

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta životního prostředí

Katedra geoenvironmentálních věd



**VYUŽITÍ BIOCHARU
MODIFIKOVANÉHO ŽELEZEM
PRO ZÁCHYT ARSENU A
ANTIMONU
Z KONTAMINOVANÝCH VOD**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Diplomant: Bc. Tereza Dudková

Vedoucí práce: doc. Mgr. Martina Vítková, Ph.D.

Konzultant: Ing. Barbora Hudcová, Ph.D.

2020

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Bc. Tereza Dudková

Environmentální vědy
Aplikovaná ekologie

Název práce

Využití biocharu modifikovaného železem pro záchyt arsenu a antimonu z kontaminovaných vod

Název anglicky

The use of biochar modified with iron for sorption of arsenic and antimony from contaminated waters

Cíle práce

Hlavním cílem diplomové práce je prostřednictvím laboratorních experimentů posoudit účinnost sorpce a chemické stabilizace vybraných kontaminantů pomocí modifikovaného biocharu.

Metodika

1. Na základě doporučené a další vyhledané literatury bude vypracována rešerše zahrnující mechanismy záchytu kontaminantů, popis materiálů využívaných pro dekontaminaci vod a vybrané instrumentální metody studia pevných látek.
2. V metodické části diplomantka popíše konkrétní testované typy sorbentů, experimentální uspořádání jednotlivých typů experimentů včetně odběru vzorků, laboratorní pomůcky a také metody zpracování a analýzy vzorků.
3. Praktická část bude zahrnovat (i) kinetické a adsorpční experimenty s laboratorními roztoky As, respektive Sb, (ii) sorpční experimenty s důlními vodami kontaminovanými As, Sb a dalšími prvky a (iii) využití vybraných instrumentálních metod analýzy pevné fáze. Laboratorní experimenty, přípravu vzorků a zpracování analytických dat bude studentka provádět samostatně pod dohledem vedoucí DP a její konzultantky. Výsledky budou prezentovány v písemné a grafické podobě.
4. Diskuze bude vypracována na základě hlavních experimentálních výsledků, logicky členěna a výsledky budou diskutovány s relevantními zdroji literatury.
5. Závěr bude stručný, jasný a srozumitelný a bude odrážet záměr a cíle DP.

Doporučený rozsah práce

60 stran (jinak dle potřeby)

Klíčová slova

biouhel; nanoželezo; oxidy železa; kontaminanty; důlní vody

Doporučené zdroje informací

- Černík M., 2010: Chemicky podporované in situ sanační technologie. Vydavatelství VŠCHT, Praha, 348 s.
- O'Carroll D.M., Boparai H., Sleep B., Krol M., 2013. Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. *Adv. Wat. Res.* 51, 104-122.
- Peng X., Liu X., Zhou Y., Peng B., Tang L., Luo L., Yao B., Deng Y., Tang J., Zeng G., 2017. New insights into the activity of a biochar supported nanoscale zerovalent iron composite and nanoscale zero valent iron under anaerobic or aerobic conditions. *RSC Adv.* 7, 8755-8761.
- Sekula P., Hiller E., Šottník P., Jurkovič L., Klimko T., Vozár J., 2018. Removal of antimony and arsenic from circum-neutral mine drainage in Poproč, Slovakia: A field treatment system using low-cost iron-based material. *Environ. Earth. Sci.* 77, 518.
- Sharma V.K., Sohn M., 2009. Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation. *Environ. Int.* 35, 743–759.
- Wang S., Gao B., Zimmerman A.R., Li Y., Ma L., Harris W.G., Migliaccio K.W., 2015. Adsorptive removal of arsenate from aqueous solutions by biochar supported zero-valent iron nanocomposite: Batch and continuous flow tests. *Bioresour. Technol.* 175, 391-395.
-

Předběžný termín obhajoby

2019/20 LS – FŽP

Vedoucí práce

doc. Mgr. Martina Vítková, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra geoenvironmentálních věd

Konzultant

Ing. Barbora Hudcová, Ph.D.

Elektronicky schváleno dne 9. 3. 2020

prof. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 10. 3. 2020

prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.

Děkan

V Praze dne 10. 03. 2020

PROHLÁŠENÍ

Student na tomto místě prohlašuje, že se jedná pouze o jeho dílo níže uvedenou formulací:

Prohlašuji, že jsem diplomovou prací na téma: Využití biocharu modifikovaného železem pro záchyt arsenu a antimonu z kontaminovaných vod vypracovala samostatně a citovala jsem všechny informační zdroje, které jsem v práci použila a které jsem rovněž uvedla na konci práce v seznamu použitých informačních zdrojů.

Jsem si vědoma, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů, ve znění pozdějších předpisů, především ustanovení § 35 odst. 3 tohoto zákona, tj. o užití tohoto díla.

Jsem si vědoma, že odevzdáním diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů, ve znění pozdějších předpisů, a to i bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Svým podpisem rovněž prohlašuji, že elektronická verze práce je totožná s verzí tištěnou a že s údaji uvedenými v práci bylo nakládáno v souvislosti s GDPR.

V Praze dne 30.6.2020

Podpis autora

.....

PODĚKOVÁNÍ

Mé poděkování patří především doc. Mgr. Martině Vítkové, Ph.D. za její ochotu a vedení. Velmi si vážím její trpělivosti, schopnosti motivace a podporu při zpracovávání této práce. Děkuji také Ing. Barboře Hudcové, Ph.D. za její pomoc při zpracovávání dat a vedení experimentů.

Dále děkuji Ing. Adéle Šípkové, Ph.D. a Ing. Andree Žitkové z KGEV za analýzy ICP-OES a ICP-MS, Ing. Marii Králové z KGEV za analýzy TOC, Lence Jílkové z Přírodovědecké fakulty UK za analýzu HPLC, Mgr. Noemi Mészárosové z Geologického ústavu AV ČR, v. v. i za analýzy SEM/EDS, Mgr. Kristýně Pospíškové, Ph.D. z Regionálního centra pokročilých technologií a materiálů při Palackého univerzitě v Olomouci za poskytnutí biocharu a kompozitních materiálů pro testování a RNDr. Ľubomíru Jurkovičovi, PhD. z Univerzity Komenského v Bratislavě za vytipování znečištěných lokalit a pomoc při práci v terénu.

Největší díky patří mé rodině za umožnění studia a podporu, kterou mi během něj věnovali. Dále také mému příteli za psychickou podporu a oporu.

Praktická část práce byla financována za podpory Grantové agentury České republiky (projekt GAČR 18-24782Y) a Interní grantové agentury Fakulty životního prostředí ČZU v Praze (projekt IGA 20184227).

Abstrakt

Znečištění vod arsenem (As) a antimonem (Sb) je globální problém, který představuje významné riziko pro životní prostředí a zejména zdraví člověka. Jedním z možných řešení je využití účinných sorbentů pro záchyt těchto prvků v prostředí. Z tohoto důvodu jsou produkovány a intenzivně testovány nové, přírodě blízké materiály pro účely odstranění sledovaných kontaminantů z vod.

Cílem této diplomové práce bylo porovnat vybrané sorpční materiály, konkrétně nanoželezo (nZVI), biochar (BC) a zejména jeho modifikace (nZVI/BC, Fe/FeS/BC), a to z hlediska jejich schopnosti adsorpce či dalších forem záchytu kontaminantů. Provedeny byly kinetické a rovnovážné experimenty s laboratorními roztoky za použití různých koncentrací As a/nebo Sb a různých podmínek pH (přirozené pH, 6, 7). Účinnost materiálů byla testována také na důlních vodách z lokality Poproč na východním Slovensku. Výtoky důlních vod na této lokalitě svým obsahem As a Sb znehodnocují kvalitu vody a života v ní. Sledovány byly jak změny v chemickém složení roztoků, tak změny pevné fáze materiálů po interakci s kontaminovanými roztoky, respektive důlními vodami.

Na základě výsledků z kinetických a rovnovážných experimentů byl jako nejvíce efektivní materiál určen biochar modifikovaný železem a sulfidy železa (tj. Fe-FeS/BC) při pH 6. Přestože rychlost adsorpce byla poměrně nízká, tento materiál byl schopen naadsorbovat vyšší množství kontaminantů v porovnání s ostatními materiály. Na základě výsledků z experimentů s důlními vodami nebylo možné určit, který z materiálů je nejefektivnější. Výsledky ukázaly, že záchyt As/Sb ovlivňuje celá řada faktorů včetně pH roztoku, počátečních koncentrací sledovaných prvků a délky interakce materiálu s kontaminovanou vodou. Zároveň bylo zjištěno, že velmi záleží na vývoji koncentrací hlavních prvků (např. Fe), které jsou schopny vytvářet sloučeniny s As/Sb a ovlivňovat tak účinnost jejich záchytu spolu s testovanými sorbenty, ale i bez použití sorbentů. Závěrem lze říci, že prakticky nevhodným materiálem pro sorpci As/Sb je čistý BC, zatímco účinnost materiálů obsahujících Fe byla pro záchyt As či Sb poměrně vyrovnaná. Jako nejperspektivnější pro další aplikaci se jeví Fe/FeS/BC.

Klíčová slova: biouhel, nanoželezo, oxidy železa, kontaminanty, důlní vody

Abstract

Water pollution by arsenic (As) and antimony (Sb) is a global issue that poses a significant risk to the environment and especially human health. One of the possible solutions is the use of effective sorbents for capturing these elements in the environment. For this reason, new, environment-friendly materials are produced and intensively tested for the removal of target contaminants from water.

The aim of this thesis was to compare the selected sorption materials, namely nanoscale zero-valent iron (nZVI), biochar (BC) and especially its modifications (nZVI/BC, Fe/FeS/BC), in terms of their adsorption ability or other forms of contaminant retention. Kinetic and equilibrium experiments with laboratory solutions were performed using different concentrations of As and/or Sb and different pH conditions (natural pH, 6, 7). The effectiveness of the materials was also tested in mine waters from the Poproč area in eastern Slovakia. Mine water effluents in this locality degrade the water quality and life in it due to the content of As and Sb. Both changes in the chemical composition of solutions and changes in the solid phase of the materials after their interaction with contaminated solutions and mine waters were investigated.

Based on the results of kinetic and equilibrium experiments, biochar modified with iron and iron sulfides (i.e., Fe/FeS/BC) at pH 6 was identified as the most effective material. Although the adsorption rate was relatively low, this material was able to adsorb higher amounts of contaminants compared with other materials. Regarding the results of experiments with mine waters, it was not possible to determine which of the materials is the most effective. The results showed that the capture of As/Sb is influenced by a number of factors, including the pH of the solution, the initial concentrations of the selected elements and the duration of the material interaction with contaminated water. At the same time, it was found that the development of concentrations of the main elements (e.g., Fe), which are able to form compounds with As/Sb and thus to affect the retention efficiency together with or even without the tested sorbents, is very important. We can conclude that pure BC is the practically unsuitable material for As/Sb sorption, while the efficiency of Fe-containing sorbent materials was relatively equal for As or Sb retention. The Fe/FeS/BC appears to be the most promising material for further application.

Key words: biochar, nanoscale zero-valent iron, iron oxides, contaminants, mine water

Obsah

1.	Úvod	11
2.	Cíle práce	12
3.	Arsen	13
3.1	Formy a sloučeniny arsenu	14
3.2	Toxicita	14
3.2.1	Vodní prostředí	14
3.2.2	Člověk	15
4.	Antimon	17
4.1	Formy a sloučeniny antimonu	18
4.2	Toxicita	19
4.2.1	Vodní prostředí	19
4.2.2	Člověk	19
5.	Znečištění prostředí As a Sb – příklad ze Slovenska	20
6.	Mechanismy odstranění kontaminantu	22
6.1	Sorpce	22
6.1.1	Absorpce	22
6.1.2	Adsorpce	22
6.1.3	Adsorpční izotermy	24
6.1.4	Kinetika adsorpce	24
6.2	Iontová výměna	25
6.3	Chemické srážení – koagulace a flokulace	26
6.4	Membránová filtrace	27
7.	Materiály využívané pro remediaci prostředí	28
7.1	Biochar (BC)	28
7.1.1	Příklady sorpční účinnosti biocharu	28

7.2	Nanoželezo (nZVI)	29
7.2.1	Příklady sorpční účinnosti nanoželeza	31
7.3	Kompozit (nZVI/BC)	32
7.3.1	Příklady sorpční účinnosti kompozitu nZVI/BC	33
7.4	Biochar modifikovaný sulfidy železa (Fe/FeS/BC)	34
7.4.1	Příklady sorpční účinnosti Fe/FeS/BC	34
8.	Vybrané metody studia pevných látek – sorbentů	35
8.1	Skenovací elektronová mikroskopie	35
8.2	Transmisní elektronová mikroskopie	37
8.3	Rentgenová difrakce	38
9.	Metodika	39
9.1	Chemikálie a laboratorní vybavení	39
9.2	Použité sorbenty	40
9.3	Kinetické experimenty	41
9.4	Rovnovážné experimenty	42
9.5	Testování sorbentů v reálných kontaminovaných vodách	44
9.5.1	Terénní odběry	44
9.5.2	Laboratorní testování	45
10.	Výsledky	46
10.1	Studované materiály	46
10.2	Kinetické experimenty	50
10.2.1	Analýza kapalné fáze	50
10.2.2	Analýza pevné fáze	54
10.3	Rovnovážné experimenty	59
10.3.1	Analýza kapalné fáze	59
10.3.2	Analýza pevné fáze	61

10.4	Experiment s důlními vodami	66
10.4.1	Záchyt As z důlních vod	68
10.4.2	Záchyt Sb z důlních vod	69
10.4.3	Vývoj koncentrací Fe	70
10.4.4	Vývoj koncentrací Mn	71
10.4.5	Vývoj koncentrací Al	71
10.4.6	Vývoj koncentrací SO_4^{2-}	72
10.4.7	Vývoj koncentrací DOC a DIC	73
10.4.8	Analýza pevné fáze	74
11.	Diskuze	80
11.1	Adsorpční experimenty s využitím syntetických roztoků	80
11.2	Účinnost sorbentů při záchytu kontaminace z důlních vod	81
11.3	Perspektivy studovaných sorpčních materiálů	83
12.	Závěr	86
13.	Přehled literatury a použitých zdrojů	87
13.1	Literatura	87
13.2	Legislativní zdroje	101
13.3	Internetové zdroje	102

1. Úvod

Arsen (As) a antimon (Sb) jsou metaloidy, které se v životním prostředí vyskytují přirozeně (zvětráváním hornin a smyvem půd deštěm) i vlivem antropogenní činnosti (Ďuda et al., 1990; Léonard et Gerber, 1996; Filella et al., 2007; Erraguntla et Grant, 2012; Alexander et Gullede, 2016). Vysoké koncentrace těchto prvků ve vodách jsou globálním problémem, který ohrožuje miliony lidí (Ng et al., 2003). Oba prvky jsou toxické a karcinogenní, a to již při nízkých koncentracích a jejich odstranění z vody tak má zásadní význam (ATSDR, 2007; Pomykačová et al., 2010; Sundar et Chakravarty, 2010; Vojteková et al., 2014). Do organismu se tyto prvky dostávají především požitím právě těchto kontaminovaných vod. Problém As a Sb v prostředí spočívá zejména v jejich bioakumulaci a přenosu mezi organismy v potravinovém řetězci (Rahman et al., 2012; Dovick et al., 2016; Obiakor et al., 2017). Příkladem významného znečištění vod As a Sb jsou výtoky důlních vod na Slovensku (Jurkovič et al., 2010; Klimko et al., 2014; Sekula et al., 2018), a proto byla jedna z postižených oblastí vybrána pro laboratorní testování v rámci této diplomové práce.

