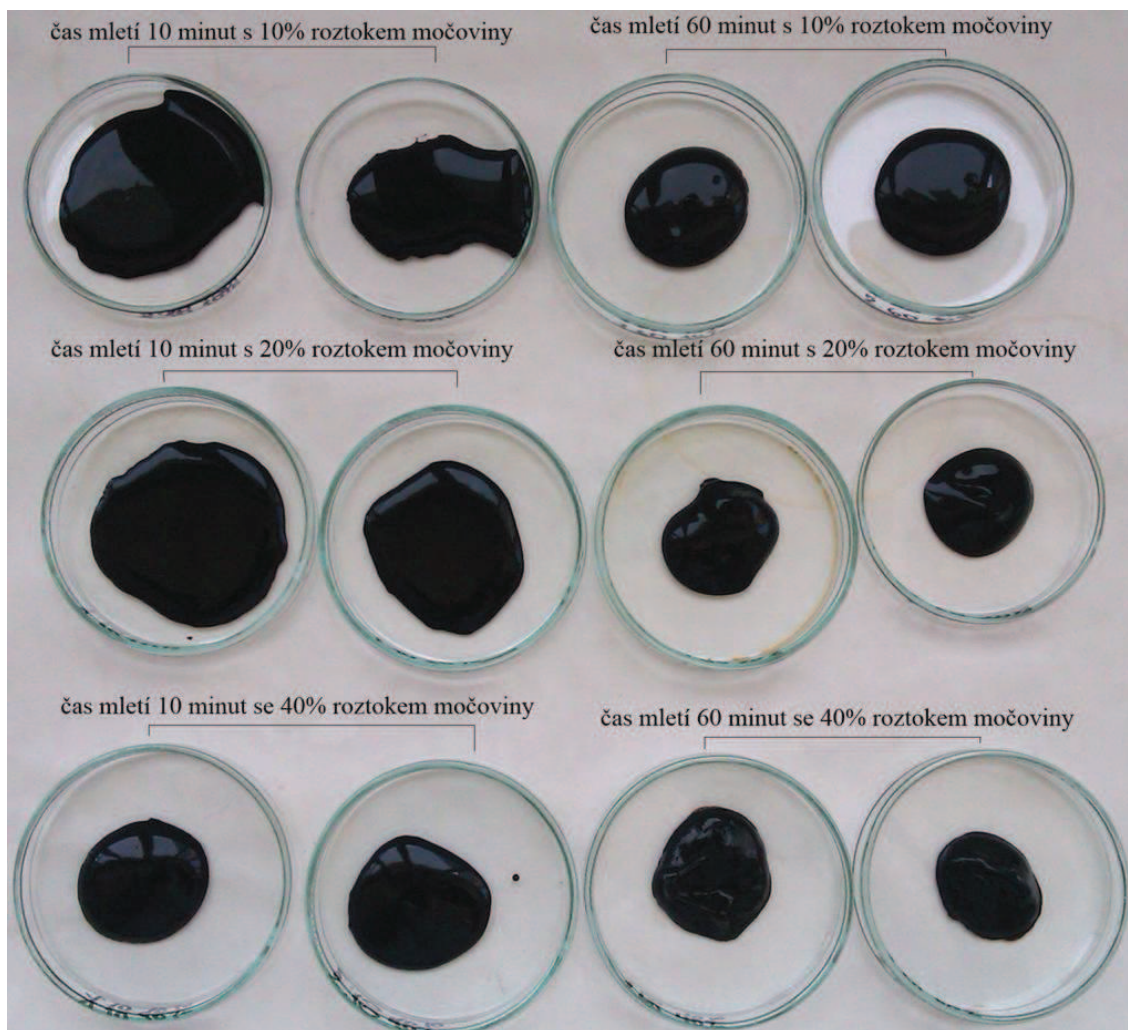
#### 4.1.2 Příprava lignitových hydrokoloidů s přidavkem močoviny

Před přípravou lignitových hydrokoloidů s přidavkem močoviny byly nachystány roztoky močoviny ve třech různých koncentracích (10, 20 a 40 hm.%, dále v textu bude uváděno bez hm.). Ve všech případech došlo k rychlému rozpuštění bílých krystalů močoviny v příslušném množství deionizované vody, při přípravě nejkonzentrovanejšího roztoku bylo pozorováno velmi výrazné ochlazení kapaliny. V připravených roztocích močoviny bylo změřeno *pH* a vodivost (viz tabulka 6). S rostoucí koncentrací roztoku roste *pH* a vodivost.

**Tabulka 6** Naměřené hodnoty *pH* a vodivosti roztoků močoviny

koncentrace (hm.%)	<i>t</i> (°C)	<i>pH</i>	$\kappa$ ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )
0	24,0	7,48	7,72
10	23,8	8,48	36,2
20	22,2	9,40	48,5
40	20,0	9,90	52,9

U lignitových hydrokoloidů s přidavkem močoviny byla pozorována stejná změna konzistence jako u hydrokoloidu bez přidavku. Na fotografii (viz obr. 10) lze pozorovat změnu vzhledu stejné hmotnosti lignitového hydrokoloidu s přidavkem močoviny. Při porovnání krajních případů, hydrokoloidu připravovaného 10 minut s 10% roztokem močoviny a mletého 60 minut s 40% roztokem močoviny, lze pozorovat rozlití na ploše misky u tekutého hydrokoloidu připravovaného kratší dobu a zachování tvaru u polotuhého hydrokoloidu mletého 60 minut.



**Obr. 10** Fotografie s připravenými vzorky lignitového hydrokoloidu s přidavkem roztoku močoviny

#### 4.1.3 Příprava lignitových hydrokoloidů s kyselinou citronovou

Roztoky kyseliny citronové pro přípravu lignitových hydrokoloidů s přidavkem byly připraveny v koncentraci 5, 10 a 15 hm.% (dále bude používáno pouze %). Při přípravě všech roztoků došlo k úplnému a rychlému rozpuštění kyseliny citronové. V připravených roztocích kyseliny citronové bylo měřeno  $pH$  a vodivost (viz tabulka 6). S rostoucí koncentrací roztoku roste hodnota  $pH$  a vodivost.

**Tabulka 7** Naměřené hodnoty  $pH$  a vodivosti roztoků kyseliny citronové

koncentrace (hm.%)	$t$ (°C)	$pH$	$\kappa$ ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )
0	24,0	7,48	7,72
5	24,2	1,90	5 050
10	24,8	1,73	6 600
15	23,9	1,60	7 260

Pro připravené lignitové hydrokoloidy s přidavkem kyseliny citronové byly pozorovány stejné jevy jako u předchozích hydrokoloidů, také vzrůstá viskozita vzorku spolu s delší dobou přípravy a použitím koncentrovanější kyseliny citronové.

#### 4.1.4 Příprava lignitových hydrokoloidů s roztokem uhličitanu draselného

Připravené roztoky uhličitanu draselného měli ve všech třech koncentracích (1, 5 a 10 hm. %, dále bude používáno pouze %) lehký bílý zákal. Opět platí, že spolu s rostoucí koncentrací, roste *pH* i vodivost roztoků (viz tabulka 8).

**Tabulka 8** Naměřené hodnoty *pH* a vodivosti roztoků uhličitanu draselného

koncentrace (hm%)	<i>t</i> (°C)	<i>pH</i>	$\kappa$ ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )
0	24,0	7,48	7,72
1	24,8	10,75	11 700
5	23,8	10,56	46 800
10	24,5	10,57	84 300

Použití uhličitanu draselného pro přípravu lignitových hydrokoloidů s sebou nese problém způsobený obsahem kyselých skupin v lignitu. Zřejmě karboxylová skupina reaguje s uhličitanem draselným za vzniku soli karboxylové kyseliny, vody a oxidu uhličitého, který způsobí „vypěnění“ obsahu misky po otevření mlýnku. Děje se tak při použití všech zkoumaných koncentrací (1, 5 a 10%) a všech nastavených dobách mletí (10, 20, 30, 40, 50 a 60 minut).

Kvůli tomuto technologickému problému, který nedovoluje přípravu lignitového hydrokoloidu s přidavkem uhličitanu draselného, byla hledána náhradní draselná sloučenina. Pro další přípravu byl zvolen chlorid draselný, který je používán v zemědělství pro rostliny, které snesou obsah chloridových iontů<sup>25</sup>.

#### 4.1.5 Příprava lignitových hydrokoloidů s chloridem draselným

Náhradní draselnou sloučeninou pro přípravu lignitových hydrokoloidů byl místo uhličitanu draselného zvolen chlorid draselný, který byl připraven ve třech koncentracích – 1, 5 a 10 hm.% (dále bude používáno označení %). V roztocích byla změřena vodivost a *pH* (viz tabulka 9), tyto dvě sledované veličiny rostly spolu se zvyšující se koncentrací roztoku.

**Tabulka 9** Naměřené hodnoty *pH* a vodivosti roztoků chloridu draselného

koncentrace (%)	<i>t</i> (°C)	<i>pH</i>	$\kappa$ ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )
0	24,0	7,48	7,72
1	25,2	5,89	12 535
5	24,7	5,49	66 806
10	24,8	5,23	143 652

Pro připravené lignitové hydrokoloidy s přidavkem chloridu draselného byly pozorovány stejné jevy jako u předchozích hydrokoloidů, také vzrůstá viskozita vzorku spolu s delší dobou přípravy a použitím koncentrovanějšího roztoku chloridu draselného.

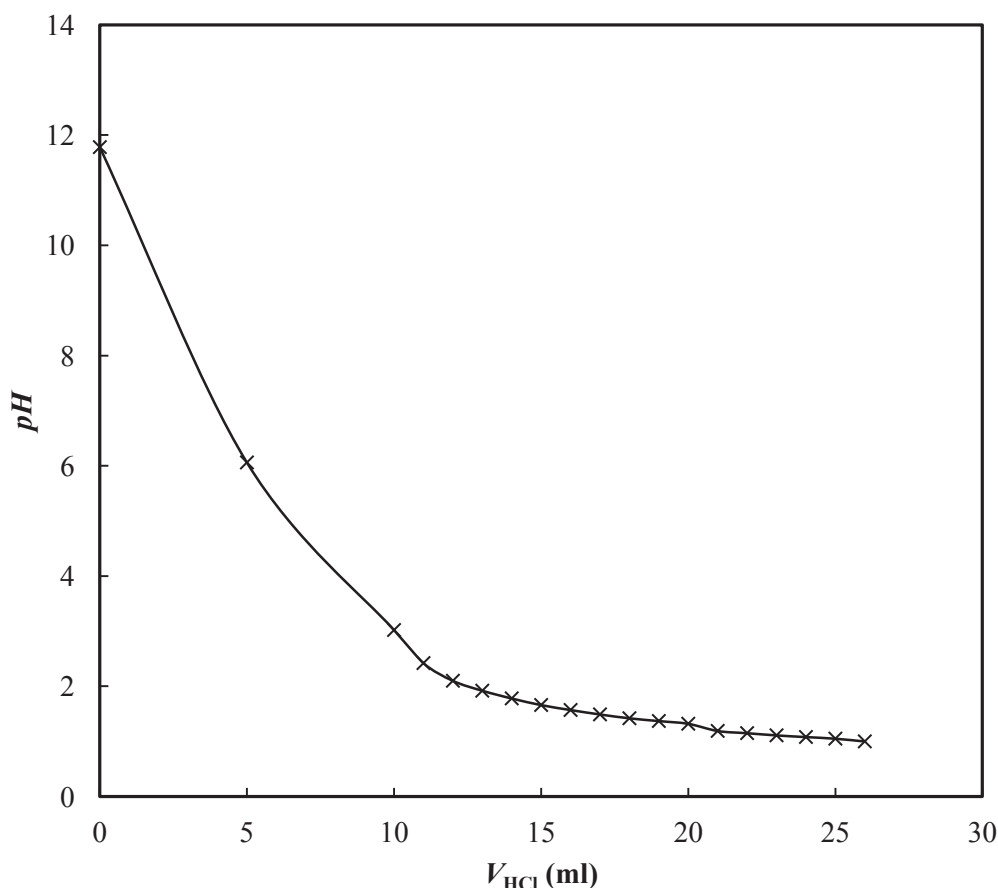
## 4.2 Druhá část (izolace huminových kyselin)

### 4.2.1 Izolace huminových kyselin z lignitu

Izolace huminových kyseliny z lignitu probíhala nejprve působením 0,1M roztoku hydroxidu sodného, který rozpustí huminové kyseliny. Nerozpuštěný tuhý podíl byl odstředěn a podroben další extrakci roztokem hydroxidu sodného. Následně byla vzniklá tmavohnědá kapalina okyselená na hodnotu  $pH\ 1,00 \pm 0,1$ . Do druhého dne došlo k vysrážení huminových kyselin v gelovité formě se světle hnědou barvou. Roztok nad kyselinami usazenými na dně se vyčeřil do světle žluté barvy.

Roztok hydroxidu sodného připravený pro izolaci huminových kyseliny z lignitu měl  $pH = 12,77$  a hodnotu vodivosti  $20,5\ \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Při okyselování roztoku s rozpuštěnými huminovými kyselinami byl sledován vývoj hodnoty  $pH$  (viz obr. 11). Nejvyšší pokles hodnoty  $pH$  byl pozorován po přidavku prvních 10 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové, poté hodnota  $pH$  klesala pozvolněji.



**Obr. 11** Graf vývoje hodnoty  $pH$  roztoku huminových kyselin při postupném okyselování koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou



Po pročištění a vysušení získaných huminových kyselin do konstantní hmotnosti byly získány tmavé lesklé krystaly (viz obr. 12).



**Obr. 12** *Vzhled huminových kyselin izolovaných z lignitu*

Ze 30 g lignitu bylo získáno cca 7 g huminových kyselin po první extrakci a dalších 0,4 g po druhé izolaci, vzhledem k její nízké výtěžnosti nebyla u dalších vzorků prováděna.

**Tabulka 10** *Hmotnost huminových kyselin izolovaných ze 30 g lignitu*

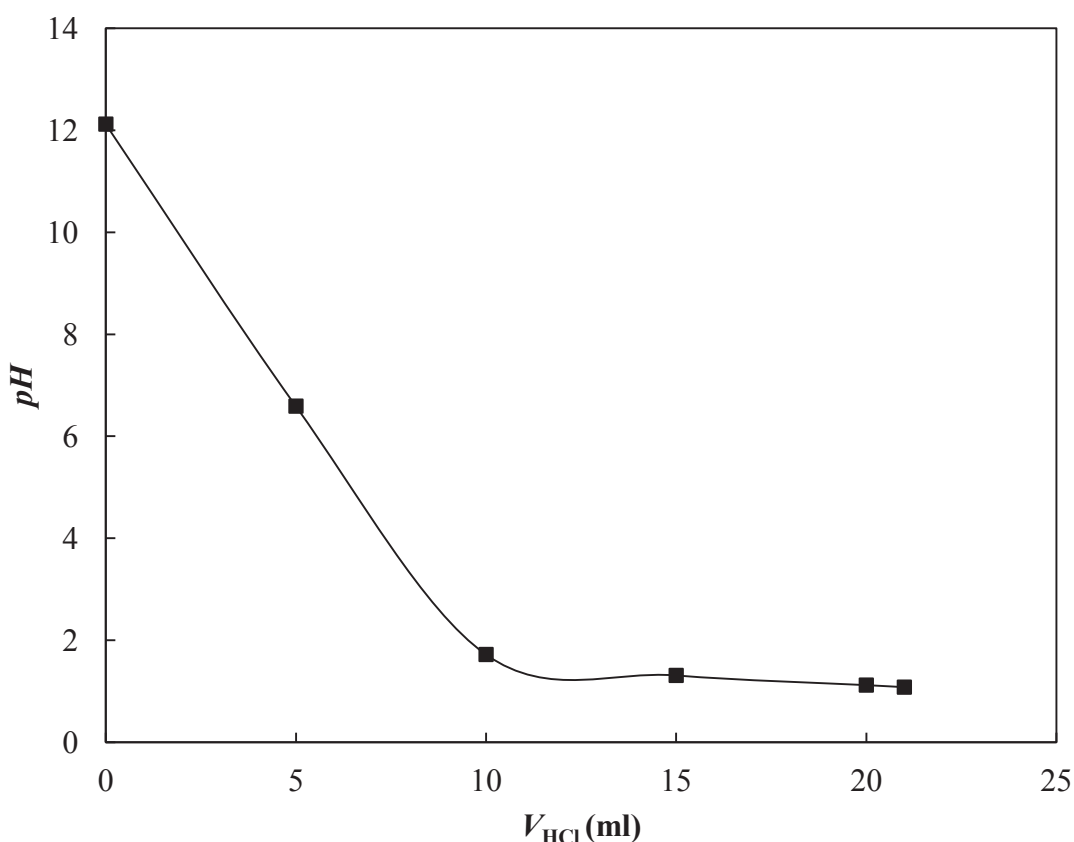
označení vzorku	$m_{HK}$ (g)
1	6,8
2	7,2
3	7,4
1 <sup>2</sup> (2. extrakce)	0,4
2 <sup>2</sup> (2. extrakce)	0,5
3 <sup>2</sup> (2. extrakce)	0,3



#### 4.2.2 Izolace huminových kyselin z lignitových hydrokoloidů

Při izolaci huminových kyselin z lignitových hydrokoloidů bylo nejprve působeno 0,1M roztokem hydroxidu sodného, který rozpustí huminové kyseliny. Roztok hydroxidu sodného připravený pro izolaci huminových kyseliny z hydrokoloidů měl  $pH$  12,57 a hodnotu vodivosti  $20,2 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Nerozpuštěný tuhý podíl byl odstředěn. Následně byla vzniklá tmavohnědá kapalina okyselena na hodnotu  $pH$   $1,00 \pm 0,1$ .