V teoretické části se diplomová práce zabývá rešeršním zpracováním problematiky kontaminace As a Sb ve vodách, jejich základními chemickými a fyzikálními vlastnostmi, a negativními vlastnostmi působícími na životní prostředí a lidské zdraví. Dále jsou popsány mechanismy a materiály používané k odstraňování kontaminantů z vod. Teoretická část práce se zabývá také popisem vybraných metod dále použitých v experimentální části ke studiu pevných látek – sorbentů.

Stěžejní součástí diplomové práce tvoří praktická část, v rámci které byly testovány vybrané sorpční materiály a jejich schopnost zachytávat/odstraňovat As a Sb, a to jak z laboratorně připravených roztoků, tak z reálných znečištěných vod odebraných v oblasti postižené dřívější těžbou a zpracováním rud. Hlavní motivací práce bylo důkladně otestovat nové sorbenty, jejich sorpční schopnosti a stabilitu v různých laboratorních podmínkách a posoudit tak jejich potenciál pro reálné využití pro čištění kontaminovaných vod.

2. Cíle práce

Cílem této diplomové práce je prostřednictvím laboratorních experimentů posoudit účinnost sorpce a chemické stabilizace vybraných kontaminantů pomocí modifikovaného biocharu a dalších srovnávacích materiálů.

3. Arsen

Arsen (As) je přirozeně se vyskytující, toxický, perzistentní metaloid (Council, 1999; ATSDR, 2007; Sharma et Sohn, 2009), který je přítomen ve vodách, půdě, vzduchu i biotě (Alexander et Gullede, 2016), a jeho průměrná koncentrace v zemské kůře se udává okolo 1,5–6 mg/kg (Greenwood et Earnshaw, 1993; Bissen et Frimmel, 2003). Jedná se o neesenciální prvek. Původcem výskytu jsou jak přírodní, tak antropogenní zdroje (Han et al., 2003). Jeho nejčastější výskyt v přírodě je v minerálech, jako jsou arsenopyrit (FeAsS), realgar (As₄S₄), auripigment (As₂S₃), arsenolit (As₂O₃) a oxid arsenitý (As₄O₆) (Ďuda et al., 1990; Pitter, 1990; Greenwood et Earnshaw, 1993; Bissen et Frimmel, 2003; ATSDR, 2007).

Arsen se v průmyslovém měřítku získává tavením při teplotách 650–700 °C bez přístupu kyslíku (Greenwood et Earnshaw, 1993):



Arsen a jeho sloučeniny se vyrábějí a používají komerčně již po celá staletí (IARC, 2012). Mezi antropogenní zdroje tohoto prvku v prostředí (v historii i v současné době) patří výroba léčiv a jedů, výroba prostředků na ochranu dřeva, výroba a použití zemědělských chemikálií, těžba a zpracování kovů (mědi (Cu), olova (Pb) či zlata (Au), sklářský průmysl, a spalování fosilních paliv (Ďuda et al., 1990; Greenwood et Earnshaw, 1993; Smith et al., 1998; Erraguntla et Grant, 2012; IARC, 2012). Jeho využívání bylo významně sníženo, přesto se vyskytují místa, která jsou tímto prvkem kontaminována ve větší míře jako například zemědělské plochy, kde se využívá chemikálií (Hughes et al., 2011). Přirozeným zdrojem v přírodě je pak zvětrávání hornin, vulkanická činnost či požáry (Pomykačová et al., 2010; Erraguntla et Grant, 2012). (Smith, Naidu, & Alston, 1998)

3.1 Formy a sloučeniny arsenu

Arsen se vyskytuje ve formě anorganické, často v kombinaci s dalšími prvky jako kyslík (O), chlor (Cl) nebo síra (S), zatímco v kombinaci s uhlíkem (C) a vodíkem (H) je označován jako organický (ATSDR, 2007). Jedna z nejběžnějších sloučenin As je kyselina arseničná (H_3AsO_3), arsenovodík (AsH_3) jenž je považován za nejtoxičtější sloučeninu (Bissen et Frimmel, 2003) a mnoho dalších.

Konkrétní formy As (tzv. specie) se liší podle jeho valenčního stavu (-III, 0, III, V), respektive: -III (arsenid), 0 (elementární As), +III (arsenitý iont) a +V (arseničný iont) (ATSDR, 2007; Oremland et al., 2009, Alexander et Gullede, 2016). Různé formy představují různý stupeň rizika pro dané prostředí. Arsenitany (As(III) či As^{3+}) jsou výrazně mobilnější a představují významně vyšší nebezpečí pro vodní prostředí než arseničnany (As(V) či As^{5+}) (Oremland et al., 2009).

3.2 Toxicita

3.2.1 Vodní prostředí

Problematika vysoké koncentrace As v pitné vodě je globální záležitostí, nejvíce je však zasažena Čína, Amerika, Vietnam, Bangladéš, Indie, Japonsko či Austrálie (IARC, 2012) viz Tab. 1. Tyto hodnoty vysoce přesahují stanovený limit pro obsah As v pitné vodě, který je stanoven na $10 \mu\text{g/l}$, a pro vodu nevyužívanou jako pitnou pak $20 \mu\text{g/l}$ (ATSDR, 2007).

Tab. 1 Kontaminace podzemních vod As (převzato a upraveno dle Ng et al., 2003)

Země, oblast	Počet ohrožených lidí	Koncentrace ($\mu\text{g As/l}$)
Argentina	2 000 000	100-1 000
Bangladéš	50 000 000	<1-4 700
Bolívie	20 000	
Chile	437 000	900-1 040
Čína – Kuej-Čou	20 000	100-10 000 (mg/kg)
Čína – vnitřní Mongolsko	600 000	1-2 400
Čína – Sin-Ťiang	100 000	1-8 000
Indie – západní Bengálsko	1 000 000	<10-3 900
Mexiko	400 000	10-4 100
Nepál	neznámý	až 456
Peru	250 000	500
Rumunsko	36 000	10-176
Taiwan	200 000	10-1 820
Thajsko – Ronpibool	1 000	1-5 000
USA	neznámý	10-48 000
Vietnam	miliony	1-3 050

Arsen se do vody dostává především uvolňováním z hornin, z odpadních vod, atmosférickou depozicí, či smyvem půdy deštěm (ATSDR, 2007; Nikolopoulos, 2015). V různých oxidačně-redukčních podmínkách pak dochází buďto k oxidaci na $\text{As}^{\text{V}+}$ (povrchové vody), nebo k redukci na As^+ (podpovrchové vody) (Pomykačová et al., 2010).

Hlavním problémem As je především jeho akumulace v prostředí s následným ohrožením živých organismů prostřednictvím kontaminované pitné vody a bioakumulace (tj. nárůst koncentrace chemické látky-kontaminantu v organismu) s následným trofickým přenosem mezi organismy v potravinovém řetězci (přenos látek a energie v ekosystému a to od autotrofních rostlin až po konzumenty druhého stupně) (Rahman et al., 2012).

3.2.2 Člověk

Nejběžnější cesta expozice As pro člověka je inhalace, požití, či styk s pokožkou, a toxicita této látky spočívá především v jejím karcinogenním, mutagenním a teratogenním účinku (ATSDR, 2007; ATSDR, 2009). Tato látka se běžně vyskytuje v malých koncentracích v životním prostředí, a již malé dávky při chronické expozici mohou způsobit vážná onemocnění. Tak jako u všech látek se míra toxicity As odvíjí od doby expozice a jeho množství přijatého organismem (ATSDR, 2009).

Akutní intoxikace As se objevuje po požití vody s obsahem As 1,2–21 mg/l. Projevy mohou být různé, nejčastěji se však jedná o postižení trávicího traktu (nevolnost, bolesti, průjmy), kůže a nervového systému (Pomykačová et al., 2010). Dlouhodobá expozice vysokých koncentrací As vede k chronické otravě zvané arzenikóza (Ng et al., 2003), která způsobuje celkové oslabení organismu, skvrny na kůži (nejčastější a první projev otravy) a rakovinu (ATSDR, 2009). Další z příznaků (nemocí) spojených s chronickou expozicí As i při nižších dávkách jsou kožní léze spolu se změnou pigmentace, keratóza horních i dolních končetin (Obr. 1), poškození orgánů (dýchacích, trávicích, nervových, či oběhových), rakovina kůže, močového měchýře a plic, chronická bronchitida, nemoci jater, ischemické choroby srdeční, anémie či periferní neuropatie (Ng et al., 2003; ATSDR, 2007; Hopenhayn, 2006; Kapaj et al., 2006; Guha Mazumder, 2008).



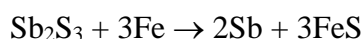
Obr. 1 Keratóza (převzato z ATSDR, 2009)

Letální dávka při akutní intoxikaci se pohybuje mezi 100–300 mg/l pro člověka, přičemž přežití se odvíjí od dávky, váhy člověka a včasné (respektive nečasné) pomoci (Ratnaike, 2003).

4. Antimon

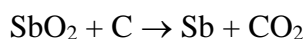
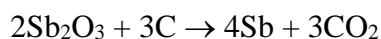
Antimon (Sb) patří mezi metaloidy, a jedná se o neesenciální prvek pro všechny organismy (Filella et al., 2002b). Vyskytuje se přirozeně v zemské kůře v koncentraci 0,2–0,5 mg/kg (Greenwood et Earnshaw, 1993; Sundar et Chakravarty, 2010; Nordberg et al., 2014). V přírodě ho nejčastěji najdeme ve formě minerálu antimonitu (Sb_2S_3) a oxidu antimonitého (Sb_2O_3) (Greenwood et Earnshaw, 1993; Filella et al., 2002a). Vyskytuje se také ve formě dalších oxidických minerálů jako například valentinit (Sb_2O_3) či cervantit (Sb_2O_4) a sulfidických rud jako například ullmanit (NiSbS) (Greenwood et Earnshaw, 1993). Antimon je také běžnou součástí uhlí a ropy, a také se nachází v rudách mědi (Cu), olova (Pb) či stříbra (Ag) (Greenwood et Earnshaw, 1993; Filella et al., 2002a).

Rudy s vysokým obsahem Sb se zpracovávají za redukčních podmínek při teplotě až 600 °C vycezováním, kdy se z rudy získá snadno tavitelný Sb_2S_3 , ze kterého se dále pomocí železného šrotu získá Sb (Greenwood et Earnshaw, 1993):



Antimon se dá získat i redukcí pomocí uhlíku

(Padilla et al., 2014):



Těžba a zpracování Sb rud jsou jedním z antropogenních zdrojů vedoucích ke zvýšené koncentraci Sb v prostředí (Filella et al., 2007). V současné době jsou hlavními způsoby využití Sb v průmyslu chemikálie, které zpomalují dobu hoření přidávané do textilu, gumy či papíru (Léonard et Gerber, 1996). Využívá se také jako součást brzdových destiček, baterií, polovodičových zařízení, slitin, zápalek, skla, keramiky, barev, laků či emailu, broků, pájek, trubek a také jako katalyzátor při výrobě plastových lahví (Greenwood et Earnshaw, 1993; Léonard et Gerber, 1996). Stejně jako As je i Sb využíván ve farmaceutickém průmyslu jako součást léků proti mnohým parazitům (Léonard et Gerber, 1996).

Zdrojem přirozeného uvolňování Sb do životního prostředí je polévatý prach, sopečné erupce, mořský aerosol či lesní požáry (Filella et al., 2002a; Sundar et Chakravarty, 2010). Vysoké koncentrace Sb byly nalezeny také ve sraženinách z horkých pramenů a vrtů a také v geotermálních vodách (Filella et al., 2002b).

4.1 Formy a sloučeniny antimonu

Antimon se vyskytuje v různých oxidačních stavech (-III, 0, III, V), ve vodném prostředí je však nejčastější ve formě Sb(III) tedy jako hydroxid antimonitý (Sb(OH)_3), nebo ve formě Sb(V) (Filella et al., 2002a; Filella et al., 2007).

Rozdílné sloučeniny Sb se tvoří vlivem různých hodnot pH, ale také podle toho zda, se systém nachází v anoxických či oxických podmínkách (Filella et al., 2002a; Filella et al., 2007; Vojteková et al., 2014). Antimonové ionty Sb(III) a Sb(V) jsou ve vodném prostředí poměrně nestabilní (Vojteková et al., 2014). Výjimkou je však velmi kyselé prostředí, kde jsou naopak velmi stabilní (Krupka et Serne, 2002; Vojteková et al., 2014). V kyselém prostředí se nejčastěji vyskytuje Sb ve formě SbO^+ nebo Sb(OH)_2^+ , v zásaditém pak ve formě Sb(OH)_4^- nebo SbO_2^- (Vojteková et al., 2014). V oxidačních podmínkách se obvykle vyskytuje jako Sb(V). V redukčních podmínkách pak může být koncentrace Sb ve vodě omezena z důvodu špatné rozpustnosti sulfidů Sb ve vodě (Krupka et Serne, 2002).

4.2 Toxicita

4.2.1 Vodní prostředí

Příčinou výskytu Sb ve vodném prostředí je stejně jako u As zvětrávání hornin, smyv půd deštěm a antropogenní činnost. Stejně jako u As je také problémem jeho bioakumulace a distribuce v potravním řetězci dále na vyšší trofické úrovni a kontaminace pitné vody (Dovick et al., 2016; Obiakor et al., 2017).

4.2.2 Člověk

Expozice Sb se týká především pracovníků v průmyslových odvětvích vyrábějící Sb a oxid antimonitý, pracovníků při těžbě kovů, při rafinaci, spalování uhlí či spalování odpadů (Sundar et Chakravarty, 2010). A stejně jako u As se toxicita Sb odvíjí od délky a způsobu expozice, množství látky, věku pohlaví či životního stylu jedince a jedná se o potenciálně karcinogenní látku (Vojteková et al., 2014). Při hodnocení toxicity je však obtížné rozlišit expozice, jelikož se Sb vyskytuje spolu s Pb a As (Sundar et Chakravarty, 2010). Antimon vykazuje dráždivé účinky při inhalaci již při malých dávkách (9 mg/m^3 ve vzduchu) (Vojteková et al., 2014). Při chronické expozici (8 měsíců až 2 roky) Sb ($2,15 \text{ mg/m}^3$) byly zjištěny změny v EKG jedinců a také zvýšený krevní tlak (Sundar et Chakravarty, 2010). Mezi další projevy/nemoci v důsledku expozice Sb patří průjmy, zvracení, bolesti svalů, hemolýza, dráždění nervového systému, svědivé kožní projevy, krvácení dásní, rozpad chromozomů v leukocytech, neplodnost či anémie (Cooper et Harrison, 2009; Sundar et Chakravarty, 2010).

5. Znečištění prostředí As a Sb – příklad ze Slovenska

Na Slovensku se vyskytuje hned několik lokalit zasažených znečištěním v důsledku těžby. Jedná se například o Dúbravu, Pernek či Čučmu (Hiller et al., 2012) (Obr. 2). Jednou z lokalit významně postižených znečištěním rizikovými prvky (zejm. As a Sb) v důsledku historické těžby je také oblast v blízkosti obce Poproč na východě Slovenska (Obr. 2). Hlavním problémem této lokality jsou zvýšené koncentrace As, Sb a Pb, pocházející zejména z důlních vod, které vytékají ze starých důlních děl a dostávají se dále do potoků, jezer či prosakují do podzemních vod. Výtoky důlních vod tak znehodnocují kvalitu vody a života v ní (Klimko et al., 2014; Sekula et al., 2018). Této oblasti je v rešeršní části věnována pozornost i s ohledem na to, že vzorky důlních vod z této lokality byly použity v experimentální části této diplomové práce.

Lokalita Poproč se nachází v jihovýchodní části Spišsko-gemerského rudohoří v oblasti Petrovy doliny. Jedná se o opuštěné ložisko Sb rudy, kde byla těžba ukončena roku 1965 (Jurkovič et al., 2010). Důlní díla však mimo jiné zvyšují propustnost horninového prostředí, což přispívá ke snadnému šíření kontaminace prostřednictvím vody (Rojstaczer et Booth, 2003; Jurkovič et al., 2010). K vysoké koncentraci As a Sb přispívá kromě důsledků těžby také přirozené zvětrávání skalních výchozů (Jurkovič et al., 2019). Hlavním minerálem obsahujícím Sb v této lokalitě je antimonit (Sb_2S_3), nacházející se často v křemenu. Dalšími minerály nacházejícími se na lokalitě jsou pyrit (FeS_2), arsenopyrit ($FeAsS$), chalkopyrit ($CuFeS_2$) a mnoho dalších (Rojstaczer et Booth, 2003; Jurkovič et al., 2010).



Obr. 2 Mapa Slovenska s lokalitami postiženými důlní činností (označené bodem)

(převzato a upraveno dle Hiller et al., 2012)

Všeobecně vody, které jsou původem z opuštěných rudných dolů obsahují vysoké koncentrace kovových prvků jako jsou například hliník (Al), kadmium (Cd), kobalt (Co), chrom (Cr), měď (Cu), železo (Fe), nikl (Ni) a zinek (Zn), ale i dalších rizikových prvků jako například As, Sb, molybden (Mo) či uran (U) (Sekula et al., 2018). U těchto vod bývá pH velmi nízké (Sekula et al., 2018). Nízké pH způsobuje zvýšené rozpouštění okolních hornin a tedy obohacování vod o celou řadu prvků, rizikových kovů a metaloidů a zvyšování celkové mineralizace (Jašová et al., 2009).

Území ložiska Poproč odvodňuje řeka Olšava (koncentrace Sb 520-650 µg/l), jejímž největším zdrojem kontaminace jsou právě důlní vody vytékající z opuštěných štol, průsaky z hald a odkališť (tj. místo uložení odpadů z důlní činnosti) (Jurkovič et al., 2010; Klimko et al., 2014). Odkaliště jsou situovaná přímo u řeky Olšavy, a ani z jedné strany nejsou zpevněná hrází, takže se kontaminovaný materiál uvolňuje do prostředí. Nejedná se tedy pouze o kontaminované vody, ale dochází i ke kontaminaci půdy a říčních sedimentů (Jurkovič et al., 2010). Na znečištění povrchových vod se nejvíce podílí štola Agnes, jejíž výtok má koncentrace As až 2400 µg/l a Sb až 380 µg/l (Klimko et al., 2014). Mezní hodnoty pro povrchové vody (zde řeky Olšavy) jsou však stanoveny na 50 µg/l As a na 25 µg/l Sb (Nařízení vlády Slovenské republiky č.269/2010). Problematická je také kvalita podzemní vody v nedaleké obci Poproč, kde zjištěné koncentrace Sb ve studních dosahují 8–23 µg/l (přičemž mezní hodnota pro pitnou vodu na Slovensku je 5 µg/l). Občané této obce jsou ohroženi zejména z důvodu, že nemají jiný možný zdroj pitné vody (Klimko et al., 2014).

Na lokalitě Poproč probíhá dlouholetý výzkum. V posledních letech byly také testovány možné způsoby remediace kontaminovaného prostředí. Proběhly také přímé pokusy o sanaci důlních vod, které však nevedly k úplnému odstranění znečištění a na lokalitě stále zůstávají vysoké koncentrace As a Sb. Jedním z takových pokusů bylo například testování pasivního remediačního systému pomocí železných špon za účelem zachytu kontaminantů, který probíhal několik let (Sekula et al., 2018).

Problematika odstraňování As z vod je již poměrně dobře zpracovaným tématem, stále je však nedostatek informací o odstraňování Sb a souvisejících metodách remediace prostředí (Klimko et al., 2014; Sekula et al., 2018). Případně se veškeré výzkumné snahy stáčí k problematice kvality vody pitné, nikoliv důlní, respektive užitkové (Sekula et al., 2018).

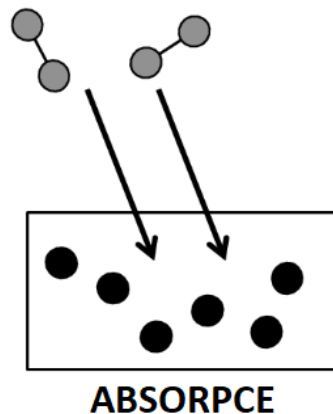
6. Mechanismy odstranění kontaminantu

6.1 Sorpce

Jedním z mechanismů záchytu kontaminantu je proces zvaný sorpce, při kterém dochází k adsorpci či absorpci (Fratzscher et al., 1987). V případě adsorpce se používá pevné látky (sorbentu) k odstranění látek z plynných či kapalných roztoků (sorbátu) (Fratzscher et al., 1987; Zakhar et al., 2018), kdy rozeznáváme dva její typy, a to adsorpci fyzikální a chemickou.

6.1.1 Absorpce

Při tomto procesu je hlavním mechanismem sdílení hmoty, při kterém přechází např. jedna či více složek z fáze plynné do fáze kapalně, přičemž sorbent je v kapalném skupenství (Fratzscher et al., 1987). Obecně se jedná o proces vstřebávání, kdy jedna látka pohltí jinou, ať už ve formě plynu, kapaliny, chemické sloučeniny apod. (Pivokonský, 2011) (Obr. 3).



Obr. 3 Schéma absorpce

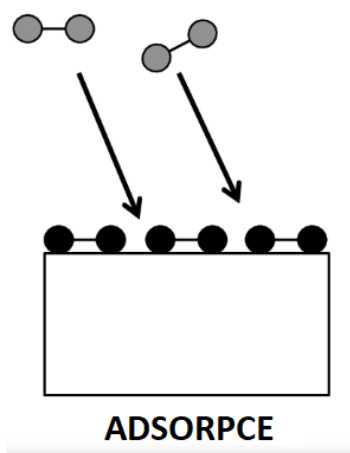
(převzato a upraveno z Allred, 2017)

6.1.2 Adsorpce

Adsorpce je oproti absorpci mechanismus, který probíhá na rozhraní dvou fází (Obr. 4). Rozlišujeme adsorbent tj. látka na níž dochází k adsorpci, a adsorbát tj. látka, která je adsorbována/vázána (např. kontaminant) (Roquerol et al., 1999), přičemž (ad)sorbent je v tuhém skupenství (Fratzscher et al., 1987). Faktory ovlivňující tento proces jsou pH, teplota, koncentrace a typ kontaminantu, doba kontaktu, velikost částic (Gupta et al., 2012), vzájemná afinita látek podobné polarity, struktura, rozpustnost, polarita, iontová síla či molekulová hmotnost (Pivokonský, 2011). Mezi materiály

využívané k adsorpci patří aktivní uhlí, popílek, uhlíkatá vlákna a tkaniny, oxidy kovů, zeolity, nanomateriály (Gupta et al., 2012), piliny, odpad z čajů, jíl, tabák, dubové dřevěné uhlí, mandlové skořápky, vlna, jehličí, kaolín, cukrová třtina a mnoho dalších (Sadegh, 2017). Velikost povrchu sorbentu a jeho sorpční kapacita závisí kromě charakteru materiálu také na způsobu a podmínkách přípravy a na jeho stáří (Pitter, 1990).

Adsorpce se dále dělí na fyzikální a chemickou (Pitter, 1990; Pivokonský, 2011). **Fyzikální adsorpce** neboli fyzisorpce funguje na základě interakce adsorbentu a elektronového obalu adsorbátu a dochází k polarizaci molekul. Jde tedy o přitahování k částic k povrchu díky silám podobným van der Waalsovým (Pitter, 1990; Pechoušek, 2019). U tohoto typu adsorpce dochází k tomu, že adsorbáty nejsou vázány na specifická místa, a že na jedné vrstvě adsorbátu může vzniknout vrstva další (Pitter, 1990; Pivokonský, 2011; Pechoušek, 2019). **Chemická adsorpce** neboli chemisorpce je v principu přenos či sdílení elektronového páru mezi látkami a dochází tak k vytvoření pevnější vazby než u fyzisorpce (Pivokonský, 2011; Pechoušek, 2019). Zde vznikají tzv. specifické vazby, tj. pouze mezi některými molekulami a adsorbuje se pouze jedna vrstva (Pitter 1990).



Obr. 4 Schéma adsorpce

(převzato a upraveno z Allred, 2017)

Výhodami sorpce jsou především její komerční dostupnost a obecné povědomí, vysoká účinnost, snadná obsluha a žádné vedlejší škodlivé produkty. Nevýhodami jsou pak nutnost periodické výměny adsorpčního materiálu a produkce toxického odpadu (Zakhar et al., 2018).

6.1.3 Adsorpční izotermy

K popisu adsorpční účinnosti se využívají takzvané adsorpční izotermy (Pitter, 1990). Tyto izotermy se využívají při interpretaci výsledků laboratorních pokusů k popisu závislosti míry adsorpce (tj. adsorbovaného množství) na zbylé (rovnovážné) koncentraci v roztoku, kdy však velmi závisí také na zvolených laboratorních podmínkách, jako jsou například pH, teplota či vlastnosti adsorbentu (Pivokonský, 2011). Předpokladem je, že adsorbent je schopen vázat látku do takové míry, dokud nedojde k rovnovážnému stavu mezi roztokem a povrchem adsorbentu (Pivokonský, 2011).