Shodně s izolací huminových kyselin z lignitu byl při okyselování roztoku s rozpuštěnými huminovými kyselinami sledován vývoj hodnoty  $pH$  (viz obr. 13). Nejvyšší pokles hodnoty  $pH$  byl pozorován po přidavku prvních 10 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové, poté hodnota  $pH$  klesala pozvolněji. Ve všech ostatních případech bylo chování při okyselování shodné s předchozím případem.

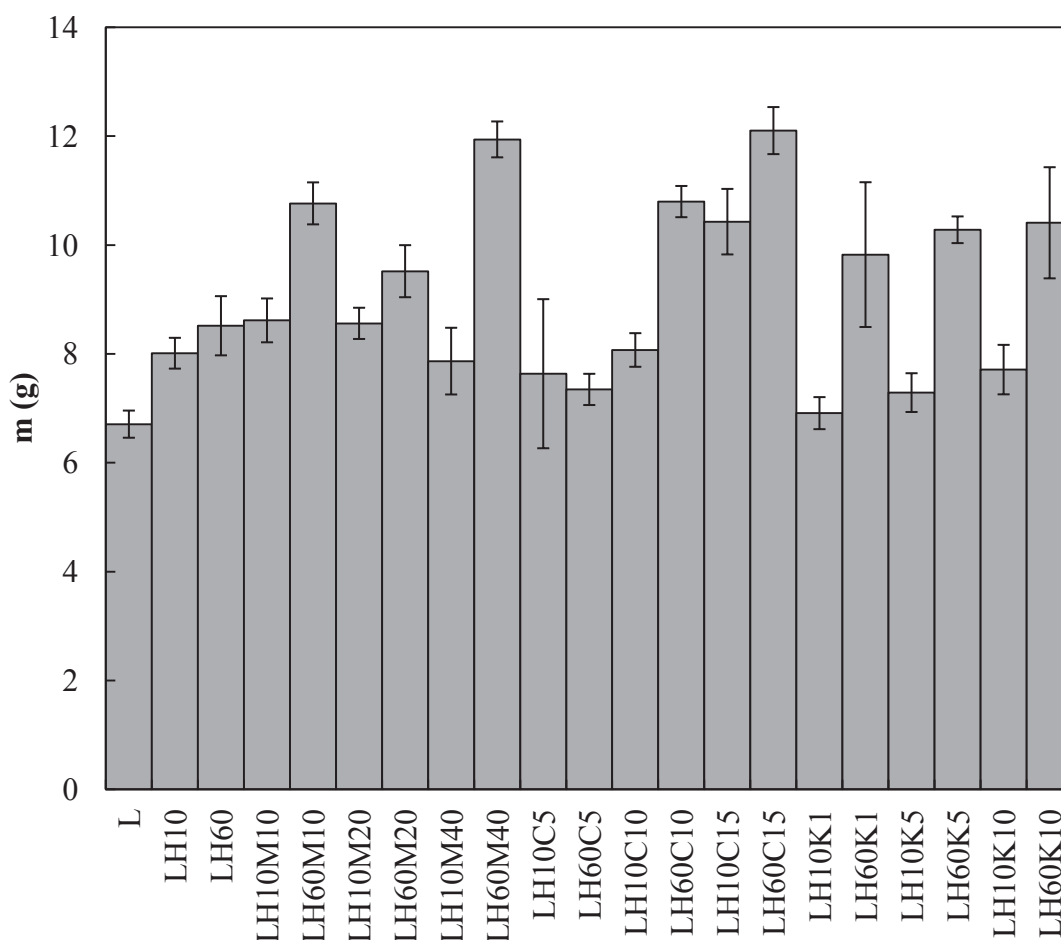


**Obr. 13** Graf vývoje hodnoty  $pH$  roztoku huminových kyselin při postupném okyselování koncentrovanou  $HCl$ , izolace z  $LH10M10$

V průběhu získávání huminových kyselin z jednotlivých lignitových hydrokoloidů se neprojeví žádné odchylky v některé části postupu, které by mohly souviset s použitím různých disperzních prostředí. Roztoky po působení hydroxidu sodného byly vždy tmavohnědé, po odstředění a extrakci kyselinou chlorovodíkovou došlo k vysrážení huminových kyselin, které se ve formě gelovitých kuliček usadili na dno kádinky.

Ke všem použitým roztokům byly vytvořeny slepé pokusy izolace, tj. nebyl použit hydrokoloid, ale pouze disperzní prostředí. V žádném případě nedošlo k vytvoření sraženiny, která by mohla ovlivnit získané množství huminové kyseliny.

Vzhled izolovaných huminových kyselin se neměnil v závislosti na použitém lignitovém hydrokoloidu, v každém případě se jednalo o velmi tmavé lesklé krystalky. Hmotnosti huminových kyselin v bezpopelovém stavu (od sušiny byla odečtena hmotnost popela, který je uveden v tabulce 11) jsou pro přehlednost uvedeny ve sloupcovém grafu pod tímto textem (viz obr. 14). Nejmenší množství huminových kyselin bylo získáno z lignitu, průměrná hodnota ze tří izolací je cca 6,7 g. Nejvyššího výtěžku dosáhla izolace z lignitového hydrokoloidu mletého hodinu s přidavkem 40% roztoku močoviny a 15% roztokem kyseliny citronové, hmotnost izolovaných huminových kyselin byla 12,0 g. V ostatních případech se hmotnost izolovaných huminových kyselin pohybovala v rozmezí od 7 do 10 g.



**Obr. 14** Sloupcový graf porovnávající hmotnosti huminových kyselin izolovaných ze 30 g lignitu, 90 g lignitových hydrokoloidů a 90 g lignitových hydrokoloidů s přidavkem močoviny, kyseliny citronové a chloridu draselného, uvedené hmotnosti byly přepočteny na bezpopelový a suchý stav, vysvětlivky k popisu osy x se nalézají v tabulce 5

Všeobecně lze říci, že ve většině případů se zvyšuje hmotnost kyselin spolu s delším časem mletí při porovnání lignitových hydrokoloidů s přidavkem stejných roztoků o shodné koncentraci. Zvyšující se výtěžnost lze také pozorovat s rostoucí koncentrací přidaného roztoku u hydrokoloidů mletých po dobu 60 minut, kromě hydrokoloidů s chloridem draselným, u kterého vzhledem k chybovým úsečkám nelze tento trend potvrdit.

#### **4.2.3 Izolace huminových kyselin z kapalné fáze hydrokoloidu**

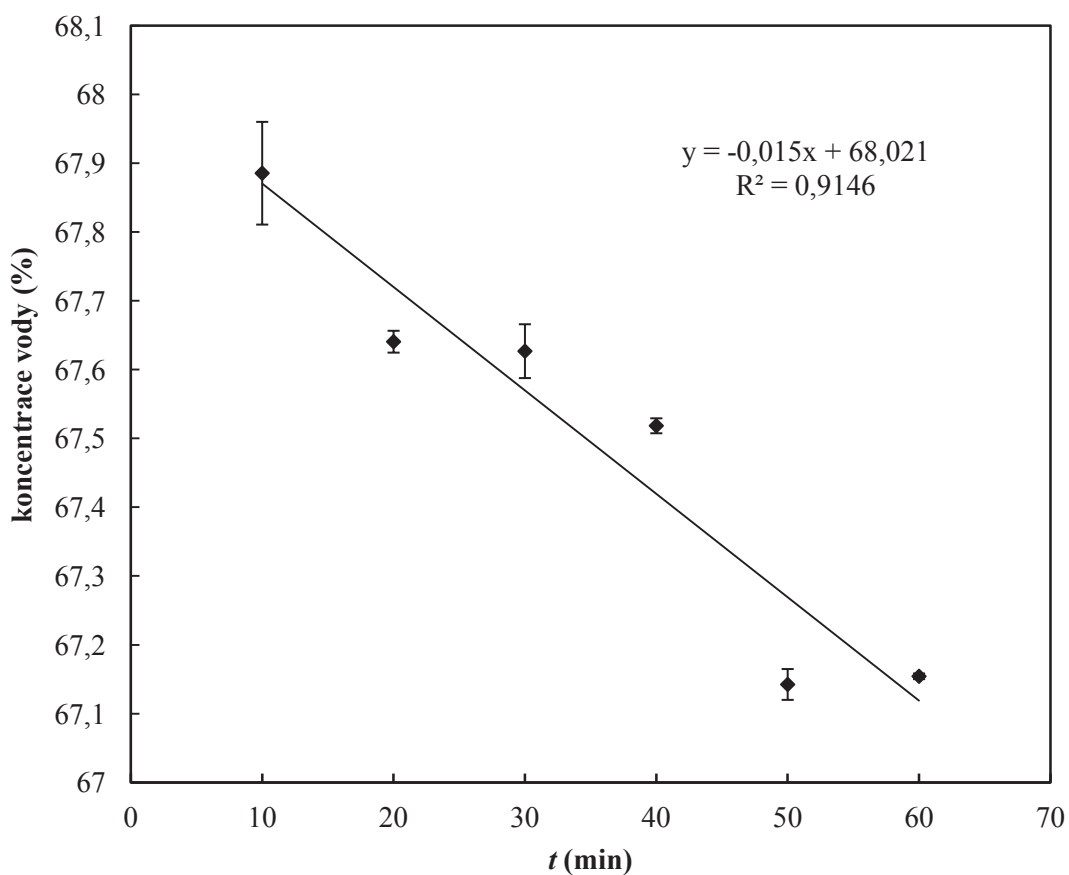
Při izolaci huminových kyselin z kapalné fáze lignitového hydrokoloidu nedošlo k vysrážení kyselin vlivem koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Vzhledem k přetrvávajícímu žlutému zabarvení vzniklé kapaliny je možné, že roztok obsahuje fulvokyseliny, které jsou rozpustné jak v zásaditém tak v kyselém prostředí.

### 4.3 Třetí část (charakterizace hydrokoloidů)

#### 4.3.1 Stanovení vlhkosti lignitových hydrokoloidů

Při přípravě lignitových hydrokoloidů byl pozorován nárůst viskozity vzorků spolu s prodlužujícím se časem mletí lignitu s vodou. Bylo vhodné prozkoumat, zda se tak děje vlivem snižující se koncentrace vody v lignitovém hydrokoloidu, protože při mletí v planetárním mlýnu nelze zabezpečit konstantní teplotu při přípravě vzorků a dochází tedy k zahřátí na cca 40 °C.

Jak je patrné z grafu (viz obr. 15) při mletí dochází pouze k nepatrné změně koncentrace vody v hydrokoloidu. Výsledný obsah vody a lignitu odpovídá použitému poměru, kdy byl použit jeden díl lignitu a dva díly deionizované vody. Pokles obsahu vody v lignitovém hydrokoloidu mletém 10 a 60 minut je 0,8 %. Tato změna by neměla být odpovědná za změnu konzistence výsledného produktu z tekuté formy na polotuhou.



**Obr. 15** Změna koncentrace vody v připraveném hydrokoloidu v závislosti na době mletí

Stejně změny byly pozorovány i u lignitových hydrokoloidů připravovaných s přidavkem močoviny, kyseliny citronové a chloridu draselného. Grafy měly průběh shodný s grafem uvedeným výše (viz obr. 15), proto zde nebyly uvedeny.

#### 4.3.2 Stanovení obsahu popela v izolovaných huminových kyselinách

Obsah popela byl stanovován v huminových kyselinách izolovaných z lignitu, lignitového hydrokoloidu a hydrokoloidu s přidavkem močoviny, kyseliny citronové a chloridu draselného. Stanovení probíhalo v oxidační atmosféře.

V tabulce (viz tabulka 11) jsou uvedeny průměrné hodnoty hmotnosti popela a jeho přepočet na procentuální obsah v použitém vzorku. Obsah popelovin ve všech vzorcích odpovídá očekávanému množství v huminových kyselinách, tj. 1–10 %<sup>11,19</sup>. Nejnižší obsah popela (1,506 %) dle získaných výsledků má huminová kyselina izolovaná z lignitu. Huminové kyseliny získané z hydrokoloidu mleté po dobu 10 minut mají obsah popela 3,720 % a mleté po dobu 60 minut mají obsah popela 6,635 %. Tento trend platí u všech dalších připravených lignitových hydrokoloidů s přidavkem močoviny, kyseliny citronové a chloridu draselného. Dále platí, že nejenom s delším časem mletí, ale i s vyšší koncentrací přídatku dochází ke zvyšování obsahu popela v izolovaných huminových kyselinách. Nejvyšší obsah popela (10,060 %) obsahují huminové kyseliny získané z lignitového hydrokoloidu s přidavkem 40% roztoku močoviny. Popel, který zůstal po lignitových hydrokoloidech s přidavkem močoviny měl oproti ostatním černošedým popelům bílohnedou barvu.

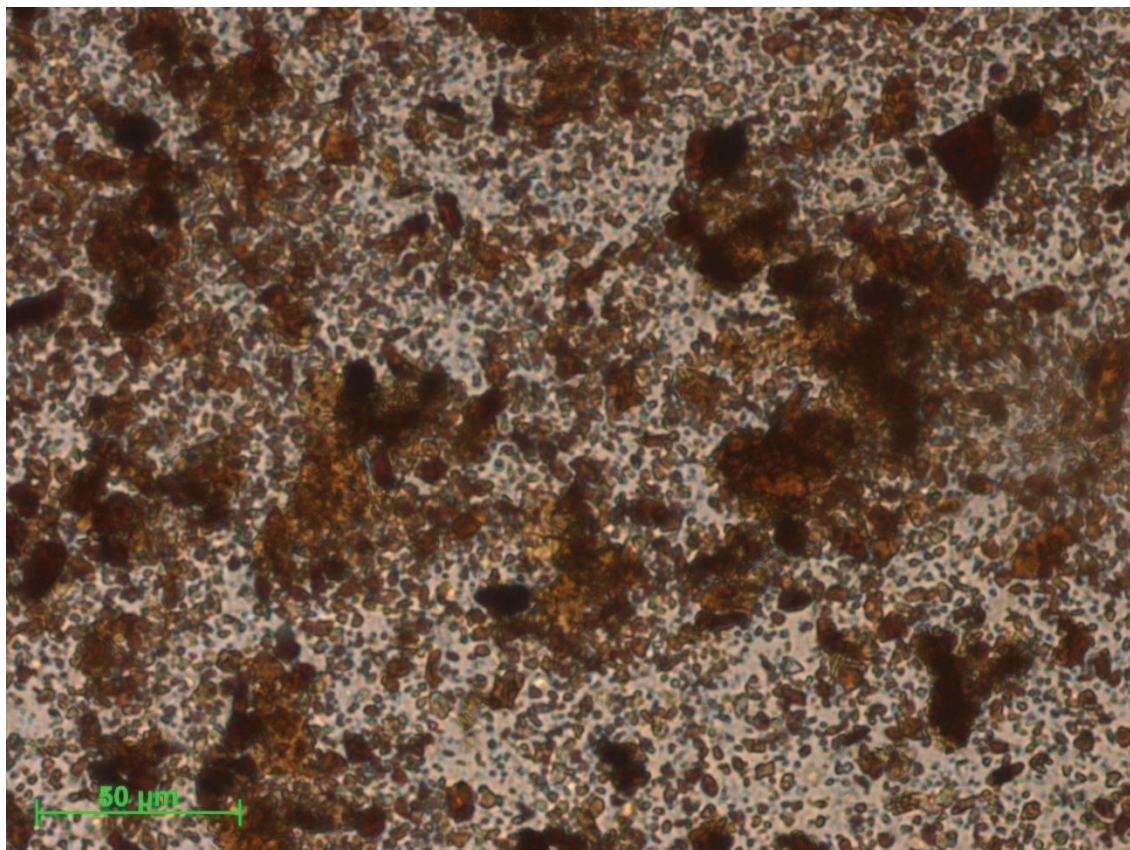
**Tabulka 11** Obsah popela v huminových kyselinách izolovaných z lignitu a lignitových hydrokoloidů