Langmuirova izoterma popisuje situaci, při které je možné dosáhnout maximálního adsorbovatelného množství za předpokladu, že povrch adsorbentu je stejnorodý, adsorbující molekuly mezi sebou neinteragují, adsorpce probíhá stejným mechanismem a že při maximální adsorpci vzniká jen jedna vrstva (Pitter, 1990; Pivokonský, 2011; Pechoušek, 2019).

Freundlichova izoterma se od Langmuirovy liší především v předpokladech. Freundlichova izoterma předpokládá, že (i) povrch adsorbentu má heterogenní charakter a (ii) adsorbované molekuly se vzájemně ovlivňují (Pitter, 1990; Pivokonský, 2011; Pechoušek, 2019).

Izoterma BET (Brunauer, Emmet, Teller) je pak pro neomezený počet adsorpčních vrstev. Bere tedy v úvahu možnost, že na první naadsorbované vrstvě se vytváří vrstvy další (Pechoušek, 2019).

6.1.4 Kinetika adsorpce

Kinetika adsorpce má velký význam pro zhodnocení efektivity daného adsorbentu a pro představu o základních mechanismech adsorpce (Qiu et al., 2009). Z kinetické analýzy totiž může být stanovena rychlost záchytu kontaminantu, která určuje potřebnou dobu, po kterou musí být adsorbent vystaven kontaminantu pro dokončení reakce s povrchem (Qiu et al., 2009).

Na kinetice se podílí následující tři procesy, které mají vliv na výslednou rychlost celého procesu (Bartovská et Šišková, 2005; Qiu et al., 2009):

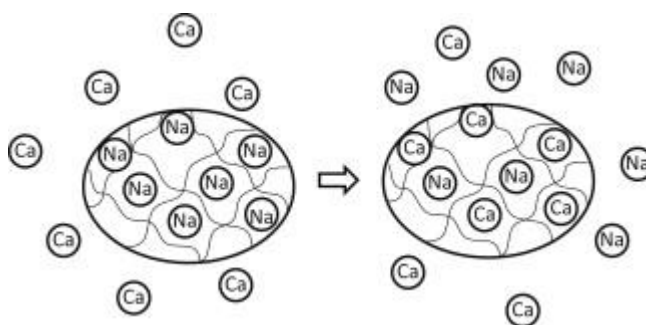
1. Difúze napříč tekutým filmem obklopujícím adsorpční částice či *vnější difúze* (difúze k vnějšímu povrchu adsorbentu)

2. Difúze v kapalině obsažené v pórech či podél jejich stěn – či *vnitřní difúze* (difúze póry k vlastnímu povrchu adsorbentu)
3. Adsorpce a desorpce mezi adsorbátem a aktivními místy – tedy adsorbát vevnitř adsorbentu (*vlastní adsorpce*)

Kinetika adsorpce je definována nejpomalejším krokem. Tím může být buď vnitřní difúze v případě fyzisorpce, nebo vlastní adsorpce v případě chemisorpce. Vnější difúze je pak krokem nejrychlejším, a kinetiku adsorpce tak v podstatě neovlivňuje (Faust et Aly, 1998; Bartovská et Šišková, 2005).

6.2 Iontová výměna

U iontové výměny hrají hlavní roli tzv. iontoměničce (ionexy) (Jørgensen, 1989). Tyto látky mají na svém povrchu náboj, a to kladný (anex) či záporný (katex). Principem je výměna iontů vázaných v ionexu za ionty obsažené v roztoku v závislosti na náboji povrchu tuhé fáze (Jørgensen, 1989; Pitter, 1990 Bahadir, 2013) (Obr. 5). Materiály sloužící k iontové výměně pak mohou být například ionexové pryskyřice (Pitter, 1990; Gupta et al., 2012; Zakhar et al., 2018), zeolity, sodné křemičitany (Gupta et al., 2012), silikagely (Pitter, 1990), akrylátové ionexy, ionexové celulózy či deriváty agarózy (Helfferich, 1995; Janson, 2011).



Obr. 5 Příklad iontové výměny

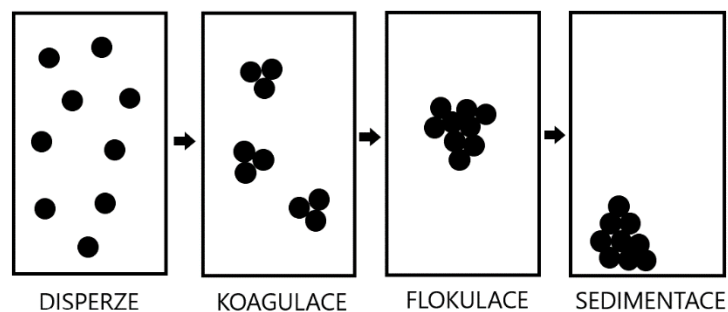
(převzato upraveno z Sillanpää et Levchuk, 2015)

Výhodami této metody mohou být nezávislost procesu na pH vody, či například možnost využití speciální pryskyřice na odstranění As. Nevýhodami jsou vysoká cena, nutný high-tech provoz a tvorba kalu, který vzniká při regeneraci pryskyřice (Zakhar et al., 2018).

6.3 Chemické srážení – koagulace a flokulace

Chemické srážení je jedna z nejčastějších metod pro odstranění kontaminantů z vod. Proces je založen na kombinaci kationtů a aniontů, které ve vodě spolu s kontaminantem vytvoří hydroxidy, na které se následně adsorbují ionty (Stechemesser et Dobiáš, 2005; Zakhar et al., 2018). Následně dojde k agregaci či koagulaci těchto hydroxidů a vytváří se tak pevné sraženiny, které mají sníženou rozpustnost (Stechemesser et Dobiáš, 2005; Gupta et al., 2012). Pro separaci těchto sraženin je dále nutná filtrace, sedimentace či flotace (Stechemesser et Dobiáš, 2005).

Koagulanty změni vlastnosti povrchového náboje pevných látek, a tak se usnadní shlukování či zachycování částic do flokulované sraženiny (Zakhar et al., 2018) (Obr. 6). Výsledkem jsou větší částice nebo vločky, které se usazují vlivem gravitace, či jsou mnohem lépe filtrovatelné (Stechemesser et Dobiáš, 2005; Zakhar et al., 2018). Jako účinné koagulanty se používají různé soli hliníku či železa (Zakhar et al., 2018), železné materiály nebo škrob (Gupta et al., 2012). Používají se i jiné než přírodní koagulanty jako aniontové a neiontové polymery, ale ty jsou cenově nákladnější. Na tento proces má zásadní vliv pH, teplota a doba kontaktu (Gupta et al., 2012).



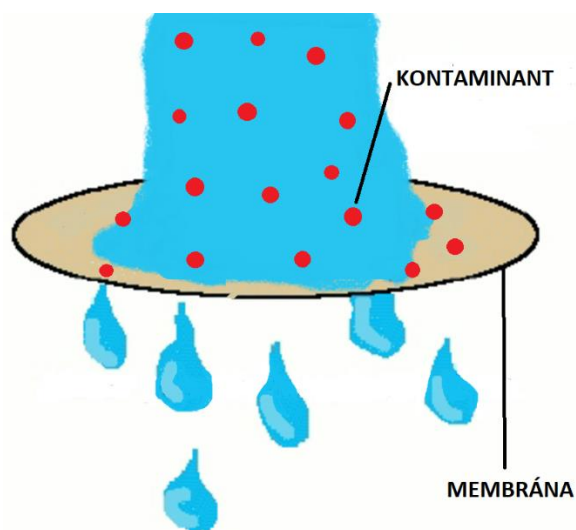
Obr. 6 Schéma chemického srážení

(převzato a upraveno z převzato a upraveno z www.safewater.org)

Výhodami této metody jsou nízké počáteční náklady a jednoduchá aplikace. Nevýhodami pak produkce toxického vysráženého kalu a v případě As potenciální nutnost oxidace materiálu za účelem přeměny rozpustného As(III) na As(V) (Zakhar et al., 2018).

6.4 Membránová filtrace

Další z možností je filtrace pomocí membrán. Tyto membrány jsou vyrobeny ze syntetického materiálu s velkým množstvím pórů či mikroskopických otvorů, jenž fungují jako selektivní bariéra, tzn., že některé složky přes ní projít mohou, zatímco jiné neprojdou (Obr. 7). Dle velikosti těchto pórů se rozlišují různé typy membránové filtrace – mikrofiltrace, ultrafiltrace, nanofiltrace a reverzní osmóza (Abdelrasoul et al., 2013; Zakhar et al., 2018).



Obr. 7 Schéma membránové filtrace (převzato a upraveno Giwa, 2012)

Zde jsou výhodami vysoká účinnost odstranění, absence chemických látek a absence vzniku toxického odpadu (Zakhar et al., 2018). Nevýhodami jsou vysoké investiční náklady, vysoké odvody vody, a snížení efektivity s rostoucí dobou filtrace, respektive snížení výkonu membrány v čase v důsledku zaplnění pórů (Abdelrasoul et al., 2013).

7. Materiály využívané pro remediaci prostředí

7.1 Biochar (BC)

Jedním z materiálů vhodných pro sorpci kovů/metaloidů a využívaných k remediaci prostředí je biochar. Jedná se o stabilní produkt vznikající při termické přeměně rostlinné a/nebo živočišné biomasy bez přístupu kyslíku, tj. při pyrolýze (Hass et Gonzalez, 2014). Biochar je schopen adsorbovat anorganické i organické kontaminanty (Lehmann et Stephen, 2015). Základem tohoto materiálu je stabilní uhlík, který dále neoxiduje a nerozkládá se. Jeho účinnost při remediaci prostředí záleží především na druhu suroviny, ze které je vyroben, velikosti jeho povrchu, velikosti pórů, iontové výměnné kapacitě a funkčních skupinách na povrchu (Pitter 1990; Ahmad et al., 2014). Materiály, které se mohou využít pro výrobu biocharu, jsou značně rozmanité, např. bambus, kukuřice, sláma, dřevo či kaly z čistíren odpadních vod (Qambrani et al., 2017).

Výhodou biocharu je jeho nízká cena a potenciál ve využití odpadní biomasy, ale i široká škála látek, které je schopen na sebe vázat (Qian et al., 2015). Na druhou stranu je jeho sorpční schopnost vůči kontaminantům poměrně selektivní. Vysoká efektivita byla zaznamenána pro Cd, Pb a některé organické kontaminanty, zatímco pro As se použití BC ukázalo jako nevhodné (Ahmad et al., 2014). Dalším problémem pak může být využití biocharu vyrobeného z kalů z čistíren odpadních vod, které musí splňovat limity pro ukazatele znečištění. Takový biochar může být potenciálně toxický z důvodu obsahu rizikových kovů a metaloidů (Qian et al., 2015). V tomto případě je nutné zajistit laboratorní testování a kontroly, případně jinou tepelnou úpravu, prodloužit dobu pyrolýzy apod., čímž může dojít i ke zvýšení finančních nákladů (Tareq et al., 2018).

7.1.1 Příklady sorpční účinnosti biocharu

Arsen

Niazi et al. (2018) se zabývali odstraněním As(III) a As(V) z laboratorních roztoků při kontrolovaném pH pomocí biocharu vyrobeného z dubového dřeva pyrolýzou při teplotě 500 °C. Bylo úspěšně odstraněno 81% As(III) při pH 7 a 84% As(V) při pH 6. Při nižším i vyšším pH než 6–7 byl biochar mnohem méně účinný, a to hlavně v alkalickém prostředí (pH=10) (Niazi et al., 2018).

Antimon

Vithanage et al. (2015) se zabývali odstraněním Sb z laboratorních roztoků pomocí BC vzniklého pyrolýzou sójového bobu při nízké teplotě (300 °C). Bylo zjištěno, že BC je schopný na sebe vázat jak Sb(III) tak Sb(V). V případě Sb(III) byla úspěšnost odstranění 85 %, zatímco v případě Sb(V) byla efektivita záchytu o něco nižší (68 %). Výsledky testování sorpce materiálu při různých hodnotách pH ukázaly, že k nejefektivnějšímu záchytu Sb(III) i Sb(V) dochází v rozmezí pH 6–7,5. V případě Sb(III) byla však účinnost sorpce při nižším i vyšším pH velmi podobná (Vithanage et al., 2015).

Rizikové kovy (Zn, Cd, Pb)

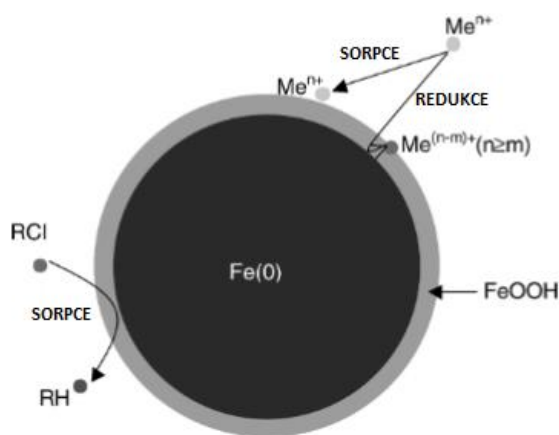
Liang et al. (2014) se zabývali remediací vody a půdy v Číně (město Šej-jang) s obsahem rizikových kovů (Pb, Zn, Cd), pocházejících z tavení a galvanického pokovování. Obsahy těchto látek ve vodě byly 50 mg Pb/l, 50 mg Zn/l a 1,5 mg Cd/l. Biochar použitý při tomto výzkumu byl vyroben z hnoje z chovu mléčného skotu pyrolýzou při teplotě 350 °C. V principu byly do odebrané půdy přidány fosforečnany a biochar s cílem imobilizovat zmíněné rizikové prvky. Tyto půdy byly následně v kontaktu s vodou a byla testována míra záchytu kontaminantů. Výsledkem bylo snížení obsahu Pb ve vodě o 96,4%, u Zn o 44,6% a u Cd o 49,2% (Liang et al., 2014).

7.2 Nanoželezo (nZVI)

Dalším materiálem, který je v posledních letech hojně testován pro možný záchyt kontaminantů a následnou remediaci prostředí, je nanoželezo neboli nanočástice nulmocného železa (nZVI z anglického názvu nano zero-valent iron) (Stefaniuk et al., 2016). Předchůdcem nanoželeza jako remediačního činidla bylo granulované železo (ZVI), které se stále využívá. Může se jednat o železné špony, piliny či obrubky, které lze využít ve formě propustné reaktivní bariéry (jakýsi chemický filtr), kterou protéká voda (Mukherjee et al., 2016). Principem je oxidace Fe(0) a redukce některé z ostatních látek v prostředí, respektive cílového kontaminantu. Během oxidace Fe vznikají oxidy a hydroxidy Fe (analogické oxidům/hydroxidům běžně se vyskytujícím v přírodě), na které se vážou další kontaminanty (Li et al., 2006; Sun et al., 2006; Eglal et Ramamurthy, 2014) (Obr. 8).

Částice nZVI jsou velké od 20 do 100 nm, avšak jeho povrch je až 30 m²/g (Eglal et Ramamurthy, 2014). Velikost a tvar jsou proměnné v závislosti na způsobu jejich

přípravy (O'Carroll et al., 2013). Nanoželezo není z hlediska složení nový materiál a zásluhu na jeho efektivitě při odstraňování kontaminantů z prostředí mají především jeho malé rozměry, které zajišťují vysokou reaktivitu (Sovová et Kočí, 2012). Částice nZVI je tvořena jádrem elementárního Fe a zkorodovaným povlakem tvořeným oxidy a hydroxidy Fe, kdy je výsledkem takzvaná struktura jádro–obal (Sun et al., 2006; O'Carroll et al., 2013) (Obr. 8). Tenká vrstva oxidů na povrchu umožňuje přenos elektronů přímo vadami (jako jsou prohlubně či díry), nepřímo přes vodivé pásmo oxidů, nebo ze sorbovaného či strukturního Fe^{II} , a tím udržuje kapacitu částic pro redukci kontaminantů. Vnější vrstva oxyhydroxidů může také sloužit jako účinný adsorbent pro různé kontaminanty (O'Carroll et al., 2013).



Obr. 8 Schéma struktury nZVI „jádro-obal“ a principu interakcí

(převzato a upraveno dle Li et al., 2006)

Průmyslově vyráběné nanoželezo je považováno za inovativní sorpční nanomateriál schopný odstraňovat organické i anorganické kontaminanty z vody včetně As (Zhang, 2003; Eglal et Ramamurthy, 2014). Využití tohoto materiálu se prokázalo jako efektivní řešení pro remediaci prostředí, a taktéž pro úpravu pitné vody (Rajan, 2011). Materiál se používá pro sanaci podzemní vody *in situ* stejně jako granulované železo, avšak na rozdíl od propustných reaktivních bariér se jedná o méně finančně nákladnou technologii a více reaktivní materiál, který je dispergován do vodního prostředí (Mukherjee et al., 2016).

Reaktivita nanoželeza je vysoká díky velkému specifickému povrchu. Problémem je však fakt, že velmi rychle reaguje s kyslíkem a vodou, tzn. často koroduje dříve, než se dostane ke kontaminantu. Během tohoto procesu dochází k oxidaci železa na železo dvojmocné a dále na trojmocné. Za účelem zabránění rychlé oxidaci materiálu a také

nežádoucí agregaci nanočástic jsou vyvíjeny různé povlaky (například materiály na bázi křemíku, či karboxymethylcelulózy), které zabraňují oxidaci a shlukování částic (Eglal et Ramamurthy, 2014).

Navzdory potenciálním přínosům tohoto materiálu se vyskytují obavy ohledně expozice lidí a životního prostředí a potenciální toxicitě nZVI vůči živým organismům (Rajan, 2011; Stefaniuk et al., 2016). Jedná o vysoce reaktivní látku, která je schopna produkovat reaktivní formy kyslíku, které mohou dále reagovat s mastnými kyselinami, lipidy, proteiny. Riziko souvisí především s množstvím jeho produkce a potenciální aplikace do prostředí (Sovová et Kočí, 2012; Stefaniuk et al., 2016).

7.2.1 Příklady sorpční účinnosti nanoželeza

Arsen

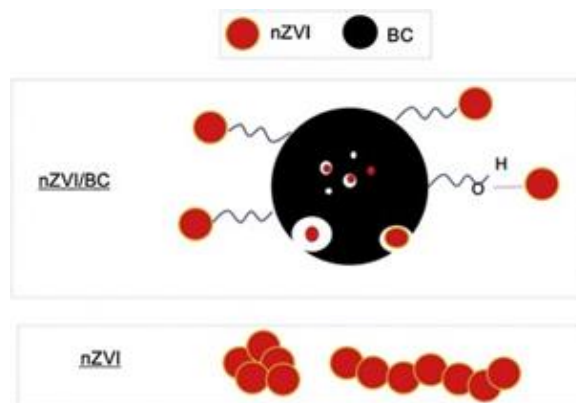
Bang et al. (2005) prováděli experiment zaměřený na rychlost odstranění kontaminantu z roztoku za pomoci nZVI. Zjistili, že As(III) byl z roztoku odstraněn rychleji než As(V) při pH 4 a 7 za anoxických podmínek. V oxidačních podmínkách při pH 7 byla však rychlost záchytu As(III) nižší. Nicméně výsledná účinnost odstranění As z roztoku byla u As(V) 36 % a u As(III) 56 %.

Uran

Kornilovych et al. (2018) se zabývali lokalitou Žovti Vody (Ukrajina), kde probíhala intenzivní těžba U a Fe, která způsobila kontaminaci podzemní i povrchové vody. Zjištěná koncentrace U v těchto podzemních vodách je 0,38 mg/l, přičemž limit pro pitnou vodu je 0,03 mg/l. Byla testována propustná reaktivní bariéra ZVI a výzkum probíhal po dobu dvou let, kdy byly průběžně odebírány vzorky z odběrných míst. Výsledné hodnoty na konci experimentu prokázaly snížení koncentrace U ve vodě vlivem ZVI na 0,07–0,15 mg/l (Kornilovych et al., 2018).

7.3 Kompozit (nZVI/BC)

Kombinace biocharu a nanoželeza zachovává výhody obou složek, tj. redukční vlastnosti nZVI a sorpční kapacitu biocharové matrice pro záchyt kontaminantů. Výsledný materiál poskytuje vyšší sorpční kapacitu a možný synergický účinek na odstraňování kontaminantů. Jedna z dalších výhod spojení těchto dvou materiálů je snížení koroze/oxidace povrchu nZVI. Díky velkému povrchu BC a pórům v jeho struktuře je umožněno, aby se nZVI lépe rozprostřelo a neagregovalo (Obr. 9), protože proces agregace významně snižuje reaktivitu materiálu. Oproti čistému nZVI tedy BC zlepšuje jeho stabilitu a zároveň mobilitu v prostředí (Dong, et al., 2017; Wang et al., 2019a).



Obr. 9: Ilustrace kompozitu nanoželeza a biocharu

(převzato a upraveno dle Wang et al., 2019a)

7.3.1 Příklady sorpční účinnosti kompozitu nZVI/BC

Arsen

Wang et al. (2017) se zabývali využitím kompozitu pro odstranění As z laboratorních roztoků. Autoři se zabývali sorpční kapacitou materiálu, která byla mnohem vyšší v porovnání s jinými materiály (Tab. 2). Maximální (100%) sorpční účinnost byla zjištěna při koncentraci As(V) 2,1 mg/l, a to v rozmezí pH 3–8 (Wang, et al., 2017).

Tab. 2 Porovnání maximální kapacity adsorpce různých materiálů pro As(V) (převzato a upraveno dle Wang et al., 2017)

Adsorbent	Adsorbované množství (g/kg)	pH
PB	0,2	7
ZVI	0,45-20	6
nZVI/AC	12	6,5
ZVI/AC	10	7
Oxid železitý (Fe ₂ O ₃)	4,64	7
(Fe ₂ O ₃)/BC	0,43	7
(Fe ₂ O ₃)/BC	3,15	nespecifikováno
nZVI/grafen	29	7
nZVI/montmorillonit	45,5	7
Goethit/BC	2,16	5,8
nZVI/BC	124,5	4,1
nZVI	1116	4,1

PB—biochar vyrobený z borovice, AC—aktivovaný uhlík

Chrom

Chrom je dalším z rizikových prvků vyskytujících se vodách. Fan et al. (2019) se zabývali využitím kompozitu nZVI/BC pro remediaci Cr v prostředí pomocí laboratorních experimentů. Efektivita kompozitu velmi záležela na pH roztoku, k nejefektivnějšímu zachytu došlo při pH 4. Významným poznatkem této studie bylo, že chrom přítomný v roztoku ve formě Cr(VI), tzn. mobilní a více toxická forma Cr, se na kompozit zachytil v redukované formě Cr(III), který je nerozpustný a výrazně méně toxický (Fan et al., 2019).

7.4 Biochar modifikovaný sulfidy železa (Fe/FeS/BC)

Sulfid železnatý (FeS) je dalším z materiálů využívaných pro odstranění kontaminace prostředí, zejména Cr, As, či Hg (Qin et al., 2020). Kombinace Fe(II) a S(-II) poskytuje materiálu mnohem vyšší schopnost redukce např. Cr(VI) spolu s oxidy Fe a produkty oxidačně-redukčních reakcí zajišťují, že nedojde ke zpětné oxidaci Cr (Patterson et al., 1997). Kompozit Fe/FeS/BC vykazuje vynikající sorpční vlastnosti díky velkému specifickému povrchu BC, ačkoli přítomnost Fe/FeS snižuje celkový specifický povrch, což je kompenzováno extra silnými redukčními účinky materiálu (Yang et al., 2014).

7.4.1 Příklady sorpční účinnosti Fe/FeS/BC

Chrom

Lyu et al. (2017) se zabývali odstraněním Cr(VI) z laboratorních roztoků o koncentraci 50–300 mg/l pomocí biocharu modifikovaného sulfidy železa (FeS/BC) v porovnání s čistým BC a čistým FeS. Experiment byl prováděn po dobu 72 hodin při pH roztoku 5,5. Výsledkem byla zvýšená adsorpční kapacita modifikovaného FeS/BC (130,5 mg/g) oproti FeS (38,6 mg/g) a BC (25,4 mg/g). (Lyu et al., 2017)

Chromem a jeho odstraněním se zabývali i Qin et al. (2020). Pomocí chitosanem modifikovaného FeS/BC opět v porovnání s BC a FeS zjišťovali efektivnost materiálu pro záchyt Cr(VI) z laboratorně připravených roztoků o koncentraci 100 mg/l Cr(VI). I v tomto experimentu se prokázal materiál FeS/BC jako efektivnější (98,3% Cr(VI) odstraněného z roztoku) oproti FeS (78,9%) a BC (44,6%), ovšem s výraznou závislostí na pH (Qin et al., 2020).

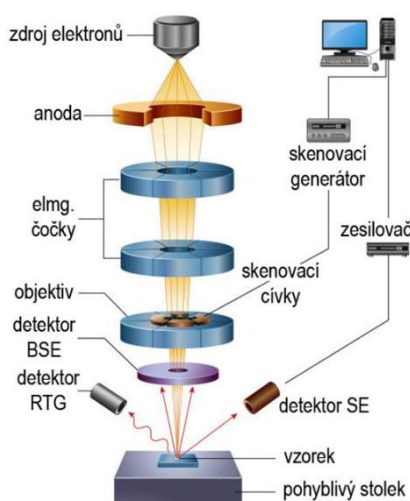
8. Vybrané metody studia pevných látek – sorbentů

Studium pevné fáze sorbentů před, po i během procesu remediace vod je velmi důležitou, avšak mnohdy opomíjenou, součástí výzkumu účinnosti sorbentů. Vzhledem ke schopnosti materiálů vázat na sebe kontaminanty různými mechanismy je nutné procesy probíhající na jejich povrchu studovat, ať už z hlediska složení (tj. koncentrace před sorpcí i po sorpci), tak i z hlediska morfologie (tj. změny na povrchu / ve struktuře materiálů). Díky vhodným metodám můžeme tedy určit, jaká metoda remediace (respektive jaký materiál) je pro danou lokalitu nejvhodnější.

8.1 Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronový mikroskop (SEM) slouží k pozorování povrchů vzorků (JEOL, 2006). Jedná se o jeden z nejuniverzálnějších přístrojů sloužících k analýze morfologie mikrostruktury a v závislosti na detektorech také k charakterizaci chemického složení (Zhou et al., 2007). Hlavní komponentou tohoto přístroje je elektronové dělo, kde dochází ke generování silného elektronového paprsku, který je zaostrován elektromagnetickými čočkami (Joy, 2003; Erdman et al., 2019) (Obr. 10). Jedná se o stabilní paprsek s vysokým proudem, nastavitelnou energií a malým rozptylem energie (Zhou et al., 2007). Tento paprsek je vytvářen ve vakuu a skenuje povrch vzorku pomocí elektromagnetických vychylovacích cívek (Joy, 2003). Vlivem interakce s povrchem vzorku vznikají sekundární a zpětně odražené elektrony, které jsou následně vysílány. Míra interakce souvisí s konkrétní maticí vzorku (JEOL, 2006; Erdman et al., 2019). Tyto odražené elektrony nesou informaci o povrchu/složení vzorku a tvorba výsledného obrazu povrchu vzorku je na nich tak závislá (Zhou et al., 2007). Pořízené obrázky tedy reprezentují morfologii vzorku v režimu sekundárních elektronů a tzv. chemický kontrast v režimu elektronů zpětně odražených (Erdman et al., 2019). Další součástí je takzvaná komora, ve které jsou umístěny vzorky, jež jsou analyzovány. Vzorky materiálů nemusí být při této analýze homogenního charakteru a nemusí mít hladký povrch (v případě, že nás zajímá morfologie). Pokud nás zajímá chemismus, pak je nutné, aby byl povrch dokonale hladký (čím více, tím přesnější je prvková analýza). Tato analýza vyžaduje, aby byl povrch vzorku vodivý a odváděl tak vznikající náboj, proto musí být nevodivé vzorky pokoveny. Materiál, jímž se pokovuje, bývá zlato (Au), platina (Pt), stříbro (Ag), chrom (Cr), zlato/palladium (Au/Pd), či uhlík (C). Pokud by náboj nebyl odváděn,

nebylo by možné dosáhnout potřebných zvětšení během analýzy a nebylo by možné provádět analýzu chemismu (Zhou et al., 2007; Vítková, 2018).