Označení výchozího hydrokoloidu	<i>m</i> (mg)	obsah (%)
L	0,425	1,506
LH10	0,788	3,720
LH60	1,117	6,635
LH10M10	0,552	4,107
LH60M10	0,702	5,166
LH10M20	1,173	4,596
LH60M20	1,948	6,435
LH10M40	0,700	6,092
LH60M40	1,027	10,060
LH10C5	0,831	3,805
LH60C5	0,820	5,010
LH10C10	0,796	4,203
LH60C10	0,869	4,628
LH10C15	0,638	4,410
LH60C15	0,998	6,329
LH10K1	0,789	3,210
LH60K1	0,909	3,980
LH10K5	0,812	3,658
LH60K5	0,920	4,596
LH10K10	0,789	3,923
LH60K10	1,158	4,690

### 4.3.3 Optická a korelační mikroskopie

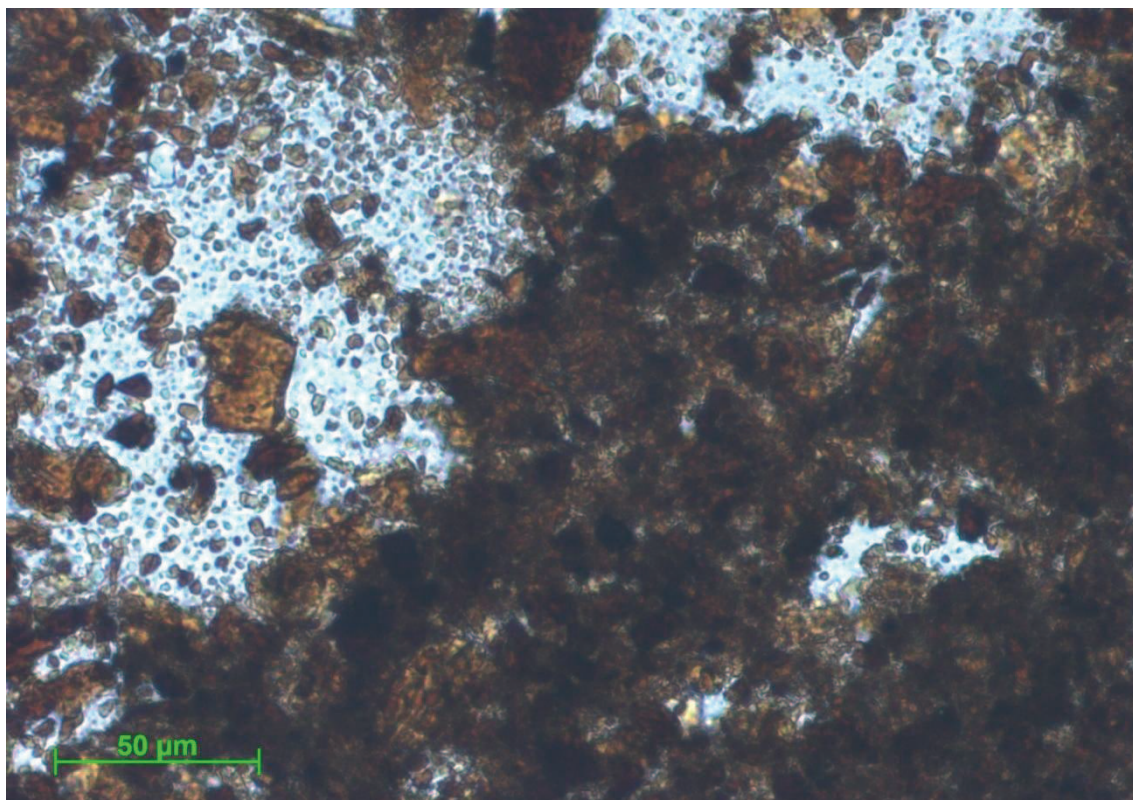
Pro orientační zjištění velikosti částic byl zvolen vzorek lignitového hydrokoloidu, který byl mlet po dobu 60 minut s deionizovanou vodou v jednopozicovém planetárním mlýnu. Použitý světelný mikroskop je schopen pozorovat vzorky v odraženém i procházejícím světle, pracuje ve světlém poli, tmavém poli a polarizovaném světle. Pro pozorování v odraženém světle není vzorek lignitu vhodný, protože po nanesení a uschnutí vzorku na povrchu mosazného válce nedojde k vytvoření rovinné plochy, kterou by bylo možné zachytit na zaostřeném snímku. Výsledné fotografie hydrokoloidu tedy byly zaostřené pouze na malou plochu na povrch a většina snímku byla rozostřená. V procházejícím světle mohl být vzorek pozorován pouze pokud byl před aplikací na podložní sklíčko dostatečně zředěn.

Na následující fotografii (viz obr. 16) je pozorována zředěnější oblast lignitového hydrokoloidu, kde se nachází široké spektrum velikosti částic. Ovšem žádná částice nepřesahuje velikost 50  $\mu\text{m}$ .

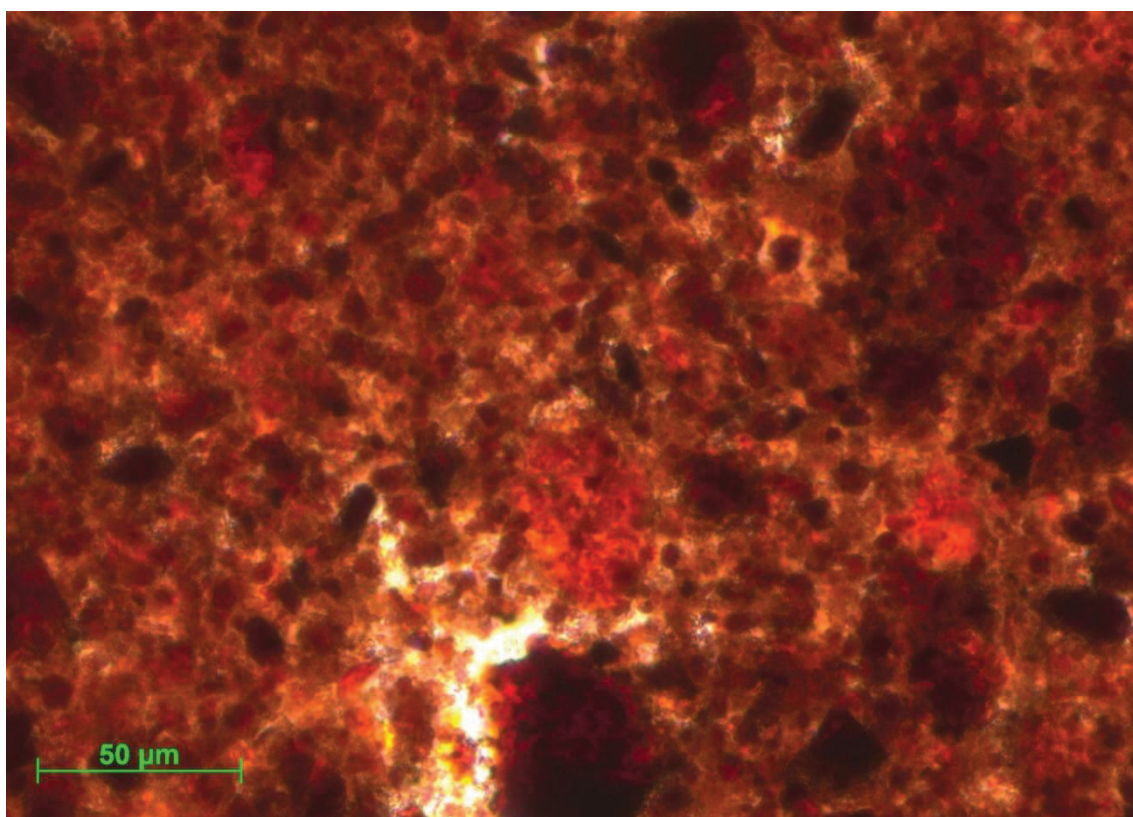


**Obr. 16** Fotografie lignitového hydrokoloidu z optického mikroskopu, zředěnější oblast, procházející světlo, zvětšeno 500x





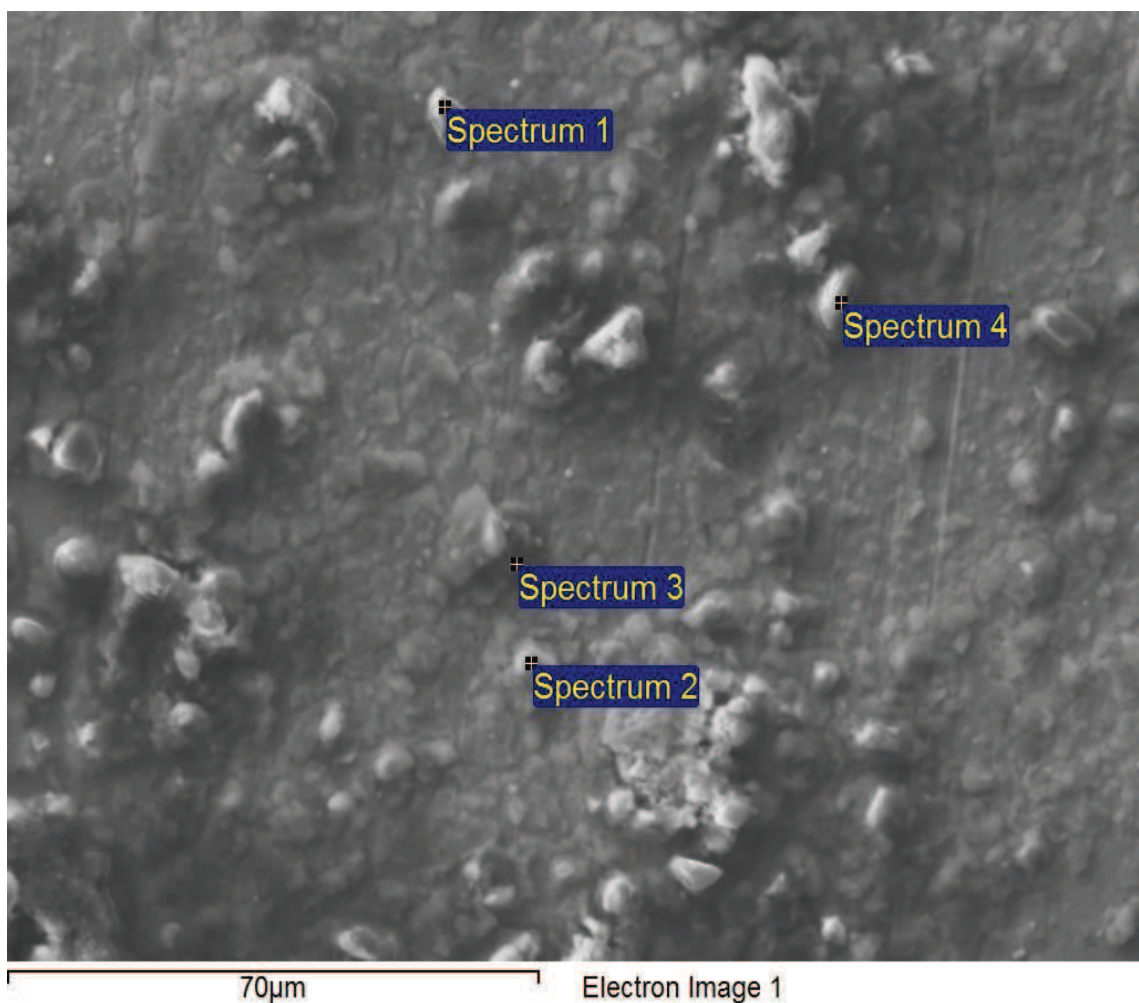
**Obr. 17** Fotografie lignitového hydrokoloidu z optického mikroskopu, přechod mezi oblastmi s vyšším a nižším počtem částic, procházející světlo, zvětšeno 500x



**Obr. 18** Fotografie lignitového hydrokoloidu z optického mikroskopu, koncentrovanější oblast, procházející světlo, zvětšeno 500x

Prozkoumání prvkového složení vybraných míst na připraveném vzorku lignitového hydrokoloidu bylo provedeno elektronovým rastrovým mikroskopem s EDS detektorem, který umožňuje rozlišení až 3 nm a zvětšení v rozsahu 7–1 000 000x. Použitá korelační mikroskopie je metoda, ve které je spojen světelný mikroskop se skenovacím elektronovým mikroskopem. Vzorek je umístěn do plně automatického stolku se speciálním držákem, jsou vybrána a nasnímána místa zájmu a poté je speciální držák spolu se vzorkem přesunut do elektronového mikroskopu. Následně jsou nahrána data se snímků ze světelného mikroskopu, která obsahují přesné umístění zájmových oblastí, a je provedena prvková analýza<sup>26</sup>.

Na snímku níže (viz obr. 19) jsou viditelná analyzovaná místa zájmu, výsledky prvkové analýzy jsou v tabulce pod snímkem (viz tabulka 12). Bílá místa na fotografii jsou nabití oblasti (špičky a hrany).



**Obr. 19** Snímek zkoumaných oblastí na povrchu vzorku lignitového hydrokoloidu, která byla podrobena prvkové analýze



Výsledky v tabulce níže (viz tabulka 12) jsou normalizované, aby byl součet všech hmotností 100 %. První místo je nejspíše krystalem oxidu křemičitého, z dalších prvků se zde nachází pouze uhlík. V dalších zkoumaných bodech se nachází nejvyšší množství uhlíku a kyslíku, o jeden řád méně se tu vyskytuje křemík, hořčík, hliník, síra, vápník a železo. V jednom případě, který není uveden v tabulce, bylo zjištěno neobvykle vysoké procento železa, které bylo pravděpodobně způsobeno odřením mlecí kuličky při přípravě lignitových hydrokoloidů. V řádu procent se ve třetím měření objevil sodík a v řádu desetin procent se ve druhém měření nacházel draslík a zinek.

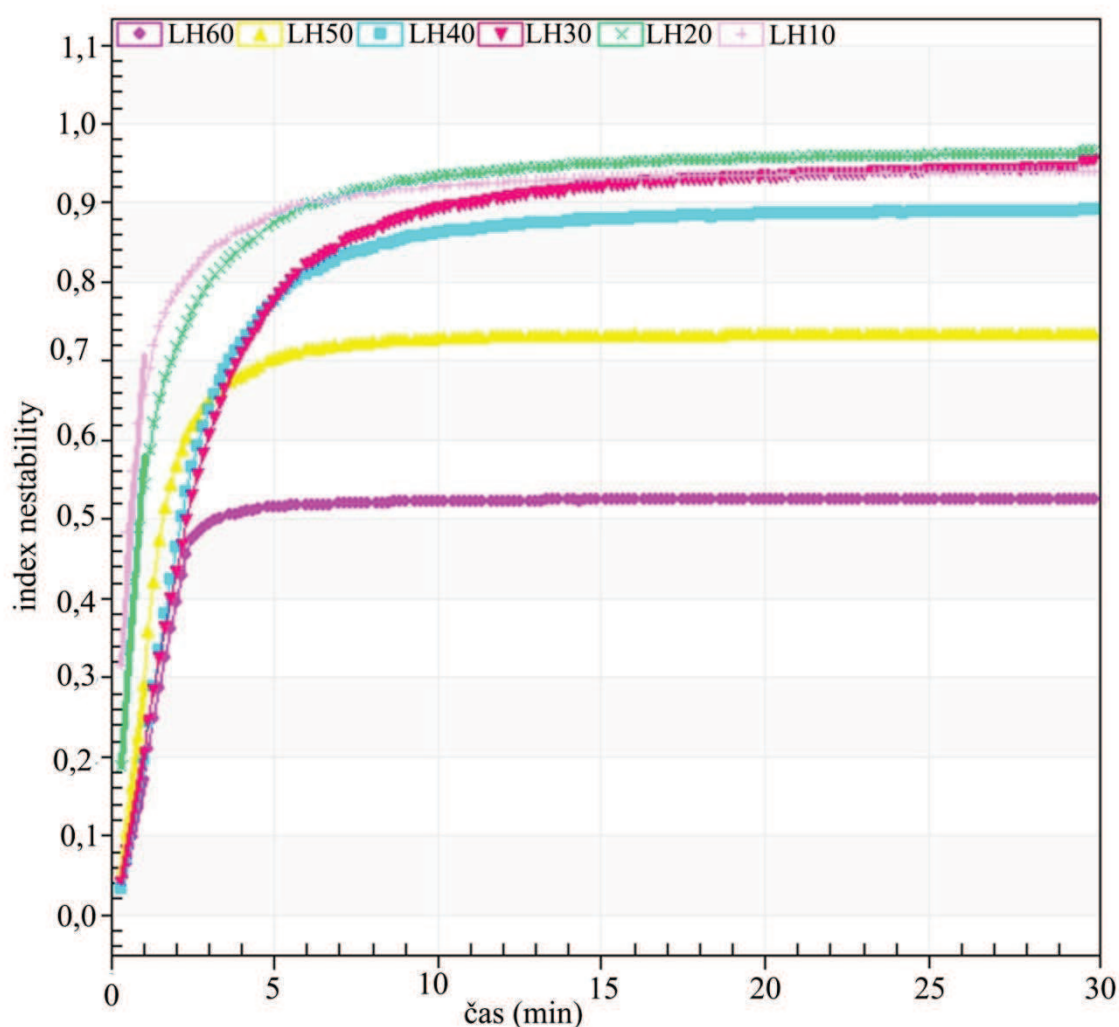
**Tabulka 12** *Výsledky prvkové analýzy vybraných bodů zájmu (viz obr. 19)*

<b>spektrum</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>C (hm.%)</b>	13,25	68,52	58,00	68,93
<b>O (hm.%)</b>	56,34	23,83	27,40	24,78
<b>Na (hm.%)</b>	-	-	1,41	-
<b>Mg (hm.%)</b>	-	0,26	0,72	0,43
<b>Al (hm.%)</b>	-	1,85	2,50	1,00
<b>Si (hm.%)</b>	30,41	2,94	3,48	1,07
<b>S (hm.%)</b>	-	1,11	1,76	1,28
<b>K (hm.%)</b>	-	0,10	-	-
<b>Ca (hm.%)</b>	-	0,57	2,76	1,62
<b>Fe (hm.%)</b>	-	0,57	1,98	0,89
<b>Zn (hm.%)</b>	-	0,26	-	-

#### 4.3.4 Stanovení stability lignitových hydrokoloidů

Pro studium stability připravených lignitových hydrokoloidů byla použita analytická odstředivka LUMiSizer, která stanovuje stabilitu systému vyjádřenou indexem nestability. Čím vyšší je hodnota tohoto indexu, tím nestabilnější systém je.