Obr. 10 Schéma skenovacího elektronového mikroskopu (převzato z www.fyzika.jreichl.com)

Informaci o složení vzorku poskytují charakteristické rentgenové paprsky, které jsou během interakce s elektronový svazkem emitovány ze vzorku a detekovány příslušným detektorem rentgenového záření (EDS nebo EDX, energiově disperzní spektrometr) (Zhou et al., 2007; Erdman et al., 2019). Pomocí softwaru lze následně určit konkrétní prvkové složení analyzovaného bodu či plochy, a to kvalitativně (tj. o který prvek se jedná) i semi-kvantitativně (v jakém množství) (Zhou et al., 2007).

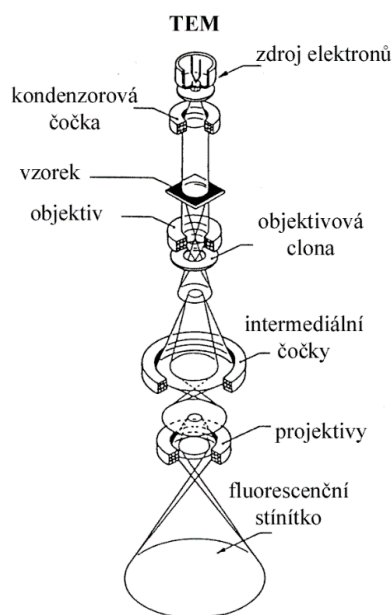
Příkladem využití skenovacího elektronového mikroskopu je výzkum, kterým se zabývali Song et al., (2006). Zkoumali vody s vysokým obsahem As (5,07 mg/l) z důlního drenážního systému a možnost jejich vyčištění pomocí síranu železitého ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) a kalcitu (CaCO_3). Samotný síran železitý tvoří pouze jemné koagulanty, proto byl přidán kalcit, který koagulaci zlepšuje. K zobrazení výsledků bylo využito právě metody SEM, díky které bylo možné zobrazit nachyтанé koaguláty na síranu a kalcitu a zároveň určit, že se jedná právě o sraženiny s As a nikoliv o samotný kalcit. Tato remediační metoda byla velmi úspěšná, kdy bylo z vody odstraněno 99 % As (Song et al., 2006).

Jiná studie využila SEM ke zlepšení vlastností stávajících materiálů pro remediaci prostředí. Příkladem může být výzkum kolektivu Chang et al. (2010), který studoval granulované aktivní uhlí a jeho modifikaci s použitím chloridu železnatého (FeCl_2). Pomocí metody SEM zjišťovali, zda byl chlorid na aktivním uhlí rovnoměrně rozprostřen (Chang et al., 2010).

8.2 Transmisní elektronová mikroskopie

Transmisní elektronová mikroskopie (TEM) je technika, při které je díky paprsku elektronů přes vzorek přenášén obraz. Elektronový svazek v případě této metody vzorkem přímo prochází a přístroj je tak schopný zobrazit vnitřní strukturu vzorku až po atomové rozlišení (Lin et al., 2011).

Přístroj se v podstatě skládá ze stejných komponent jako SEM, tj. vakuový systém, elektronové dělo a čočky (Reimer, 1984; Lin et al., 2011) (Obr. 11). Rozdíl mezi SEM a TEM je, že zatímco SEM využívá k vytvoření obrazu odražené a sekundární elektrony, TEM využívá elektrony prošlé přes vzorek. Výsledkem analýzy TEM může být informace o povrchu, struktuře vzorku a jeho složení (Reimer, 1984). K tomu, aby mohlo být určeno chemické složení vzorku, je nutné mít detektor rentgenového záření EDS (EDX) (Lin et al., 2011).

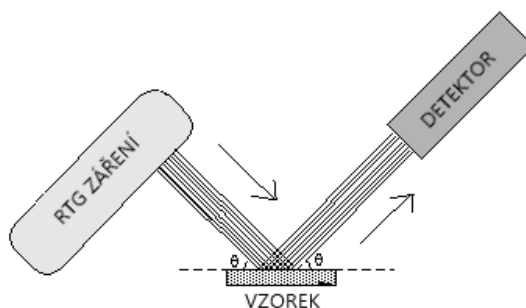


Obr. 11 Schéma transmisního elektronového mikroskopu (převzato a upraveno dle www.jointlab.upol.cz)

Transmisní elektronové mikroskopie může být využito stejně jako metody SEM k charakteristice nového materiálu sloužícího k odstraňování kontaminantů z prostředí, jak uvádějí například Ghosh et Luwang (2015) nebo Tawabini et al. (2011).

8.3 Rentgenová difrakce

Rentgenová prášková difrakce je jedna z nejběžnějších laboratorních analýz, díky které je možné identifikovat minerální fáze (To, 1999) a provádět kvantitativní strukturní analýzy krystalických materiálů (Warren, 1969). Difraktometr má tři hlavní komponenty: RTG lampu, detektor a držák na vzorek (Warren, 1969) (Obr. 12). Pro potřeby této analýzy musí být vzorek rozemletý na jemný prášek. Metoda využívá rentgenových paprsků (respektive elektromagnetického záření), jejichž vlnová délka se pohybuje v rozmezí od 10^{-12} – 10^{-8} m. Principem této metody je, že průchodem RTG záření vzorkem dochází k pružnému ohybu záření (difrakce), kdy směr a intenzita závisí na vnitřní struktuře vzorku. Tato metoda tedy umožňuje stanovit nejen amorfni či krystalický charakter vzorku, ale i identifikovat jednotlivé minerální fáze (Warren, 1969; To, 1999).



Obr. 12 Schéma rentgenové difrakce (převzato a upraveno z www.pruffle.mid.edu)

Výsledným záznamem je takzvaný difraktogram (graf polohy detektoru a intenzity) zobrazující tzv. píky (vrcholy), jejichž pozice v difraktogramu je unikátní pro každou látku jako otisk prstu pro člověka (To, 1999). Pomocí speciálního softwaru se provádí identifikace fází, a to na základě porovnání záznamu se záznamy v databázi RTG difraktogramu krystalických materiálů. Metoda práškové difrakce je vhodná pro charakterizaci a identifikaci monokrystalických i polykrystalických materiálů (To, 1999).

Jedním z výzkumů, kde bylo využito RTG difrakce byl výzkum probíhající v Itálii, v oblasti postižené těžební činností, která způsobila kontaminaci rizikovými kovy. Byly zde odebrány vzorky vod z odtoků a sedimenty. Pro určení obsahu kovů byl proveden rozklad v kyselině, a pro charakteristiku minerálů právě RTG difrakce, ze které bylo zjištěno, jaké minerály sedimenty obsahují. Výzkum byl prováděn za účelem zjištění vhodné metody pro remediaci prostředí. (Concas et al., 2006)

9. Metodika

9.1 Chemikálie a laboratorní vybavení

- Kyselina dusičná HNO₃ (0,001, 0,01, 0,1 M)
- Hydroxid sodný NaOH (0,001, 0,01, 0,1 M)
- 65% kyselina dusičná (HNO₃)
- Demineralizovaná voda, IWA 120 iol, WATEK
- Pufrační roztoky pro kalibraci pH elektrody (pH 4, 7, 10)
- PE zkumavky
- PE lahve 250 ml
- Stříkačky
- Stříkačkové filtry z acetátu celulózy (velikost pórů 0,45 μm)
- Membránové filtry z acetátu celulózy (velikost pórů 0,45 μm)
- Vakuová filtrační aparatura
- Pipety, Eppendorf
- Magnetické míchadlo + magnet
- Digitální analytické váhy, Mettler toledo
- SA7 vortex mixér, Stuart
- Třepačka, GFL 3006
- pH metr 3310, WTW
- Kombinovaná pH elektroda SenTix® 41, WTW
- digitální Multimetr 3420, WTW s kombinovanou IDS elektrodou SenTix® ORP 900, WTW a s vodivostní celou TetraCon® 925, WTW
- ICP-OES 730 series (Agilent Technologies) (optická emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem) (operátoři: Ing. Adéla Šípková, Ph.D. a Ing. Andrea Žitková, KGEV ČZU)
- ICP-MS iCAP Q (Thermo Scientific) (hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem) (operátoři: Ing. Adéla Šípková, Ph.D. a Ing. Andrea Žitková, KGEV ČZU)
- Analyzátor uhlíku TOC-L CPH C (Shimadzu) (operátor: Ing. Marie Králová, KGEV ČZU)
- HPLC ICS-2000 (Dionex) (vysokoúčinná kapalinová chromatografie) (operátor: Lenka Jílková, PřF UK)

- SEM/EDX: skenovací elektronový mikroskop TESCAN VEGA3XMU (TESCAN Brno, s.r.o.) s energiově disperzním spektrometrem Bruker QUANTAX200 (operátor: Mgr. Noemi Mészárosová, Geologický ústav AV ČR, v.v.i.)
- XRD D2 PHASER XE-T (Bruker) (rentgenový difraktometr) (operátor: Ing. Barbora Hudcová, Ph.D.)

9.2 Použité sorbenty

Materiály využitě jako adsorbenty pro laboratorní experimenty byly nanoželezo NANOFER STAR (nZVI; NANO IRON, s.r.o.), biochar (BC) a jeho kompozity nZVI/BC a Fe/FeS/BC. Biochar byl připraven pyrolýzou dřevních pilin v dusíkové atmosféře (směs borovicového a smrkového dřeva) při teplotě 700 °C. V případě kompozitu nZVI/BC se jednalo o pyrolýzu (700 °C) dřevních pilin impregnovaných suspenzí s prekurzorem Fe. Pro přípravu kompozitu Fe/FeS/BC byly dřevní piliny promíchány v suspenzi s vodou s prekurzory obsahujícími Fe a S, vysušeny při 80 °C a pyrolyzovány při teplotě 800 °C. Příprava biocharu a kompozitních materiálů probíhala v Regionálním centru pokročilých technologií a materiálů při Palackého univerzitě v Olomouci (Mgr. Kristýna Pospíšková, Ph.D.).

Použití částic nanoželeza s povrchovou stabilizací (NANOFER STAR) vyžaduje aktivaci nanočástic v husté vodné suspenzi. Pro zachování stejných experimentálních podmínek byla aktivace provedena se všemi testovanými materiály. Pro každý jednotlivý test bylo do 15 ml zkumavek naváženo 0,5 g materiálu, který byl následně smíchán spolu se 2 ml demineralizované vody (pro zachování doporučeného poměru 1:4). Suspenze byla následně intenzivně míchána pomocí vortex mixéru po dobu 3x3 minuty v po sobě jdoucích cyklech a nechala se odstát následujících 48 hodin dle pokynů výrobce. Třetí den byl materiál znovu promíchán 1x3 minuty, a to těsně před započítím experimentu.

Aktivované materiály byly následně použity pro kinetické a adsorpční experimenty a také testovány v interakci s reálnými vodami odebranými v terénu. Pro kinetické a rovnovážné experimenty se nepoužíval BC, protože byl na základě prvotních experimentů vyhodnocen jako neefektivní.

9.3 Kinetické experimenty

Pro účely studia kinetiky adsorpce byly využity roztoky As a Sb o koncentraci 10^{-4} M. Jednotlivé roztoky byly připraveny do odměrných baněk o objemu 2 l rozpuštěním $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,052 g) v elektrolytu NaNO_3 (0,01 M) (1,7002 g) a KSb(OH)_6 (0,052 g) v elektrolytu KNO_3 (0,01 M) (2,022 g). Rozdílných elektrolytů bylo využito z důsledku možné precipitace Sb a Na. Poměr pevná látka/kapalina byl ve všech experimentech 1 g/l. Kinetické adsorpční experimenty byly provedeny při třech různých podmínkách – bez úpravy pH a při kontrolovaném pH 6 a pH 7. Konstantní hodnoty pH během všech experimentů byly udržovány manuálním přidáváním roztoků HNO_3 a NaOH (koncentrace 0,001, 0,01, 0,1 M). Materiály byly smíchány s roztoky (500 ml) s využitím magnetického míchadla (750 otáček/min), aby se zabránilo sedimentaci materiálu. Vzorky byly odebírány v daných časových intervalech (1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120 min) a zároveň bylo při každém odběru zaznamenáno pH suspenze (u vzorků bez úpravy pH). Odebráno bylo vždy 10 ml suspenze, která byla přefiltrována pomocí stříkačkových filtrů z acetátu celulózy (velikost pórů 0,45 μm), dále naředěna 10x demineralizovanou vodou (1 ml roztoku, 9 ml demineralizované vody) a následně analyzována pomocí ICP-OES (Agilent Technologies 700 Series) ke zjištění koncentrací jednotlivých prvků obsažených v roztoku. Zbylá suspenze byla přefiltrována pomocí vakuové pumpy pomocí membránového filtru o velikosti pórů 0,20 μm . Vlhká pevná látka zachycená na filtru se dále nechala sušit při pokojové teplotě (Obr. 13) pro účely analýzy pevné fáze. Získaná kinetická adsorpční data byla proložena nelineární formou kinetiky pseudo-prvního a pseudo-druhého řádu v programu Origin 9.0 (Gupta et Bhattacharyya, 2011). Kinetika prvního řádu je definována podle rovnice:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$$

kde q_t a q_e popisují adsorbované množství v čase t (min) a rovnovážném čase e , a konstanta k_1 (min^{-1}) je koeficient rychlosti pseudo-prvního řádu. Kinetika druhého řádu je dána rovnicí:

$$q_t = k_2 q_e^2 t / (1 + k_2 q_e t)$$

kde q_t a q_e (mg/g) odpovídají adsorbovanému množství v čase t (min) a v rovnovážném čase e , a konstanta k_2 [g(mg/min)] představuje koeficient rychlosti pseudo-druhého řádu (Gupta and Bhattacharyya, 2011; Simonin et al., 2016).