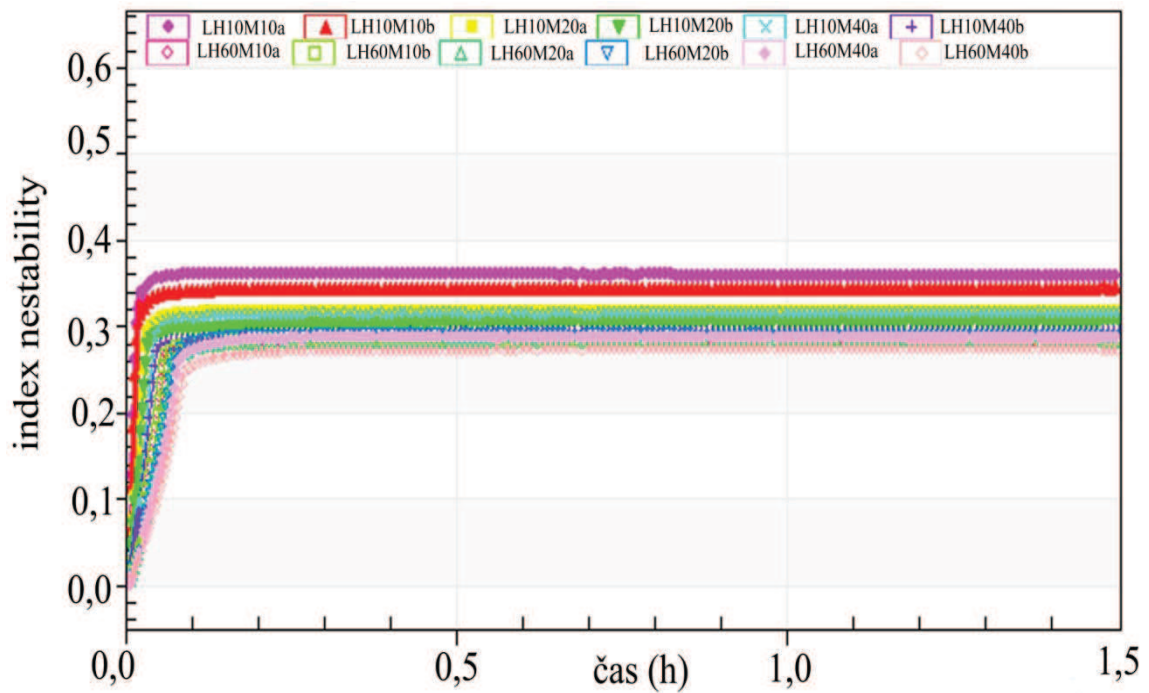
V grafu pod textem (viz obr. 20) je znázorněna závislost indexu nestability na čase. Na počátku měření byl nejméně stabilní lignitový hydrokoloid, který byl mletý po dobu deseti minut, nejnižší hodnoty nestability vykazoval vzorek připravovaný šedesát minut. Po 25 minutách došlo k ustálení stavu všech měřených vzorků, nejvyšší hodnoty indexu nestability (nejnižší stabilitu) měly vzorky mleté po dobu 20, 30 a 10 minut, index nestability byl cca 0,9. Nejnižší hodnoty indexu nestability měly lignitové hydrokoloidy mleté nejdelší dobu (tj. 50 a 60 minut), pro vzorek připravovaný hodinu byl index 0,52 a pro hydrokoloid mletý po dobu padesáti minut měl index nestability hodnotu 0,72.



**Obr. 20** Graf závislosti indexu nestability na čase pro lignitové hydrokoloidy

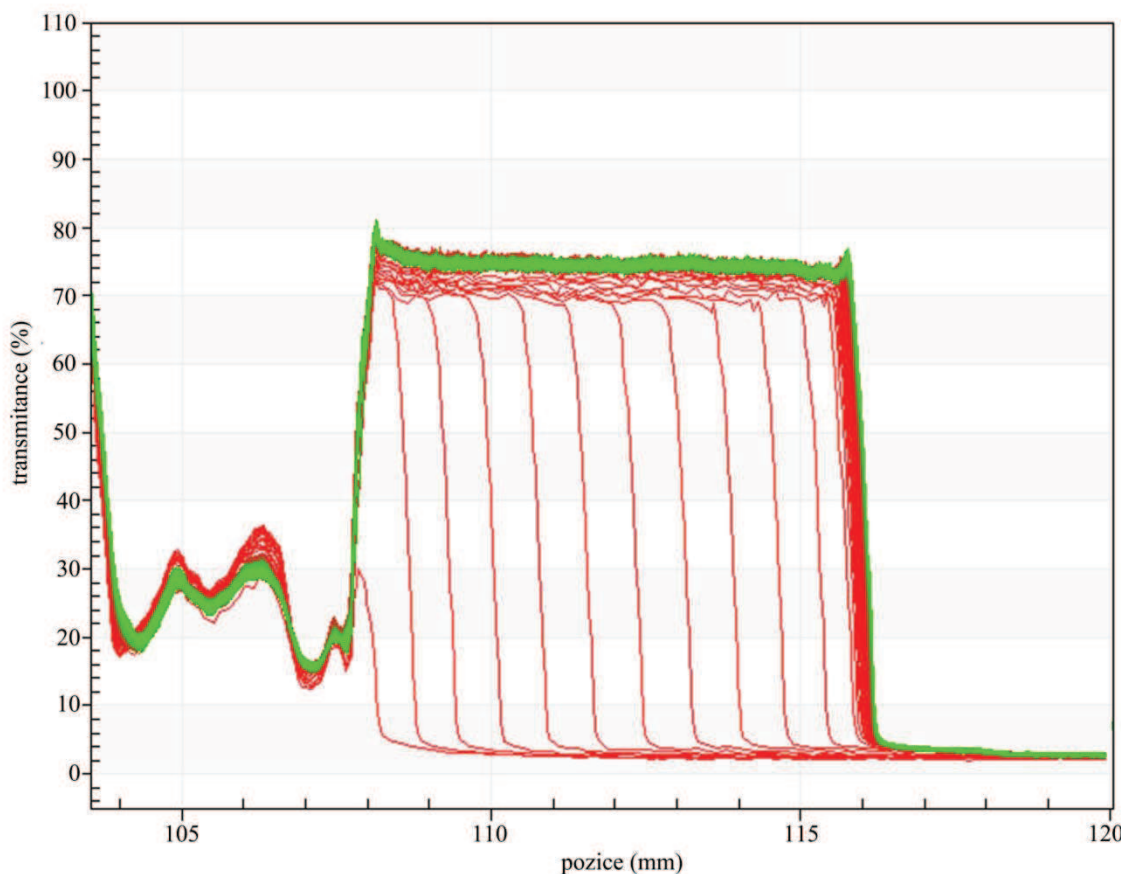
Pro lignitové hydrokoloidy s přidavkem roztoku chloridu draselného a kyseliny citronové byly výsledky shodné s hydrokoloidy připravované s deionizovanou vodou.

Pro lignitové hydrokoloidy s přidavkem močoviny platí, že spolu s rostoucím časem mletí klesá index nestability tohoto vzorku. V porovnání s lignitovými hydrokoloidy bez přidavku roztoku močoviny jsou všechny tyto vzorky stabilnější. Nejméně stabilní vzorek, který byl mlet s 10% roztokem močoviny po dobu 10 minut v planetárním mlýnu, měl hodnotu indexu nestability 0,38. Nejstabilnější hydrokoloid s přidavkem 40% močoviny byl připravován 60 minut a index nestability měl hodnotu 0,27.



**Obr. 21** Graf závislosti indexu stability na čase pro lignitové hydrokoloidy s přidavkem roztoku močoviny

Tento graf (viz obr. 22) je výstupem z přístroje LUMiSizer, který ukazuje postupné usazování lignitových částic na dno kyvety. Zónová sedimentace je typická pro agregáty částic, které sedimentují jako celek. První sedimentační profil odpovídá sedimentaci největších částic, každý další profil patří menším částicím než byly předchozí. V grafu lze také pozorovat plynulé usazování jemných částic, které nejsou součástí větších sedimentujících struktur.



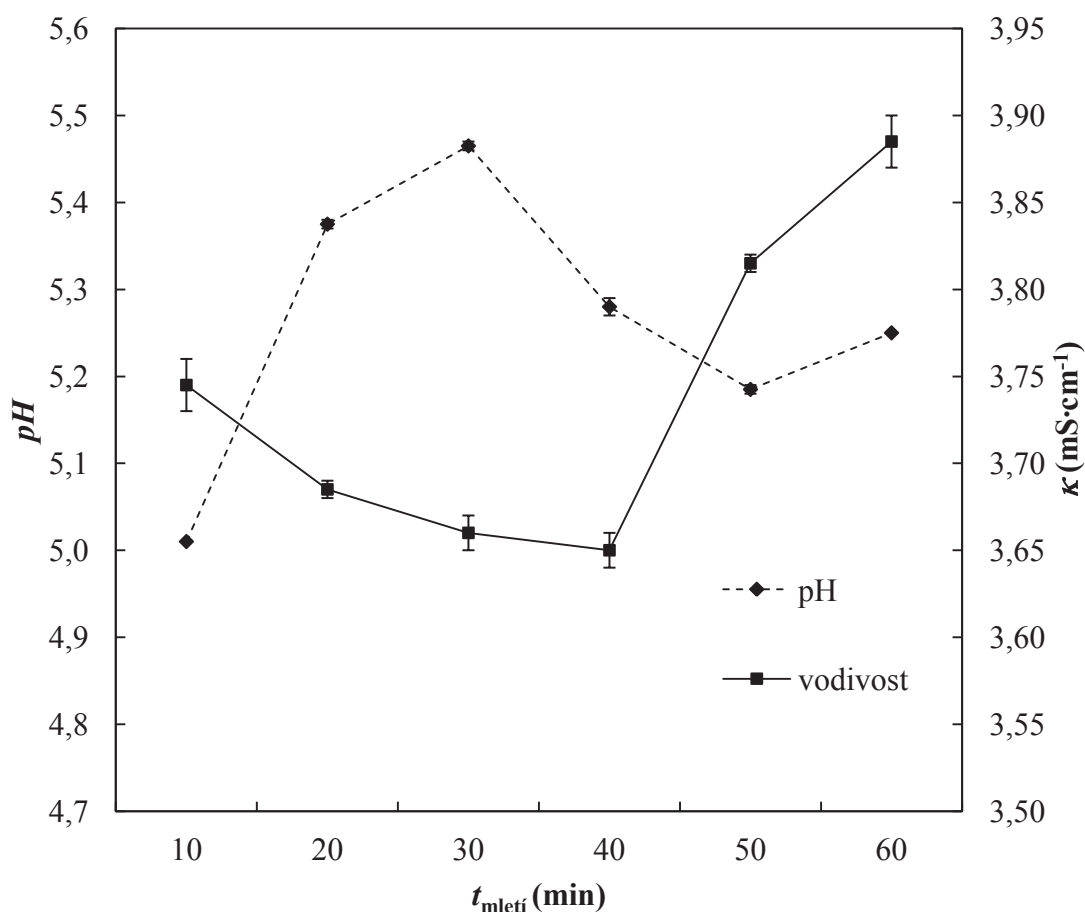
**Obr. 22** Zónová sedimentace pro vzorek hydrokoloidu připravovaného 30 minut,  $4\,000\text{ ot}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , časový odstup 10 s

Všechny připravené lignitové hydrokoloidy vykazují zónovou sedimentaci, která poukazuje na vytvoření agregátů nebo síťové struktury. S delším časem mletí dochází ke zvyšování stability, nejméně stabilní jsou vzorky připravované 10 minut a nejvyšší stabilitu vykazují hydrokoloidy mleté po dobu 60 minut.

#### 4.3.5 Termogravimetrie

Při této metodě, která je využívána pro sledování termické a oxidační stability, těkání nízkomolekulárních produktů, stanovení obsahu vlhkosti, plniv a popela, je sledována změna hmotnosti vzorku v závislosti na rostoucí teplotě. Zkoumanými vzorky byly lignitové hydrokoloidy, které byly v odstředivce rozděleny na kapalnou a tuhou fázi. Každá ze získaných částí byla analyzována odděleně.

V oddělených kapalných fázích lignitových hydrokoloidů byla měřena vodivost a hodnota  $pH$ . V grafu (viz obr. 23) lze pozorovat, že hodnota  $pH$  se měnila v rámci hodnoty 0,5 a vodivost byla v rozmezí  $3,65\text{--}3,90\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ , při porovnání s deionizovanou vodou, která měla  $pH$  6,8 a vodivost  $7,62\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , došlo k výraznému nárůstu vodivosti a poklesu  $pH$ , což by mohlo značit uvolnění fulvokyselin. Tomuto by nasvědčovalo i žluté zbarvení kapalné fáze. Vodivost vzorku připravovaného 10 minut je nižší než u hydrokoloidu připravovaného 60 minut, u hodnoty  $pH$  je tomu opačně.



**Obr. 23** Graf znázorňující závislost  $pH$  a vodivosti na době mletí, kapalná fáze lignitového hydrokoloidu,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Tabulka 13 obsahuje vyhodnocení termogravimetrických křivek pro jednotlivé fáze lignitových hydrokoloidů. Ve sloupci vzorek je kapalná fáze označena písmenem K a tuhá fáze lignitového hydrokoloidu znakem T. Každé měření proběhlo v oxidační (vzduch) a neoxidační atmosféře (dusík). Velké římské číslice (I, II a III) jsou označení pro jednotlivé píky v pořadí výskytu na termogravimetrické křivce. Označení  $T_1$  bylo zvoleno pro počátek píku,  $T_2$  pro konec a  $T_i$  je znakem pro maximum píku při dané teplotě. Úbytek hmotnosti v procentech v daném rozmezí teplot píku je  $w_l$  (%).

U kapalných fází lignitových hydrokoloidů se na křivce nalézají pouze jeden pík v rozmezí teplot cca 27–130 °C, při kterém ubude téměř 99 % hmotnosti. Jedná se tedy o vypaření vody a zřejmě o rozklad nejlabilnějších organických látek.

Pro tuhou část lignitového hydrokoloidu má termogravimetrická křivka tři vrcholy. V prvním píku, který se vyskytuje na všech grafem na stejném místě, dochází ke zmenšení hmotnosti o 60 %, rozmezí tohoto píku je pro všechny vzorky přibližně mezi teplotami 27 až 175 °C.

Následuje další rozmezí, kde se již projevil vliv použité atmosféry. V oxidační atmosféře dochází k oxidaci labilnějších organických látek při teplotě 170–300 °C a úbytku 13–21 % hmotnosti. V atmosféře dusíku se tento pík nachází mezi teplotami 170 a 370 °C a dochází ke ztrátě hmotnosti 6–8 %.

V posledním třetím píku, který se nachází v rozsahu 250 až 450 °C, dochází v atmosféře s kyslíkem k oxidaci stabilnějších látek a množství vzorku se zmenší o 9–14 %. V neoxidační atmosféře má tento pík rozmezí teplot 360–620 °C a úbytek hmotnosti činí 8 až 11 %.

Získaná data nevykazují pozorovatelnou změnu, která by souvisela s prodlužující se dobou přípravy lignitových hydrokoloidů.



označení	vzorek	plyn	I						II						III					
			T <sub>1</sub>		T <sub>2</sub>		wl(%)		T <sub>1</sub>		T <sub>2</sub>		wl(%)		T <sub>1</sub>		T <sub>2</sub>		wl(%)	
			T <sub>1</sub>	T <sub>i</sub>	T <sub>2</sub>		wl(%)		T <sub>1</sub>	T <sub>i</sub>	T <sub>2</sub>		wl(%)		T <sub>1</sub>	T <sub>i</sub>	T <sub>2</sub>		wl(%)	
LH10	K	dusík	26	114	127		99													
LH10	K	vzduch	27	121	135		99													
LH10	T	dusík	26	85	179		59	179	348	361	6	369	396	615	9					
LH10	T	vzduch	29	83	175		57	175	259	287	22	287	365	447	9					
LH20	K	dusík	27	119	135		99													
LH20	K	vzduch	30	118	133		99													
LH20	T	dusík	26	94	172		60	172	335	371	7	371	390	620	9					
LH20	T	vzduch	27	86	171		60	171	266	281	16	281	339	456	14					
LH30	K	dusík	26	119	133		99													
LH30	K	vzduch	28	119	132		99													
LH30	T	dusík	26	97	184		63	184	342	363	6	363	396	608	9					
LH30	T	vzduch	27	105	186		63	186	247	254	13	254	307	429	10					
LH40	K	dusík	28	122	135		99													
LH40	K	vzduch	27	118	134		99													
LH40	T	dusík	27	93	179		59	179	342	368	7	368	388	604	9					
LH40	T	vzduch	27	103	168		59	181	250	302	21	302	363	434	9					
LH50	K	dusík	28	120	134		99													
LH50	K	vzduch	28	120	134		99													
LH50	T	dusík	31	94	188		50	188	346	368	8	368	388	611	11					
LH50	T	vzduch	28	110	178		60	178	237	294	19	294	338	406	9					
LH60	K	dusík	27	117	134		99													
LH60	K	vzduch	27	117	133		99													
LH60	T	dusík	27	92	175		59	175	342	363	7	363	387	594	9					
LH60	T	vzduch	30	104	180		59	181	244	258	15	258	287	314	13					

**Tabulka 13** Průměrné hodnoty změn hmotnosti v jednotlivých pících termogravimetrické křivky, I, II, III je označení pro jednotlivé píky, T<sub>1</sub>: začátek píky, T<sub>i</sub>: maximum píky, T<sub>2</sub>: konec píky, wl: zmenšení hmotnosti, vzorek K: kapalná část, T: tuhá část

#### 4.3.6 Stanovení velikosti částic

Velikost částic byla stanovována mokrou cestou na přístroji HELOS KR, naměřené hodnoty jsou zřejmě průměry agregátů, které v lignitových hydrokoloidech vznikají. Pro jednotlivé vzorky byly sestrojeny distribuční křivky, které jsou grafickým zobrazením diferenciální rozdělovací funkce. Součin  $F(r) \cdot dr$  vyjadřuje podíl počtu částic ve frakci s rozměrem mezi  $r$  a  $(r + dr)$  z celkového počtu částic. Normalizační podmínka pro diferenciální rozdělovací funkci:

$$\int_0^{\infty} F(r)dr = 1 \quad (2)$$

Integrální rozdělovací funkce  $I(r)$  udává jaký podíl počtu částic z celkového počtu částic disperzního podílu tvoří frakce, jejichž částice mají velikost menší nebo stejnou jako určitá zvolená hodnota  $r_c$ .

$$I(r) = \int_0^{r_c} F(r)dr \quad (3)$$

Disperzní podíl všech připravených vzorků je tvořen velkým počtem frakcí (polydisperzní systém), proto jsou rozdělovací funkce spojité<sup>38</sup>.

**Tabulka 14** Integrální rozdělovací funkce pro lignit a lignitové hydrokoloidy,  $x_{75\%}$  pro L znamená, že 75% částic má velikost 10,83  $\mu\text{m}$  a menší

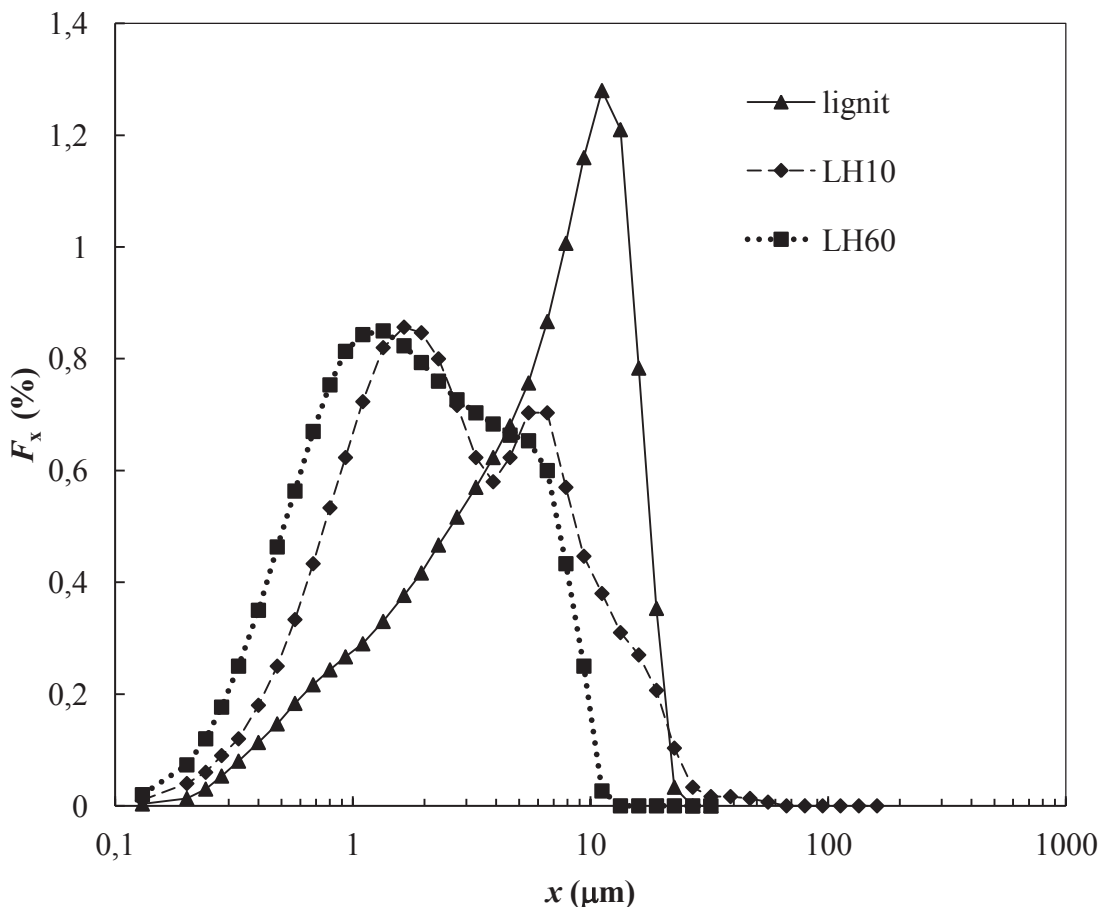
označení	$x_{50\%}$ ( $\mu\text{m}$ )	$x_{75\%}$ ( $\mu\text{m}$ )	$x_{90\%}$ ( $\mu\text{m}$ )	$x_{99\%}$ ( $\mu\text{m}$ )	označení	$x_{50\%}$ ( $\mu\text{m}$ )	$x_{75\%}$ ( $\mu\text{m}$ )	$x_{90\%}$ ( $\mu\text{m}$ )	$x_{99\%}$ ( $\mu\text{m}$ )
L	6,25	10,83	14,30	19,68	LH60M40	3,86	11,32	17,56	26,63
LH10	2,41	5,78	10,57	23,44	LH10C5	3,54	6,84	11,53	21,26
LH20	1,68	3,40	5,43	8,25	LH60C5	2,62	5,32	9,14	18,39
LH30	1,64	3,32	5,28	8,03	LH10C15	2,49	5,01	8,89	19,08
LH40	2,17	4,14	6,76	11,53	LH60C15	2,58	4,79	8,19	16,22
LH50	1,59	3,30	5,57	8,81	LH10K1	3,36	7,38	12,86	23,20
LH60	1,68	3,59	6,05	9,49	LH60K1	1,81	3,27	5,37	9,91
LH10M10	10,18	21,94	38,35	75,72	LH10K10	2,74	5,74	9,86	19,05
LH60M10	7,80	14,58	23,59	30,21	LH60K10	1,68	2,91	4,71	9,07
LH10M40	6,97	15,55	26,21	50,01					



Vzhledem k obsažené velikosti částic, které v polovině případů přesahují velikost  $1,5 \mu\text{m}$  (viz tabulka 14), se zdá být název hydrokoloid zavádějící až nesprávný. Za horní hranici rozměru částic u koloidně disperzních systémů je považován přibližně  $1 \mu\text{m}^{38}$ . Nadále lze označení hydrokoloid v tomto případě považovat za poukázání na cíl tohoto výzkumu, kterého by mohlo být dosaženo např. odstředěním větších částic.

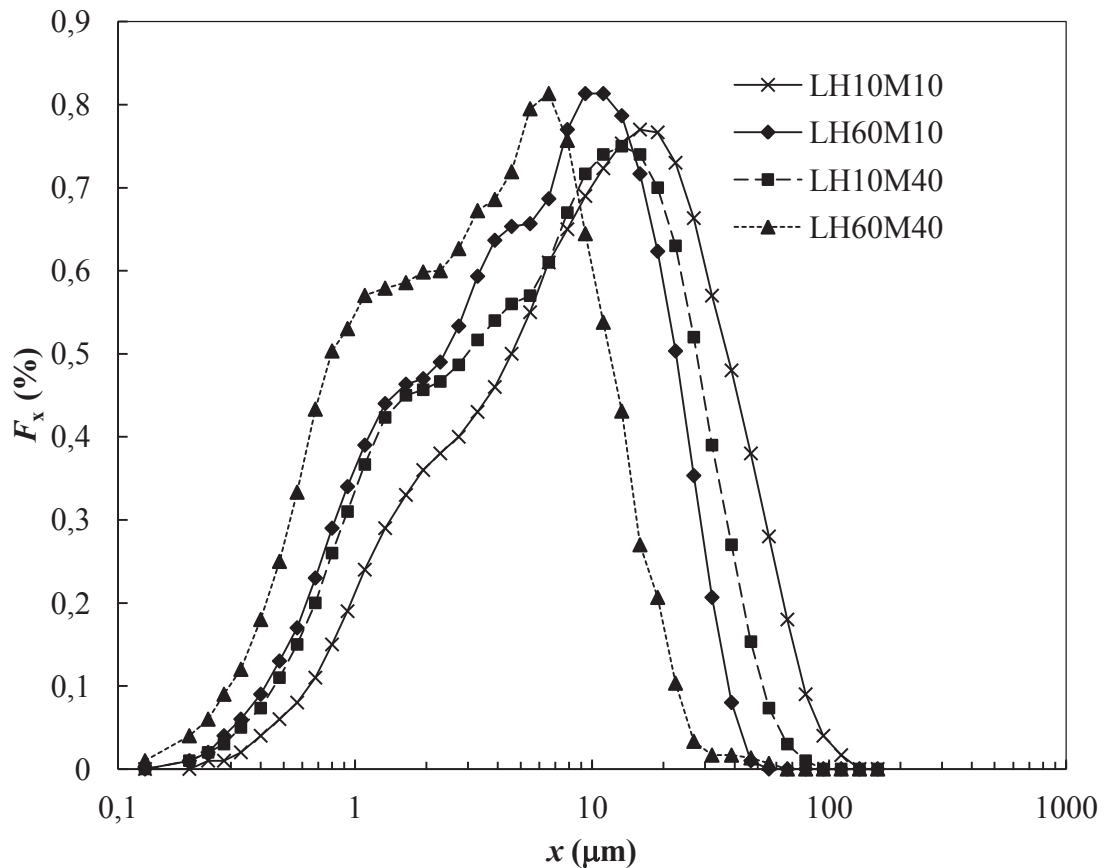
V následujících grafech budou porovnány vždy krajní případy připravovaných hydrokoloidů, tzn. vzorky s nejvyšší a nejnižší koncentrací přidaného roztoku a nejdelší (60 minut) a nejkratší (10 minut) dobou přípravy.

Na prvním grafu (viz obr. 24) je porovnána četnost výskytu částic o daném průměru v lignitu, lignitové hydrokoloidu mletém 10 a 60 minut v planetárním mlýnu. Distribuční křivka pro lignit má jedno maximum, další křivky mají dvě maxima. Toto je způsobeno mletím v planetárním mlýnu, ve kterém nejprve velké koule rozemelou největší částice na hodnotu cca  $10 \mu\text{m}$  a v jemnějším mletí pokračují menší mlecí tělesa. Po vyjmutí velkých koulí dochází ke zdrobňování předemletých částic pomocí koulí o průměru 1 cm. U hydrokoloidu mletého 10 minut jsou dobře patrné dvě dominující frakce, které se u hydrokoloidu mletého hodinu stávají méně patrné.



**Obr. 24** Graf porovnávající četnosti výskytu částic určité velikosti v lignitu, v lignitovém hydrokoloidu mletém 10 a 60 minut

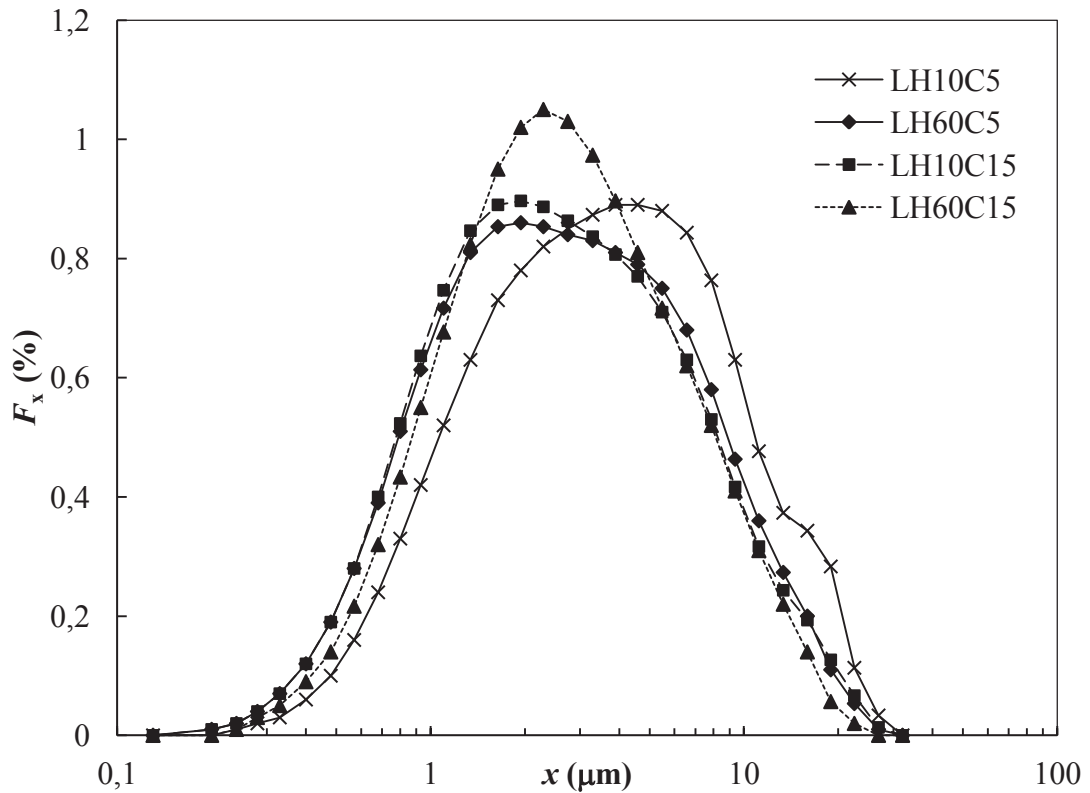
Následující graf (viz obr. 25) ukazuje změnu u lignitových hydrokoloidů s přidavkem roztoku močoviny, kdy se spolu s prodloužením času mletí a zvýšením koncentrace močoviny zvyšuje podíl menších částic. Tvar křivky se liší od předchozího grafu (viz obr. 24) vytvořením tří stupňů, toto může znamenat, že dochází k tvorbě agregátů z menších částic.