Dle výsledků Simonin (2016) byla pro modelování vybrána pouze data před dosažením rovnováhy odpovídající záchytu kolem 85 %.



Obr. 13 Ukázka pevné fáze sorbentů získané po filtraci (autor fotografie: T. Dudková, 2019)

9.4 Rovnovážné experimenty

Pro rovnovážné experimenty byly roztoky připraveny pomocí stejných látek jako u kinetických experimentů (včetně roztoků KNO_3 a NaNO_3). Koncentrace roztoků As a Sb byly následující: 0,00002 M, 0,0002 M, 0,0004 M, 0,001 M, 0,002 M a 0,004 M. Materiály byly smíchány s jednotlivými roztoky (500 ml) a následně byly provedeny adsorpční experimenty pro jednotlivé koncentrace s využitím magnetického míchadla (750 otáček/min) (Obr. 14). Experimenty byly provedeny při kontrolovaném pH 6, kde konstantní hodnoty pH během všech pokusů byly udržovány přidáváním roztoků HNO_3 a NaOH (koncentrace 0,001, 0,01, 0,1 M). Odebráno bylo vždy 10 ml roztoku před započítáním experimentu a 2x10 ml suspenze na konci experimentu, která byla přefiltrována pomocí stříkačkových filtrů z acetátu celulózy (velikost pórů 0,45 μm). Jednotlivé vzorky byly následně ředěny viz Tab. 3. Zbylá suspenze byla přefiltrována pomocí vakuové pumpy a membránového filtru (0,20 μm). Vlhká pevná látka zachycená filtrací se nechala sušit při pokojové teplotě pro následné analýzy pevné fáze. Naředěné roztoky byly dále analyzovány pomocí ICP-OES (Agilent Technologies 700 Series). Získaná adsorpční data byla následně proložena nelineární

formou Langmuirova a Freundlichova modelu v programu Origin 9.0 (Limousin et al., 2007).



Obr. 14 Průběh experimentu (autor fotografie: T. Dudková, 2019)

Tab. 3 Ředění odebraných vzorků

Koncentrace	0,00002 M	0,0002 M	0,0004 M	0,001 M	0,002 M	0,004 M
Ředění As	0x	2x	3x	10x	20x	30x
Ředění Sb	0x	3x	5x	15x	30x	50x

9.5 Testování sorbentů v reálných kontaminovaných vodách

9.5.1 Terénní odběry

Další část experimentů byla provedena s kontaminovanými důlními vodami, které byly odebrány na vytipovaných místech na východním Slovensku (RNDr. Lubomír Jurkovič, PhD., Univerzita Komenského v Bratislavě). Konkrétně se jednalo o lokalitu Poproč – výtok mírně kyselá až neutrální důlní vody ze štoly Agnes a alkalický výtok z Okrového pole pod štolou Agnes s hlavními kontaminanty As a Sb – a lokalitu Smolník – výtok kyselá důlní vody. Minimálně 48 hod před samotným odběrem byly materiály (tj. BC, nZVI/BC, nZVI a Fe/FeS/BC) nejprve aktivovány, tj. bylo naváženo vždy 0,5 g pevné látky a přidána demineralizovaná voda pro vytvoření husté suspenze, která byla intenzivně promíchána (viz. postup popsáný v kapitole 9.2). Na každé lokalitě, respektive odběrovém místě bylo následně odebráno celkem 2500 ml vzorku vody přes netkanou textilií (mechanická filtrace pro účely zachycení větších částic nebo mechanických nečistot. Odebrané vzorky vod byly spolu s připravenými aktivovanými sorbenty přelity do jednotlivých PE lahví o objemu 250 ml. Celkem bylo připraveno 10 testovacích vzorků z každého odběrového místa (tj. 4 sorpční materiály + kontrolní vzorek bez sorbentu vždy pro dva časové intervaly experimentu = 2x5x250 ml). Lahve byly ihned uzavřeny a důkladně protřepány. Přímo na místě byly změřeny fyzikálně-chemické parametry (Eh, pH a elektrická konduktivita EC) odebraných vzorků vod. Zároveň byl vždy odebrán a na místě zfiltrován (0,45 µm filtr) reprezentativní vzorek pro ICP-OES (na místě okyselen HNO₃), TOC a IC analýzu. Všechny vzorky byly během transportu chlazeny v polystyrenových boxech.

9.5.2 Laboratorní testování

Po převozu do laboratoře byly vzorky vloženy na třepačku, kde byly třepány po celou dobu experimentu. Byly stanoveny dva reakční časy, a to 1 týden (T1) a 10 týdnů (T2). Po uběhnutí daného časového intervalu byly vzorky postupně sundány ze třepačky a nechány 10 minut odstát. Poté bylo změřeno Eh, pH a EC suspenze. Po změření parametrů bylo odebráno 50 ml suspenze, která byla přefiltrována pomocí stříkačkových filtrů (0,45 μm) (Obr. 15 a 16). Zbytek suspenze byl přefiltrován přes 0,45 μm filtry pomocí vakuové filtrace a membránového filtru za účelem získání pevné fáze, která byla následně usušena při pokojové teplotě připravena pro další analýzy. Prázdné lahve se nechaly rovněž vyschnout při pokojové teplotě, a následně z nich byl seškrábán zbylý zachycený materiál, který sloužil k analýzám pevné fáze. Vzorky filtrátů byly naředěny v závislosti na detekčních limitech a kalibraci jednotlivých přístrojů, které byly využity k analýzám (Tab. 4.).



Obr. 15 Zfiltrované vzorky důlních vod v čase T1 (autor fotografie: T. Dudková, 2019)



Obr. 16 Zfiltrované vzorky důlních vod v čase T2 (autor fotografie: T. Dudková, 2019)

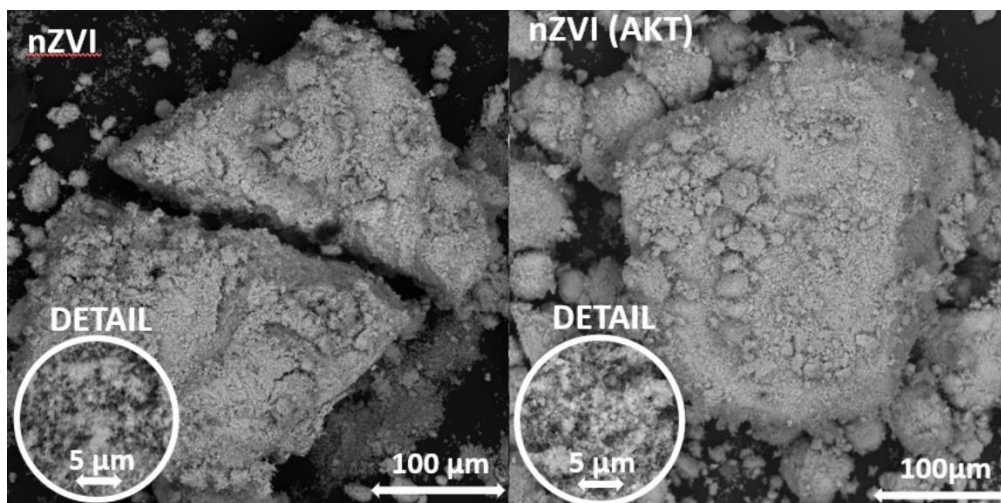
Tab. 4 Typ analýz roztoku a ředění

ICP-OES+ICP-MS (V=10 ml)	TOC/TC/TN (V=22,5 ml)	ICH (anionty) (V=10 ml)
Neředěné – okyselené	10x (demineralizovaná H ₂ O)	10x (demineralizovaná H ₂ O)
10x (2 % HNO ₃)		
50x (2 % HNO ₃)		

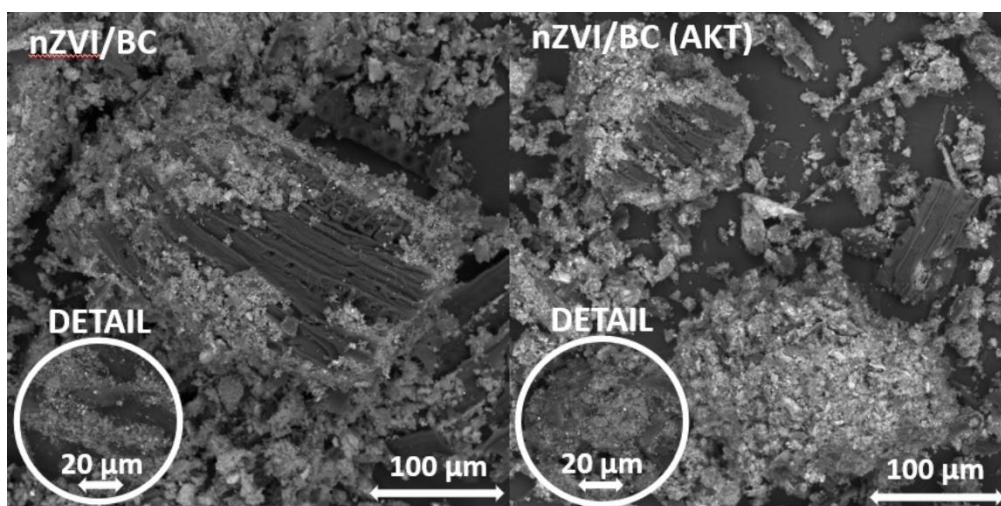
10. Výsledky

10.1 Studované materiály

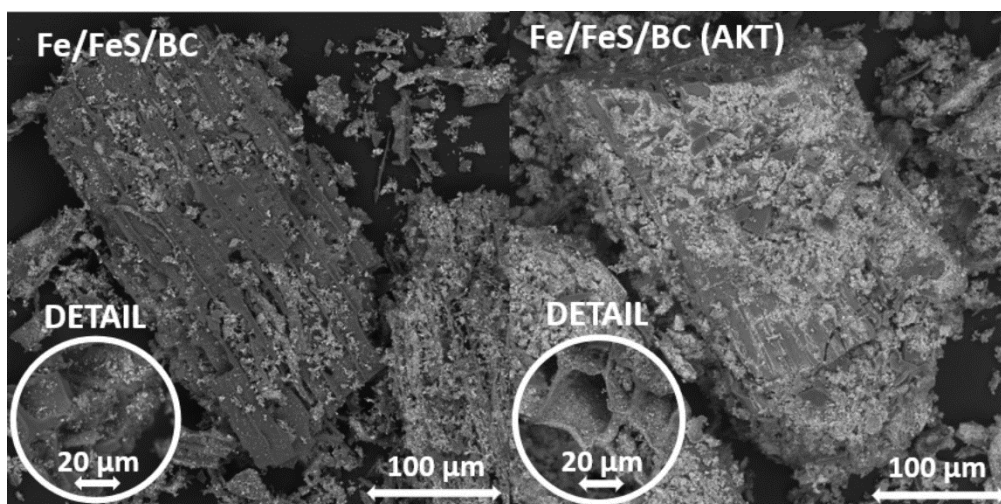
Materiály před adsorpcí byly analyzovány z hlediska jejich složení a morfologie pomocí SEM/EDX a XRD. Pro porovnání byly analyzovány jak čisté neaktivované materiály, tak materiály po aktivaci ve vodné suspenzi. Dle SEM analýzy je patrné, že materiál nZVI (Obr. 17) nemá žádnou výraznou změnu povrchu před a po aktivaci. Na Obr. 18 je vyobrazen materiál nZVI/BC, na jehož povrchu lze vidět různá nehomogenní místa. Vyskytují se zde oblasti, kde je téměř čistý BC, tj. není zde patrný povlak Fe a je patrná pórovitá struktura BC, ale také místa s nahromaděným Fe na povrchu materiálu (světlejší oblasti). Oblasti s nahromaděným Fe jsou místa, která mají potenciální schopnost záchytu zkoumaných kontaminantů (tj. As a Sb). I na materiálu Fe/FeS/BC (Obr. 19) jsou vidět oblasti charakteristické pro BC, avšak zde je na rozdíl od nZVI/BC patrný jistý povlak (světlejší povrch ve srovnání s čistým BC). Dále jsou zde vidět místa, kde je patrný silnější povlak Fe. Lze tedy předpokládat, že záchyt As a Sb proběhne na obou částech tohoto materiálu, tj. na světlejších místech s malým povrchem je předpokládán menší záchyt As/Sb a na místech se silným povrchem naopak vyšší záchyt As/Sb. Materiály před a po aktivaci nevykazovaly žádné vizuální morfologické změny, z tohoto důvodu bylo dále zhodnoceno chemické složení pomocí EDX.