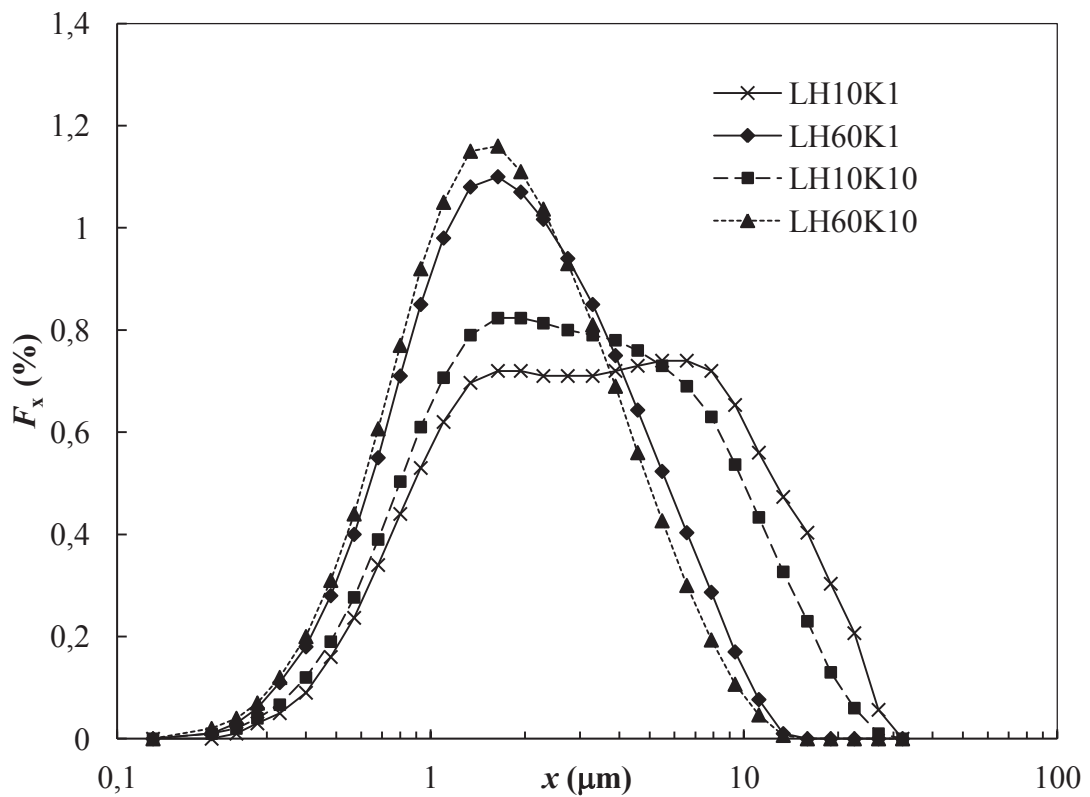
**Obr. 25** Graf porovnávající četnosti výskytu částic dané velikosti v lignitovém hydrokoloidu mletém 10 a 60 minut s přidavkem 10% a 40% roztoku močoviny

V případě přidavku kyseliny citronové je tvar distribučních křivek uvedených v grafu na obr. 26 podobný rozdělení pro lignitové hydrokoloidy bez přidavku (viz obr. 24), pouze přechod mezi hrubší a jemnější frakci je postupnější. Opět platí, že výsledný lignitový hydrokoloid má vyšší zastoupení částic s menším průměrem pokud je mlet delší dobu a roztok kyseliny citronové má vyšší koncentraci.

Pro lignitové hydrokoloidy s přidavkem roztoku chloridu draselného v grafu na obr. 27 rovněž platí, že spolu s rostoucí koncentrací roztoku a prodlužujícím se časem přípravy vzorku dochází ke zvyšování podílu jemnějších částic.



**Obr. 26** Graf porovnávající četnosti výskytu částic určité velikosti v lignitovém hydrokoloidu mletém 10 a 60 minut s přidavkem 5% a 15% roztoku kyseliny citronové



**Obr. 27** Graf porovnávající četnosti výskytu částic určité velikosti v lignitovém hydrokoloidu mletém 10 a 60 minut s přidavkem 1% a 10% roztoku chloridu draselného

#### 4.3.7 Reologie

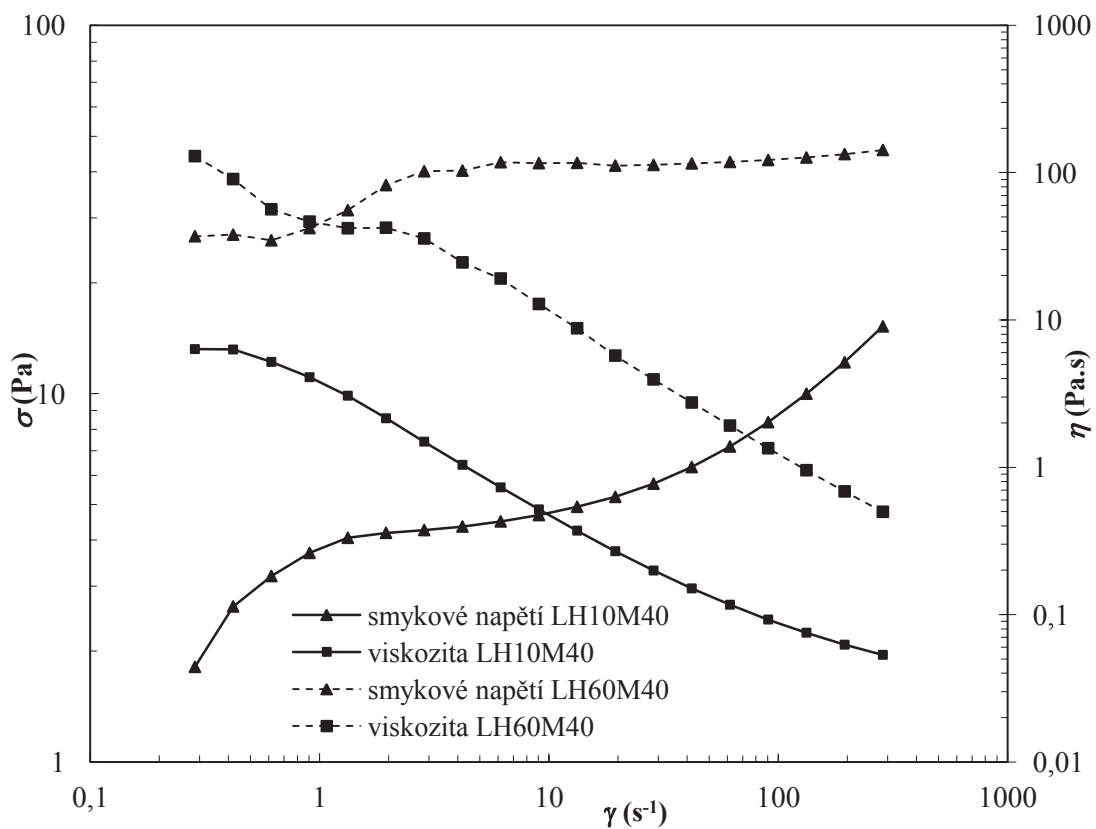
Pro zjištění základního reologického chování lignitových hydrokoloidů byly naměřeny tokové křivky.

Následující grafy porovnávají krajní případy připravovaných hydrokoloidů, tzn. vzorky s nejvyšší koncentrací přidaného roztoku a nejdelší (60 minut) a nejkratší (10 minut) dobou přípravy.

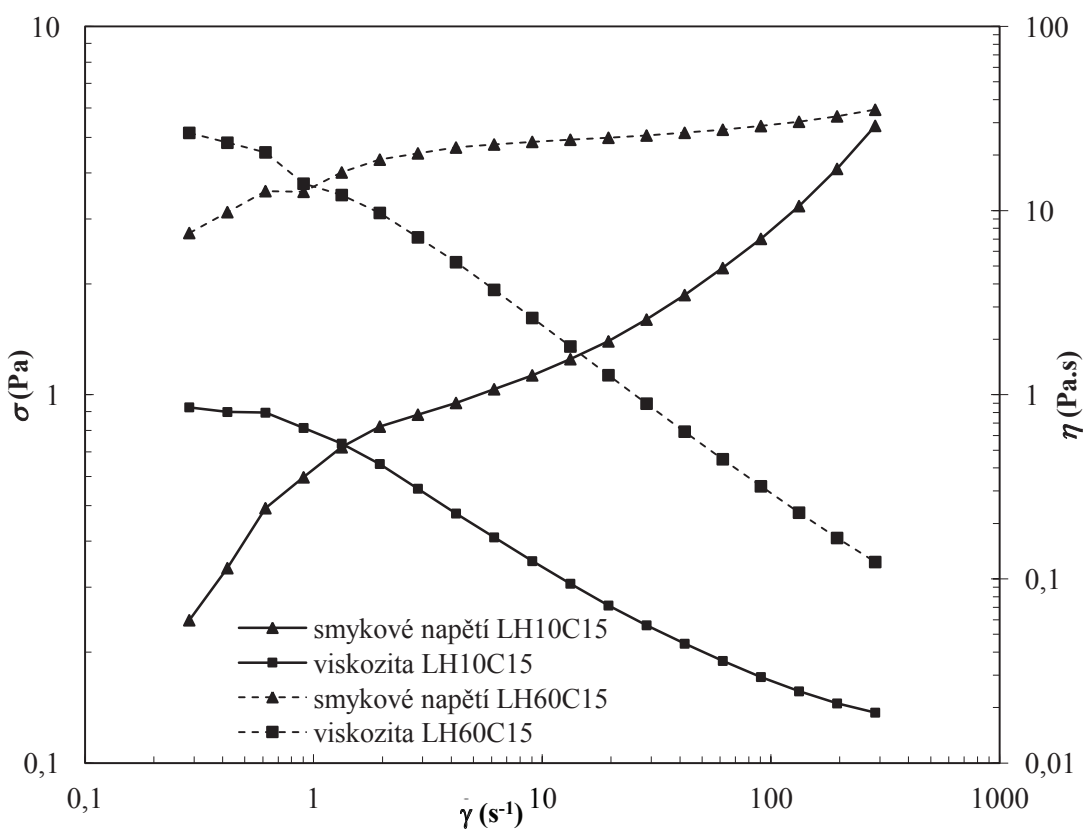
V prvním grafu na následující stránce (viz obr. 28) je vynesena závislost smykového napětí a zdánlivé viskozity na smykové rychlosti pro vzorek lignitového hydrokoloidu s přídavkem 40% roztoku močoviny mletého po dobu 10 a 60 minut. V obou případech se jedná o neneutronovskou kapalinu, jelikož hodnota zdánlivé viskozity se mění spolu se smykovou rychlostí. Dále lze o tomto vzorku říci, že vykazuje pseudoplastické chování, protože zdánlivá viskozita klesá spolu se vzrůstající smykovou rychlostí<sup>33,34</sup>. Tato vlastnost je pro průmyslové využití ve většině případech přijatelnější než dilatantní chování<sup>33</sup>. Ve shodě s pozorováním změny tekutého vzorku na pastovitý dochází při delším mletí ke zvýšení zdánlivé viskozity o jeden řád.

Pro lignitové hydrokoloidy s přídavkem 15% roztoku kyseliny citronové je závislost smykového napětí a zdánlivé viskozity na smykové rychlosti znázorněna ve druhém grafu (viz obr. 29). Opět se jedná o neneutronovské kapaliny, protože hodnota zdánlivé viskozity není konstantní při různých hodnotách smykové rychlosti. Jelikož hodnota zdánlivé viskozity klesá spolu se zvyšující se smykovou rychlostí, lze o tomto vzorku říci, že vykazuje pseudoplastické chování. V porovnání s hydrokoloidy s přídavkem močoviny mají tyto vzorky nižší hodnotu zdánlivé viskozity při stejných hodnotách smykové rychlosti.

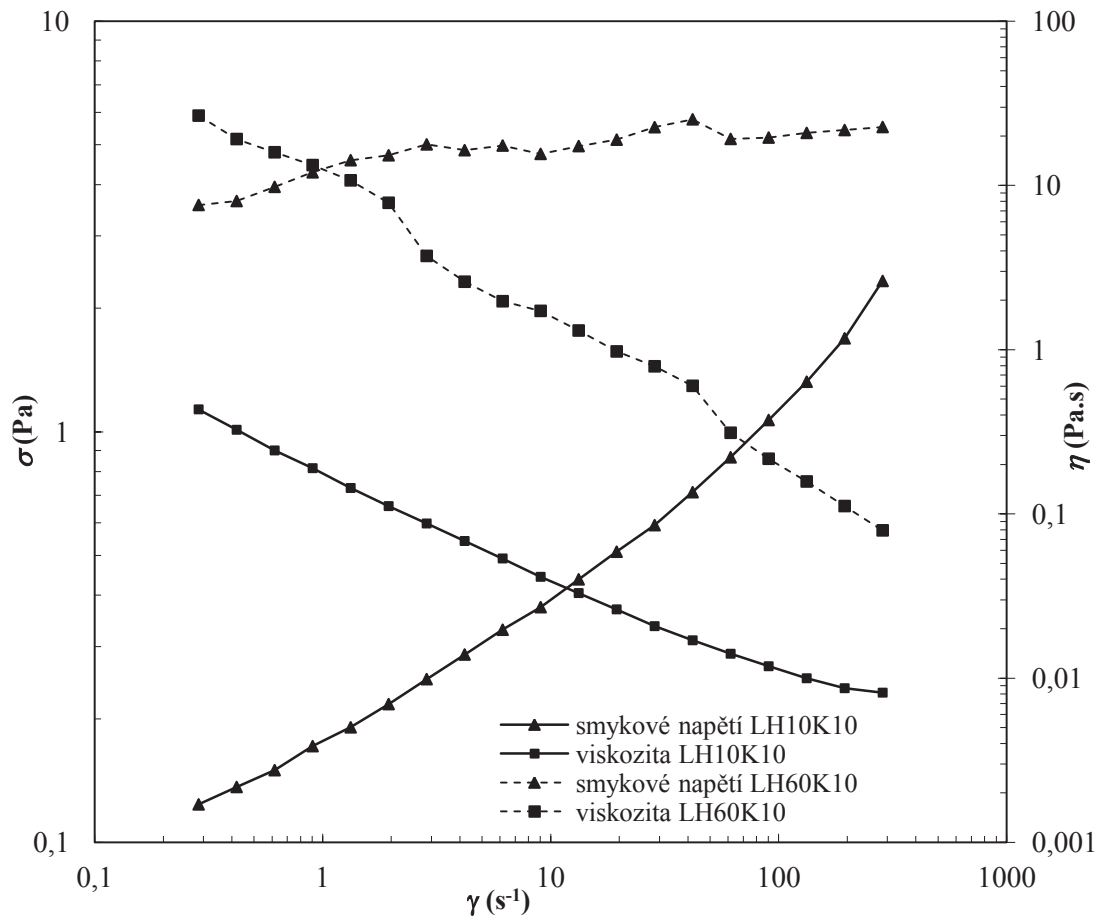
Předchozí závěry platí i pro lignitové hydrokoloidy s přídavkem 10% roztoku chloridu draselného. Jedná se také o neneutronovské kapaliny s pseudoplastickým chováním, jak lze vyvodit z grafu (viz obr. 30) ze závislosti zdánlivé viskozity na smykové rychlosti. Při porovnání s hydrokoloidy zmíněnými výše mají tyto vzorky nejnižší hodnotu zdánlivé viskozity pro stejnou smykovou rychlost.



**Obr. 28** Tokové křivky pro lignitové hydrokoloidy s přidavkem 40% roztoku močoviny

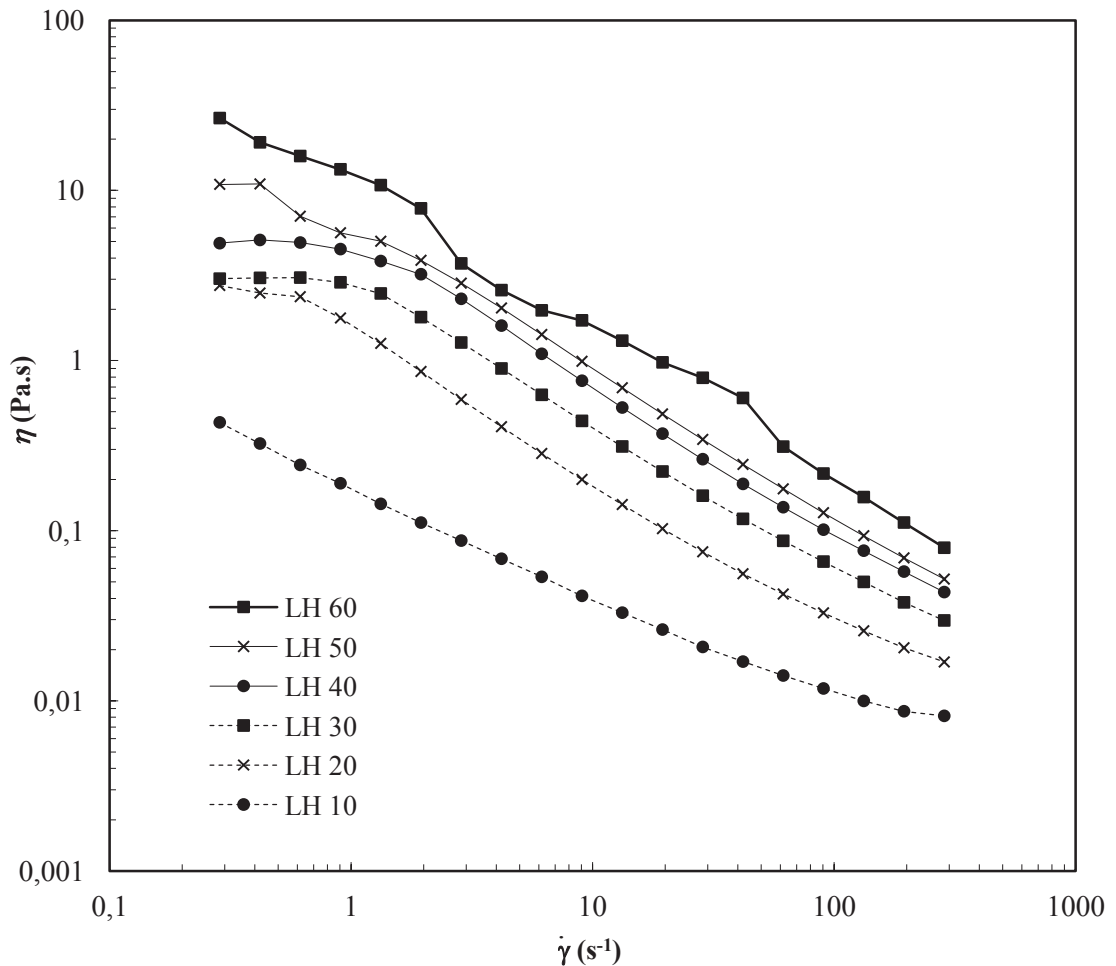


**Obr. 29** Tokové křivky pro lignitové hydrokoloidy s přidavkem 15% roztoku kyseliny citronové



**Obr. 30** Tokové křivky pro lignitové hydrokoloidy s přidavkem 10% roztoku chloridu draselného

Následující graf (viz obr. 31) ukazuje vývoj závislosti zdánlivé viskozity na smykové rychlosti pro jednotlivé hydrokoloidy mleté po dobu 10, 20, 30, 40, 50 a 60 minut v planetárním mlýnu. Všechny vzorky jsou neneutronovskými kapalinami s pseudoplastickým chováním. Nejnižší hodnoty zdánlivé viskozity při dané smykové rychlosti má v celém měřeném rozsahu vzorek mletý po dobu 10 minut. Dalším očekávaným výsledkem je nejvyšší hodnota zdánlivé viskozity pro hydrokoloid připravovaný po dobu 60 minut.



**Obr. 31** Graf zobrazující závislost zdánlivé viskozity na smykové rychlosti pro jednotlivé lignitové hydrokoloidy

## 5 ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo navržení přípravy tekutých a pastovitých hydrokoloidů z jihomoravského lignitu, zjištění množství uvolněných huminových kyselin z připravených vzorků a prozkoumání vlastností výsledných produktů.

Lignitové hydrokoloidy byly připravovány v planetárním mlýnu. Po sérii experimentů bylo zjištěno, že při zachování vstupního poměru pro přípravu tekutého hydrokoloidu a zvýšením doby mletí, dochází ke změně konzistence výsledného produktu z tekutého na polotuhý. Vzhledem k tomuto poznatku jsou oba druhy hydrokoloidů připravovány z jednoho hmotnostního dílu lignitu a dvou hmotnostních dílů vody, odlišná je ovšem doba mletí, která je u tekutého hydrokoloidu 10 minut a u pastovitého hydrokoloidu 60 minut.

Se zřetelem na možné použití v zemědělství byly pro přípravu hydrokoloidů vybrány roztoky močoviny, kyseliny citronové a chloridu draselného. Byly vyzkoušeny tři různé koncentrace od každé přidané látky: 10, 20 a 40 hm.% roztoky močoviny; 5, 10 a 15 hm.% roztoky kyseliny citronové; 1, 5 a 10 hm.% roztoky chloridu draselného. Místo KCl byl nejprve použit uhličitan draselný, který ovšem nebylo možno použít kvůli jeho bouřlivé reakci s kyselými skupinami lignitu.

Ze všech hydrokoloidů byly izolovány huminové kyseliny. Nejprve bylo na lignit působeno NaOH, vzniklý roztok byl okyselen HCl a vysrážené huminové kyseliny byly promývány v roztoku kyseliny chlorovodíkové a vodě. Po vysušení do konstantní teploty byly získány černé lesklé krystaly. Byla provedena i druhá extrakce z tuhého podílu po první izolaci, ale kvůli nízkým výtěžkům, časové náročnosti a spotřebě chemických látek, byla provedena pouze u lignitu. Nejnižší hmotnost kyselin byla získána extrakcí ze samotného lignitu. Nejvyšší výtěžek byl z hydrokoloidů s přidávkou močoviny a kyseliny citronové mletých 60 minut. Ve většině případů docházelo ke zvyšování hmotnosti izolovaných huminových kyselin spolu se zvyšující se koncentrací roztoku a prodlužujícím se časem mletí. Porovnáním těchto výsledků s obsahem popela v jednotlivých hydrokoloidech došlo ke zjištění, že zvýšená hmotnost huminových kyselin se projeví ve zvýšeném množství popela, které je zřejmě způsobeno nárůstem vázaných anorganických iontů.

Kvůli možnosti odpařování vody při přípravě byla u všech vzorků stanovena vlhkost, ze získaných hodnot vyplynulo, že rozdíl v obsahu vody mezi tekutým a pastovitým vzorkem je 0,8 %, což je hodnota, která nemůže být odpovědná za tuto změnu konzistence. Z reologického měření bylo zjištěno, že viskozita vzorků roste spolu s prodlužujícím se časem přípravy a zvyšující se koncentrací roztoku. Toto může způsobeno vytvořením síťové struktury. Tuto domněnku potvrdily transmitanční profily z přístroje LUMiSizer®, kterým byla stanovována stabilita jednotlivých hydrokoloidů, ta vykazovala shodný trend s viskozitou, také docházelo ke zvyšování stability spolu se zvyšujícím se časem přípravy a použitou koncentrací roztoku. Transmitanční profily měly průběh typický pro zónovou sedimentaci, která je charakteristická pro agregáty částic, pro částice s přitažlivými silami a částice tvořící síťovou strukturu. Měřením velikosti částic bylo zjištěno, že připravené hydrokoloidy jsou polydisperzním



systemem, a velikost částic se zmenšuje s prodlužujícím se časem mletí a zvyšující se koncentrací přidaného roztoku.

Tekuté hydrokoloidy by bylo možné v zemědělství nejspíše používat ve formě rozstříku a tuhé by byly na pole distribuovány rozmetáním. Před jejich použitím by bylo potřeba dodat další látky, které by zabraňovaly rychlému vysychání a také by bylo potřeba vyřešit problém s degradací, protože pokud nebyly vzorky uskladněny v chladničce, podléhaly rychlému plesnivění.

## 6 SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

HK	humínové kyseliny
ot·min <sup>-1</sup>	počet otáček přístroje za minut
Ca-lignit	lignit obohacený vápenatými kationty
$R_x$ °C	rozpuštěnost při teplotě x °C (g/100 g vody)
$\kappa$	vodivost ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )
$\eta$	zdánlivá viskozita (Pa·s)
$\dot{\gamma}$	smyková rychlost ( $\text{s}^{-1}$ )
$\sigma$	smykové napětí (Pa)
CEC	kationová výměnná kapacita
EDS	energiodisperzní analyzátor rentgenového záření
LH	lignitový hydrokoloid

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- 1 ROUBÍČEK, V., BUCHTELE, J.: *Chemie uhlí a jeho využití*. I. vyd. Ostrava : VŠB - Technická univerzita Ostrava, 1996. 216 s. ISBN 80-7078-406-7.
- 2 ROUBÍČEK, V., BUCHTELE, J.: *Uhlí: zdroje, procesy, užití*. I. vyd. Ostrava : Montanex, 2002. 173 s. ISBN 80-7225-063-9.
- 3 KOŘÍNKOVÁ, A.: *Problém zasolení půd a možnost jeho řešení pomocí lignitu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 62 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Miloslav Pekař, CSc.
- 4 PEKAŘ, M., KLUČÁKOVÁ, M.: Alternativní, neenergetické aplikace lignitu. *CHEMagazín*, 2003, roč. XIII, č. 1, s. 8-10
- 5 JOCHOVÁ, M., PUNČOCHÁŘ, M., HORÁČEK, J., ŠTAMBERG, K., VOPÁLKA, D.: Removal of heavy metals from water by lignite-based sorbents. *Fuel*. 2004, vol. 83, s. 1197–1203. Dostupný také z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- 6 LEWIS, J., RICHARD, SR.: *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*. 15<sup>th</sup> ed. John Wiley & Sons. 2007. Dostupný z www: [http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?\\_EXT\\_KNOVEL\\_DISPLAY\\_bookid=2822&VerticalID=0](http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=2822&VerticalID=0)
- 7 MIKULÁŠKOVÁ, B.; LAPČÍK, L.; MAŠEK, I.: Lignit – struktura, vlastnosti a použití. *Chemické listy*. 1997, roč. 91, č. 3, s. 160–168.
- 8 JIRÁSEK, J.; SIVEK, M.: *Ložiska nerostů: multimediální učební text*. Dostupný z www: <http://geologie.vsb.cz/loziska/loziska/energysur/lignit.html>, citováno 5. 3. 2011
- 9 SKYBOVÁ, M., TURČÁNIOVÁ, L., ČUVANOVÁ, S., ZUBRIK, A., HREDZÁK S., HUDYMÁČOVÁ, L.: Mechanochemical activation of humic acids in the brown coal. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007, n. 8, s. 434–435. Dostupný také z WWW: <www.elsevier.com/locate/jallcom>.
- 10 VESELÁ, L., KUBAL, M., KOZLER, J., INNEMANOVÁ, P.: Struktura a vlastnosti přírodních huminových látek typu oxihumolitu. *Chemické listy*, 2005, roč. 99, s. 711–717
- 11 Šarapatka, B.: *Pedologie*, Vydavatelství Univerzity Palackého, Olomouc, 1996
- 12 Návod k obsluze: Jednopolozicový planetový mlýnek „pulverisette 6“ FRITSCH, [www.fritsch.de](http://www.fritsch.de)
- 13 MACHÁČKOVÁ, M. *Příspěvek k rozvoji neenergetických aplikací lignitu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 75 s. Vedoucí bakalářské práce prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.

- 14 TURČÁNIOVÁ, L., KÁDÁROVÁ, J., IMRICH, P.: Reaktivty of mechanical activated coals for special utilization. *Journal of Materials Science*. 2004, roč. 39, n. 16–17, s. 5467–5470.
- 15 ZEDNÍČKOVÁ, P.: *Neenergetické využití lignitu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2006. 40 s. Vedoucí bakalářské práce: doc. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
- 16 BARNA, J.: Humic substanes-clay complexes in Hungarian coals. *Fuel*. 1983, vol. 82, n. 3, s. 380–388. Dostupný také z WWW: <[www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)>.
- 17 UHLÍŘ, Z., SOCHA, J.: *Agrochemie*. 2. opr. vyd. Pardubice: VŠCHT, 1992, 148 s. ISBN 80-851-1351-1.
- 18 VOSOLSOBĚ, J.: *Výroba průmyslových hnojiv*. 3. přepracované. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, n. p., 1980, 168 s.
- 19 JANDÁK, J.; PRAX, A.; POKORNÝ, E.: *Půdoznalství*. 1. vyd. Brno: Mendelova zemědělská a lesnická univerzita, 2001, 140 s. ISBN 80-715-7559-3.
- 20 FOGL, J.: *Analytické tabulky*. 7. vyd. Praha: VŠCHT, 2000, 156 s. ISBN 80-708-0371-1.
- 21 VALIGURA, D.: *Chemické tabulky*. 2. vyd. Bratislava: Slovenská technická univerzita, 1997, 425 s. ISBN 80-227-0960-3.
- 22 VOHLÍDAL, J.: *Chemické a analytické tabulky*. 1. vyd. Praha: Grada, 1999. ISBN 80-716-9855-5.
- 23 DRDÁK, M.: *Základy potravinářských technologií*. Bratislava: Malé centrum, 1996, 512 s. ISBN 80-967-0641-1.
- 24 KOZLER, Josef et al. *Způsob izolace vysoce čistých huminových kyselin z oxihumolitu* [patent]. 16. 04. 1997. patent, CZ 285 919 B6. Uděleno 30. 09. 1999. Dostupné z: <http://spisy.upv.cz/Patents/FullDocuments/285/285919.pdf>
- 25 KUNZOVÁ, E.: *Výživa rostlin a hnojení draslíkem*. Praha: Výzkumný ústav rostlinné výroby, 2010, 22 s. ISBN 978-80-7427-066-6.
- 26 WASSERBAUER, J.: Korelativní mikroskopie - první v ČR. In: [online]. [cit. 2013-02-02]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/korelativni-mikroskopie>
- 27 LERCHE, D.; SOBISCH, T.; KUECHLER, S.: Shelf life prediction of liquid food products based on multisample analytical centrifugation. [online]. Proceedings of 4th International Symposium on Food Rheology and Structure. 2006. s. 601-602. [cit. 2013-01-10]. Dostupné z: [http://www.lum-gmbh.com/Literature\\_Database.html](http://www.lum-gmbh.com/Literature_Database.html)
- 28 KUCHLER, S., SCHNEIDER, C., LERCHE, D., SOBISCH, T.: Process optimisation for making stable emulsions using accelerated dispersion analysis by multisample analytical centrifugation. In: *LabPlus international*. 2006, s. 14-17. Dostupné z: [http://www.labint-online.com/uploads/tx\\_ttproducts/datasheet/process-optimisation-for-making-stable-emulsions-using-accelerated-dispersion-analysis-by-multisample-analytical-centrifugation.pdf](http://www.labint-online.com/uploads/tx_ttproducts/datasheet/process-optimisation-for-making-stable-emulsions-using-accelerated-dispersion-analysis-by-multisample-analytical-centrifugation.pdf)

- 29 DOSKOČIL, L.; MACHÁČKOVÁ, M.; PEKAŘ, M. *Elementary characterizations of lignite- water suspension by means of analytical centrifuge*. Chemické listy. 2012. s. 534–534. ISSN: 0009- 2770.
- 30 HANYKÝŘ, V. *Technologie keramiky*. 1. vyd. Praha: Vega, 2000, 287 s. ISBN 80-900-8606-3.
- 31 SLIVKA, V. *Těžba a úprava silikátových surovin*. 1. vyd. Praha: Silikátový svaz, 2002, 443 s., [13] s. barev. příl. ISBN 80-903-1130-X.
- 32 ŠAUMAN, Z. *Maltoviny I*. 1. vyd. Brno: PC-DIR, 1993, 198 s. ISBN 80-214-0509-0.
- 33 BARTOVSKÁ, L. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. Vyd. 4. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2002, 192 s. ISBN 80-708-0475-0.
- 34 BARNES, H. *An introduction to rheology*. Amsterdam: Elsevier, 1998, 199 s. ISBN 04-448-7469-0.
- 35 MCMURRY, J. *Organická chemie*. Vyd. 1. VUTIUM: VŠCHT, 2007, 1176 s. ISBN 978-80-214-3291-8.
- 36 HOVORKA, F. *Technologie chemických látek*. vyd. 1. Praha: VŠCHT, 2005, 180 s. ISBN 80-708-0588-9. Dostupné z: [http://vydavatelstvi.vscht.cz/katalog/uid\\_isbn-80-7080-588-9/ anotace/](http://vydavatelstvi.vscht.cz/katalog/uid_isbn-80-7080-588-9/ anotace/)
- 37 LHOTKA, M. *Úvod do anorganické technologie*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2012, 189 s. ISBN 978-80-7080-841-2. Dostupné z: [http://vydavatelstvi.vscht.cz/katalog/uid\\_isbn-978-80-7080-841-2/ anotace/](http://vydavatelstvi.vscht.cz/katalog/uid_isbn-978-80-7080-841-2/ anotace/)
- 38 BARTOVSKÁ, L, ŠIŠKOVÁ, M. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. Vyd. 6., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2010, 262 s. ISBN 978-80-7080-745-3. Dostupné z: [http://vydavatelstvi.vscht.cz/katalog/uid\\_isbn-978-80-7080-841-2/ anotace/](http://vydavatelstvi.vscht.cz/katalog/uid_isbn-978-80-7080-841-2/ anotace/)

## 8 SEZNAM PŘÍLOH

1. publikace: PEKAŘ, M., MACHÁČKOVÁ, M. Hydrocolloids Prepared from Humic-Rich Lignite. In: XU, J., WU, J., HE, Y., eds. *Functions of Natural Organic Matter in Changing Environment*. Springer: Berlin, 2012, p. 88-90, ISBN 978-94-007-5633-5.
2. publikace: DOSKOČIL, L.; MACHÁČKOVÁ, M.; PEKAŘ, M. *Elementary characterizations of lignite- water suspension by means of analytical centrifuge*. Chemické listy. 2012. s. 534-534. ISSN: 0009- 2770.
3. poster: Elementary characterization of lignite-water suspension by means of analytical centrifuge (poster patří k 2. publikaci)

## Hydrocolloids Prepared from Humic-Rich Lignite

Miloslav Pekař\*, Mirka Macháčková

Materials Research Centre CZ.1.05/2.1.00/01.0012, Brno University of Technology, Faculty of Chemistry,  
Purkynova 118, 612 00, Brno, Czech Republic.

\*Tel. No. +420 541 149 330; Fax No. +420 541 149 398; E-mail: pekar@fch.vutbr.cz

**Abstract:** First experimental results on transforming natural lignite into flowing or paste hydrocolloids are reported. Hydrocolloid forms should improve some of the lignite non-fuel applications, e.g. as a soil conditioner. These forms release part of lignite organic matter into the aqueous phase in which it is readily available for action in the field where hydrocolloids are applied and also prevent unpleasant handling with lignite. Hydrocolloids with high lignite loading (33 to 50% by weight) can be prepared by intensive dispergation or wet milling. During preparation, part of the humic substances are peptized into aqueous phase. Sedimentation stability of hydrocolloids is acceptable.

**Keywords:** Dispersions, Hydrocolloids, Humic substances, Lignite

### Introduction

Lignite is a young coal with a high content of organic matter, especially humic acids. It could not be therefore viewed as a fuel but rather as a valuable natural product and chemical raw material (Klučáková *et al.*, 2009; Pekař *et al.*, 2006; 2007). Lignite can be used also in its natural state which represents the most cost-effective way, e.g. as a sorbent, *in-situ* remediation agent or soil conditioner. Direct application of lignite in its natural state is not “user-friendly” and rests on physical decomposition of solid lignite particles. An interesting alternative application form of natural lignite in agriculture and perhaps also *in-situ* soil remediation is in the form of liquid or soft solid hydrocolloid. Hydrocolloid forms prevent troublesome raising dust and enables release of part of the humic (organic, in general) fraction from the solid material into the aqueous phase in which it is ready to work into the field. Lignite hydrocolloids can be prepared by very simple mechanical dispergation procedures in water during which part of the solid matrix is peptized into the aqueous phase which then serves as disperse medium for the remaining fine solid particles. Despite this simplicity only very few

references investigating lignite mechanical dispergation and peptization can be found in the literature. Barna (1983) and Olson *et al.* (1988) are probably the only sources on this topic. Skýbová *et al.* (2007) published work on similar problems – mechanochemical activation of humic acids from brown coals.

### Materials and Methods

Lignite mined in South Moravia (Czech Republic; for detailed characterization see Klučáková *et al.*, 2009; Pekař *et al.*, 2007; Sýkorová and Michna, 2001; Jelínek *et al.*, 2011) was used in its natural state after milling to particles smaller than 0.2 mm and after the removal of water (105 °C) to the equilibrium value in an ambient laboratory atmosphere, i.e. to about 7%.

Dispergation was performed either in planetary mill (Pulverisette 6, Fritsch) using hardened Cr-steel bowl and spheres or in a high speed disperser of rotor and stator type (Silent Crusher M, Heidolph, disperser No. 18 F/M).

Particle sizes were measured by laser light diffraction equipment LA 950 (Horiba).



The liquid phase of hydrocolloids was separated by centrifugation and its UV-VIS spectrum was measured; in the case of paste hydrocolloids the liquid phase should be diluted with water (1:1) before the measurement. UV-VIS spectra were measured in 1 cm quartz cuvettes on a UV-3900H spectrometer (Hitachi). Lignite leaching was realized by placing 10 g of lignite and 20 mL of distilled water into a plastic bottle which was then shaken for 24 h at laboratory temperature. Then the suspension was centrifuged, the supernatant filtered and its UV-VIS spectrum was measured.

Sedimentation experiments were realized in 50 mL glass cylinders covered with parafilm to prevent evaporation.

### Results and Discussion

First, the procedure of preparation of lignite hydrocolloids was optimized for two basic types of final products – liquid-like (freely flowing) suspension with as high amount of lignite as possible and a soft, easily processable paste product. In both cases the highest acceptable ratio of lignite: water for the accessible dispersing equipment was sought. Several procedures were tested which differed in the ratio of lignite: water and in the way lignite was added to water – the whole amount at a time, a similar procedure but with lignite pre-wetting before the dispersion started, or progressive addition of small lignite doses into the equipment. The best method to prepare liquid hydrocolloid was found to be in a planetary mill using a lignite:water ratio 1:2 whereas the paste product was best prepared in a high-speed disperser with a ratio equal to 1:1.

Mill procedure: lignite with particles smaller than 1 mm (50 g) is placed into the mill bowl with 50 smaller spheres (1 cm) and 15 bigger spheres (2 cm) and milled for 10 min. To the pre-milled lignite 100 ml of water is added and after several minutes of pre-wetting it was milled with 50 smaller spheres for 10 min.

Disperser procedure: 15 g of lignite is added to 15 ml of water in a plastic centrifuge tube (50 mL). The tube is shaken to wet and pre-disperse the lignite. Then the suspension is dispersed for 5 min at 12,000 rev/min.

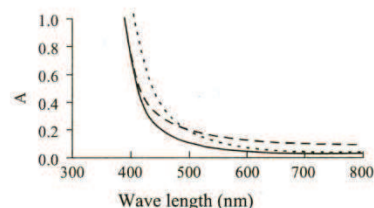
Particle size distribution in paste hydrocolloid showed trimodal character (with the main peak about 200  $\mu\text{m}$ ) while that in liquid hydrocolloid was bimodal

(main peak at 10  $\mu\text{m}$ ). Average and median size values are given in Table 1.

**Table 1** Particle sizes of lignite hydrocolloids

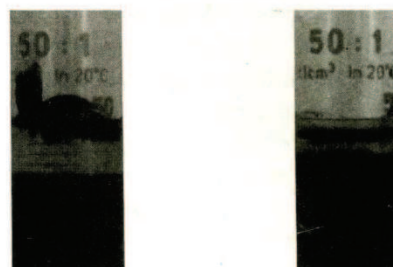
Hydrocolloid	Median ( $\mu\text{m}$ )	Average ( $\mu\text{m}$ )
Liquid	69	103
Paste	171	191

UV-VIS spectra of liquid dispersion medium of both hydrocolloids resemble those obtained by leaching lignite in water as well as those typical for humic substances – a featureless curve continuously decreasing with increasing wavelength (cf. Fig. 1). Fig. 1 gives also rough information on what was one of the purposes of mechanical dispersion – release of humic components into the aqueous phase. Absorbance of lignite leachate is the lowest one, especially in the visible region; on the contrary, the highest absorbance is observed for the aqueous phase of paste hydrocolloid, especially at lower wavelengths (remember that this phase was diluted before measurement of the spectra).



**Fig. 1** UV-VIS spectra of lignite leachate (dotted) and aqueous phase of liquid (dashed) and paste (full) lignite hydrocolloid

Stability of prepared hydrocolloids was not bad – after two weeks of standing at laboratory conditions the volume cleared by sedimentation was about 10% for the liquid and about 5% for the paste hydrocolloid (Fig. 2).



**Fig. 2** Sedimentation of liquid (left) and paste (right) lignite hydrocolloid after two weeks at laboratory temperature

### Conclusions

Lignite hydrocolloids with high solid phase loading and sufficient stability can be prepared by mechanical dispersing. Consistency and flowability can be controlled by the ratio of lignite:water and a dispersing procedure. Mechanical force releases part of lignite organic matter into the aqueous phase. Further research should focus, among other, on detailed chemical characterization of this phase and on dispersion in the presence of humic-leaching, structure-opening, or complexation agents like carbonates, organic acids (propionic, citric etc.), urea, EDTA and others.

### Acknowledgements

The work has been supported by the project "Centre for Materials Research at FCH BUT" No. CZ.1.05/2.1.00/01.0012 from ERDF.

### References

- Barna J. 1983. Humic substances-clay complexes in Hungarian coals. *Fuel* 62, 380-388
- Jelínek J., Staněk F., Vizi L., Honěk J. 2011. Evolution of lignite seams within the South Moravian Lignite Coalfield based on certain qualitative data. *Int.J. Coal Geol.*, 87, 237-252
- Klučáková M., Doskočil L., Bušinová P., Pekař M. 2009. Natural Lignite in Environmental and Agricultural Applications. In *International Conference on Coal Science & Technology (ICCS & T)*, Conference Proceedings CD, P.12, 1-13
- Olson E.S., Diehl J.W., Froehlich M.L. 1988. Hydrosols from low-rank coals. *Fuel* 67, 1053-1061
- Pekař M., Klučáková M., Omelka L., Zedníčková P. 2006. Cost-Effective Non-Fuel Applications of Lignite. In *Humic Substances – Linking Structure to Functions*, Proceedings of the 13th Meeting of the International Humic Substances Society. F.H. Frimmel, G. Abbt-Braun, (eds.). Schriftenreihe Bereich Wasserchemie Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, vol. 45-II, 1029-1032
- Pekař M., Sýkorová I., Koutník I. 2007. Non-fuel uses of lignite in its natural state. In *Twenty-Fourth Annual International Pittsburgh Coal Conference*, CD-ROM Proceedings. PCC: Pittsburgh, 3-4
- Sýkorová I., Michna O. 2001. Composition and Properties of Czech Brown Coals. *Zesz. Nauk. Politech. Slask. Górnictwo* 249, 177-185
- Skýbová M., Turčániová L., Čuvanová S., Zubřík A., Hrdzák S., Hudymáčová L. 2007. Mechanochemical activation of humic acids in the brown coal. *J. Alloys Comp.* 434-435, 842-845

2. publikace

Chem. Listy 106, 534-535 (2012)

4P-01

ELEMENTARY CHARACTERIZATIONS OF LIGNITEWATER SUSPENSION  
BY MEANS OF ANALYTICAL CENTRIFUGE

LEOŠ DOSKOČIL, MIRKA MACHÁČKOVÁ a MILOSLAV PEKAŘ

Faculty of Chemistry, Brno University of Technology,

Purkyňova 118, 612 00 Brno


xcdoskocil@fch.vutbr.cz

Lignite is low-rank coal which is mainly used as fuel for powerplant but its disadvantages are low caloric value and high water contents. In this regard, the lignite burning represents wastage of a valuable raw material and solutions may be non-energy or non-fuel applications of the low-rank coal. Agricultural application for production of coal-based fertilizers, soil conditioners and humic acids may be by one of the ways. To this end, the lignite suspension is used in our preliminary study. The suspension is prepared from the milled South Moravian lignite in the present of water (a ratio 1:2) at different times by a planetary mill.

For characterization of suspension, analytical centrifuge (LUMiSizer) was chosen. It is fast and a relatively simple tool for the determination of the suspension behaviour, the stability study, the particle size distribution or the particle size analysis (no material properties necessary). Suspension properties are changed owing to milling time. The higher milling time, the higher stability of dispersion. The evolution of the transmission profiles is characterized by a zone sedimentation (the particles sediment as a collective). This is typical for dispersions with particle aggregates and attractive particle interactions, building a network structure. A gradual clarification of fine fraction is observed, which is not part of the network structure. From the rheological behaviour, shear thickening and breakdown of network structure can be predicted based on the dependence of sedimentation velocity on relative centrifugal force. Further, the sedimentation behaviours were investigated as a function of solids concentration and the particle size analysis was carried out.

The Centre for Materials at FC BUT is supported by the project No. CZ.1.05/2.1.00/01.0012 from ERDFT.





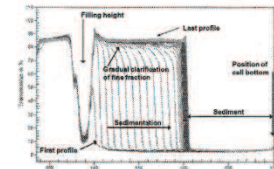
**MATERIALS RESEARCH CENTRE**  
Brno University of Technology

**Elementary characterizations of lignite-water suspension by means of analytical centrifuge**

**Leoš Doskočil, Mirka Macháčková, Miloslav Peřař**  
Brno University of Technology, Faculty of Chemistry, Purkyňova 118, 612 00 Brno,  
xcdoskoci@fch.vutbr.cz

MATERIALS RESEARCH EU

### Fingerprinting of the lignite-water suspension



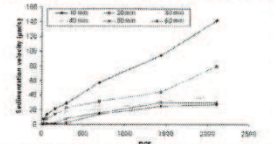
Lignite-water suspension (milling time 10 min). Evolution of the transmission profiles with time at 697xg, 25 °C.

The suspensions are prepared from the milled South Moravian lignite in the present of water (a ratio 1:1) at different times by a planetary mill. For characterization of suspensions, the analytical centrifuge (LUMiSizer) was chosen.

The evolution of the transmission profiles for lignite-water suspensions is characterized by a sharp sedimentation front (the particles sediment as a collective). The distance between two consecutive profiles is decreasing, the resistance against compaction is continuously increasing. This is typical for dispersions with particle aggregates and attractive particle-particle interactions, building a network structure. Consequently, a zone sedimentation takes place. A gradual clarification of fines is observed, which are not part of the network structure.

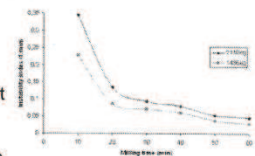
### Stability and rheology

Properties of individual lignite-water suspensions are changed due to a milling time. Instability index indicates that suspension with milling time 10 min is markedly instable. Instability index of the other suspensions slowly falls. This is consistent with values of suspension velocity and with particle size distributions.



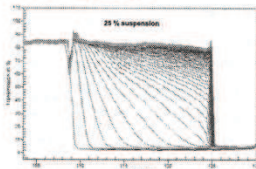
Sedimentation velocity of different lignite-water suspensions in dependence on RCF (relative centrifugal forces).

The dependence of the suspension velocity on the relative centrifugal force indicates shear thickening (suspension 10 min) and breakdown of the network structure (the others). Besides rheological behaviours these studies reveal additional information regarding the sedimentation velocity at gravity (1xg) or shelf life of the suspension. Shelf life at gravity might only be calculated for the suspension with milling time 10 min based on the non-linear regression of the velocity versus RCF dependency and one equals to 0.91 µm/s.

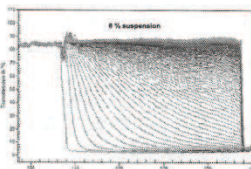


Instability index of lignite-water suspensions for two different centrifugal rate at 25 °C.

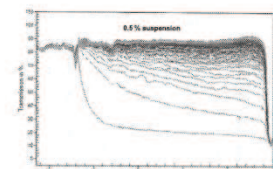
### Effect of dilution



25 % suspension (milling time 10 min). Evolution of the transmission profiles with time at 697xg, 25 °C.

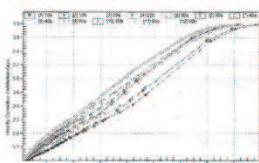


6 % suspension (milling time 10 min). Evolution of the transmission profiles with time at 697xg, 25 °C.



0.5 % suspension (milling time 10 min). Evolution of the transmission profiles with time at 697xg, 25 °C.

### Particle size analysis



Cumulative velocity distributions for 0.4 % suspensions at 4000 rpm, 25 °C.

Velocity distributions (without the requirement of any material data) exhibit polydispersity of the particles and the longer milling time the smaller particles. This is confirmed by intensity distributions because the size particles decrease with increase in the milling time the range from 1.7 µm to 1.4 µm (as  $X_{50}$ ).

### Conclusion

Lignite-water suspensions are polydisperse systems and zone sedimentations occur. The longer milling time the smaller particles and the higher stability. The suspension with the milling time 10 min is the least stable, it exhibits the shear thickening and it forms rather aggregates. The other suspensions are likely to form the network structure and they exhibit the breakdown of the network structure. LUMiSizer is proving a useful tool for studying lignite-water suspension and development of a new form of soil conditioner.

Acknowledgement – The Centre for Materials Research at FC BUT is supported by the project No. CZ.1.05/2.1.00/01.0012 from ERDF.