Obr. 17 SEM analýza — materiál nZVI (vlevo bez úpravy, vpravo aktivovaný)



Obr. 18 SEM analýza — materiál nZVI/BC (vlevo bez úpravy, vpravo aktivovaný)



Obr. 19 SEM analýza — materiál Fe/FeS/BC (vlevo bez úpravy, vpravo aktivovaný)

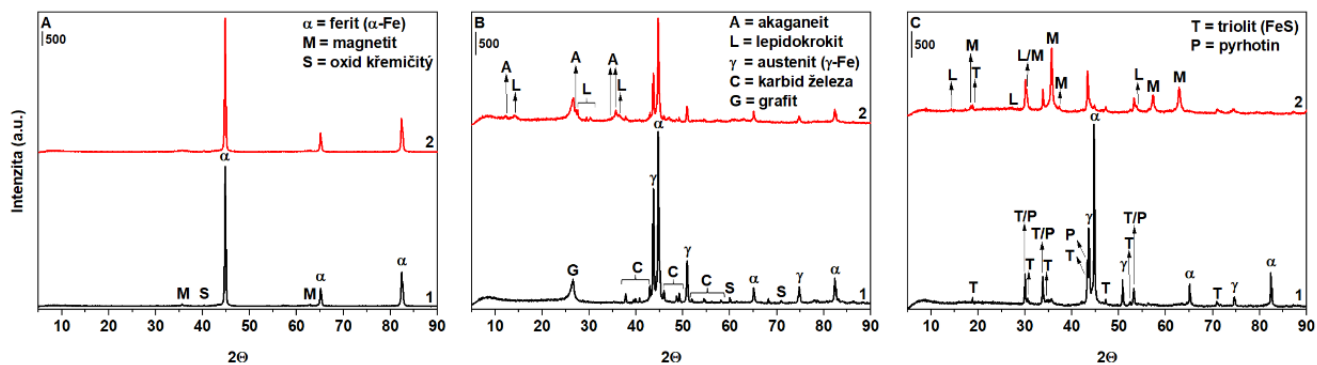
Chemické složení získané analýzou EDX studovaných materiálů před a po aktivaci je uvedeno v Tab. 5 (zastoupení jednotlivých prvků je uvedeno v hmotnostních procentech). Zde je patrné, že nejvíce hm.% Fe obsahuje materiál nZVI, jelikož se jedná o nulamocnou formu Fe (pouze s mírnou příměsí Si). Po aktivaci nZVI nejsou patrné žádné významné změny v obsahu O (pouze nepatrné navýšení) spojené s oxidací materiálu, naopak u zbývajících materiálů lze vidět, že spolu s aktivací roste obsah O (výrazněji u Fe/FeS/BC). Během aktivace rovněž dochází k mírnému vymývání Si, a to převážně z nZVI/BC a Fe/FeS/BC. U materiálů na bázi BC jsou vidět i další prvky související se strukturou BC (Ca), nebo se samotnou syntézou kompozitu (S).

Tab. 5 analýza EDX pro materiály bez úprav a aktivované materiály (AKT) (v hm.%) (hodnoty získané průměrem z několika měření a jejich odchylka)

Materiál	O	Si	Ca	S	Fe
nZVI	6,77±0,76	1,41±0,05	-	-	85,9±1,90
nZVI (AKT)	8,11±2,08	1,42±0,12	-	-	82,3±1,29
nZVI/BC	2,03±0,79	1,21±0,12	0,91±0,54	-	66,2±3,97
nZVI/BC (AKT)	8,60±3,31	0,97±0,22	0,40±0,20	-	62,1±3,87
Fe/FeS/BC	4,48±1,21	1,07±0,14	0,20±0,00	16,0±4,71	64,3±4,98
Fe/FeS/BC (AKT)	20,7±5,31	0,52±0,17	0,18±0,04	8,21±2,54	59,9±3,71

Výsledek analýzy XRD pro samotné materiály před a po aktivaci je uveden na Obr. 20. Zde je patrné, že materiál nZVI před a po aktivaci nevykazuje téměř žádné změny, a to ani v intenzitě, což znamená, že při pouhé aktivaci nedochází ke vzniku oxidů/hydroxidů Fe. Oproti tomu u materiálů nZVI/BC a Fe/FeS/BC dochází ke vzniku nových linií, které odpovídají vznikům oxidů/hydroxidů Fe. U nZVI/BC se jedná o akaganeit (β -Fe³⁺O(OH,Cl)) a lepidokrokit (γ -Fe³⁺O(OH)). Zároveň se zde významně snížily linie odpovídající nZVI (α -Fe a γ -Fe). U Fe/FeS/BC se jedná převážně o magnetit (Fe₃O₄), ale také o lepidokrokit. Zde se zároveň snižují linie stejně

jako u nZVI/BC pro nZVI (α -Fe a γ -Fe), ale také pro FeS (troilit (Fe^{2+}S) a pyrhotin ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ (kde $x=0-0,17$))).

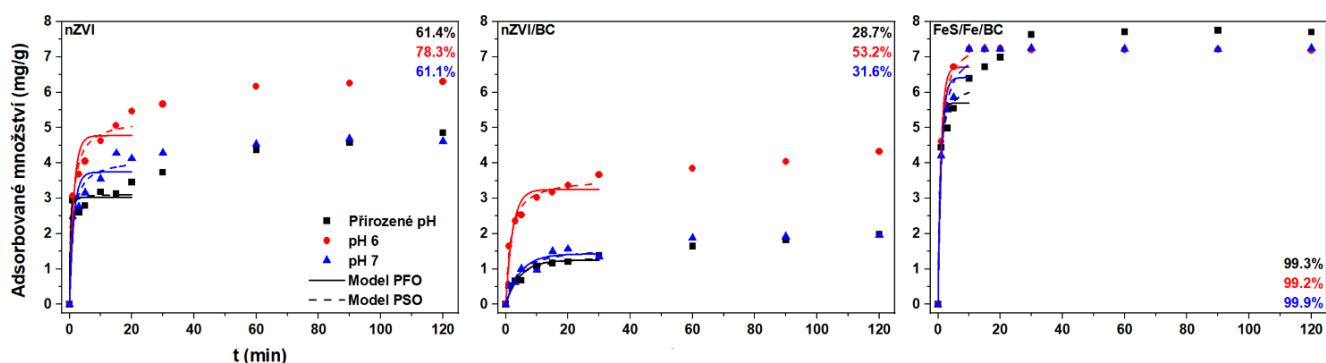


Obr. 20 Záznam difraktogramu XRD analýzy materiálů. A: nZVI, B: nZVI/BC, C: Fe/FeS/BC, 1: materiál bez úprav, 2: materiál po aktivaci

10.2 Kinetické experimenty

10.2.1 Analýza kapalné fáze

Získaná data z kinetických experimentů byla vynesena do grafů a následně proložena modelem pseudo-prvního a pseudo-druhého řádu. Jednotlivé body v grafech odpovídají množství adsorbovaného As či Sb v mg/g v čase jednotlivých odběrů. Linie pak odpovídají jednotlivým modelům pro daná data. Z výsledků pro As (viz Obr. 21) je patrné, že pro kinetické experimenty s As byl nejefektivnějším materiálem Fe/FeS/BC, který při pH 7 naadsorboval za daných podmínek po přepočtu až 99,9 % As. Tento materiál byl rovněž schopen naadsorbovat více As při přirozeném pH i pH 6 oproti nZVI a nZVI/BC. V případě nZVI bylo naadsorbováno největší množství za daných podmínek při pH 6. U nZVI/BC lze pozorovat, že efektivita tohoto materiálu je ze všech tří testovaných materiálů nejnižší (53,2 %) při pH 6. Při přirozeném pH a pH 7 se efektivita dále snížila o 20 %. Obecně byly všechny materiály nejefektivnější při pH 6.



Obr. 21 Grafické znázornění adsorbovaného množství As v závislosti na čase, proložené modelem pseudo-prvního (PFO) a pseudo-druhého řádu (PSO), pro testované materiály při různých hodnotách pH.

Následně byla získaná data proložena pomocí modelu pseudo-prvního a pseudo-druhého řádu a byly zhodnoceny získané parametry a hodnota korelačního koeficientu (R^2) související s přesností proložení dat daným modelem, tj. jak model odpovídá naměřeným datům (Tab. 6). Nejvyšších hodnot dosáhl korelační koeficient pro data popisující sorpci As na Fe/FeS/BC při pH 6 pro pseudo-druhý řád, kdy tato hodnota dosáhla 0,99. Nejméně přesný byl naopak model pro nZVI při pH 7 pro pseudo-první řád (0,87). Ve všech případech jsou kinetická data lépe popsána modelem pseudo-druhého řádu. Z tohoto důvodu byly porovnány pouze rychlostní konstanty (tj. kvantitativní zhodnocení rychlosti adsorpce) a adsorbované množství získané z proložení dat tímto modelem.

Nejvyšší hodnota rychlostní konstanty byla pozorována u materiálu nZVI při přirozeném pH ($2,39 \text{ min}^{-1}$). U ostatních materiálů a hodnot pH se pak tato hodnota pohybovala v rozmezí $0,16\text{--}0,33 \text{ min}^{-1}$. Z Tab. 6 je patrné, že hodnoty jsou značně variabilní a přímo nekorelují s materiálem s nejvyšší adsorpční efektivitou za daných podmínek kinetického experimentu. Důvodem může být např. kineticky náročnější mechanismus, který vede sice k vyšším adsorbovaným množstvím, ale je časově náročnější (např. chemisorpce).

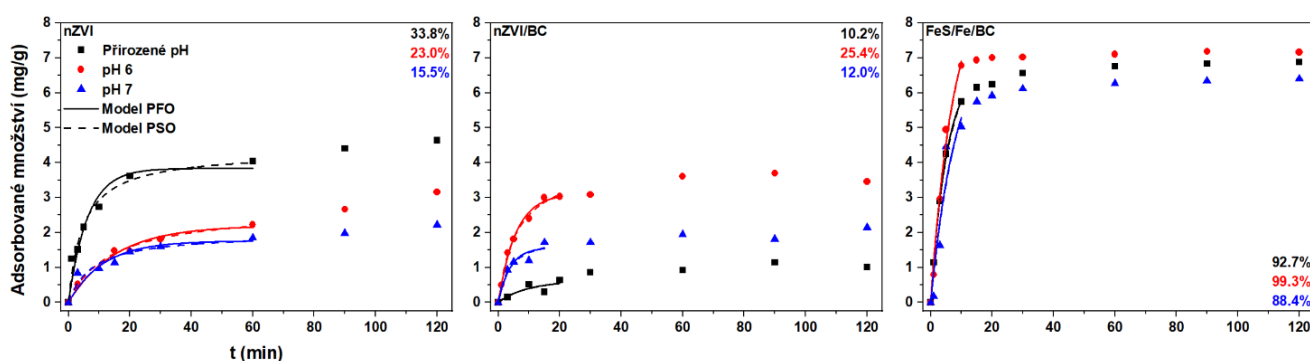
Nejvyšší hodnota adsorbovaného množství byla dosažena u materiálu Fe/FeS/BC. V případě modelu pseudo-druhého řádu se výsledné hodnoty pohybovaly mezi $6,29\text{--}7,56 \text{ mg/g}$. Nevyšší hodnoty byly pro Fe/FeS/BC pozorovány při pH 6 a 7, naopak při přirozeném pH hodnoty klesly průměrně o 1 mg/g . Nejnižší adsorbované množství bylo pozorováno u materiálu nZVI/BC, kde se hodnoty pohybovaly od $1,44$ do $3,59 \text{ mg/g}$, kdy tato maximální hodnota byla dosažena při pH 6 (jinak se hodnoty držely při nižší hranici). Více As byl oproti nZVI/BC schopen v průměru naadsorbovat materiál nZVI, což je dáno i poměrově nižším zastoupením samotného nZVI (Fe je aktivní fáze pro adsorpci) na povrchu nZVI/BC.

Za daných podmínek lze tedy pro kinetické experimenty zhodnotit, že nejvíce efektivním materiálem byl Fe/FeS/BC, a to zejména při pH 6, kdy je sice rychlost adsorpce poměrně nízká ($1,03 \text{ min}^{-1}$), avšak je schopen naadsorbovat vysoké množství As ($7,56 \text{ mg/g}$) v porovnání s ostatními materiály či hodnotami pH. Nejvhodnějším modelem pro všechna data je pak model pseudo-druhého řádu.

Tab. 6 Získané parametry pseudo-prvního a pseudo-druhého řádu – rychlostní konstanta (k), adsorbované množství za daných podmínek (q) a korelační koeficient (R^2)

As	pH	k (min^{-1})	q (mg/g)	R^2
Pseudoprvní řád				
nZVI	-	3,49	3,03	0,93
	6	0,75	0,24	0,90
	7	0,74	3,75	0,87
nZVI/BC	-	0,22	1,26	0,89
	6	0,46	3,25	0,93
	7	0,22	1,43	0,88
Fe/FeS/BC	-	1,42	5,70	0,95
	6	1,03	6,71	0,96
	7	0,94	6,42	0,94
Pseudodruhý řád		k_2 [g(mg/min)]		
nZVI	-	2,39	3,13	0,94
	6	0,20	5,28	0,96
	7	0,25	4,14	0,94
nZVI/BC	-	0,20	1,44	0,93
	6	0,19	3,59	0,98
	7	0,17	1,65	0,90
Fe/FeS/BC	-	0,33	6,29	0,98
	6	0,18	7,56	0,99
	7	0,16	7,37	0,98

Z výsledků (viz Obr. 22) je patrné, že v případě kinetických experimentů s Sb byl nejefektivnějším materiálem Fe/FeS/BC, stejně jako v případě adsorpčních experimentů s As. Nejvíce (99,3 %) se adsorbovalo při pH 6, což rovněž odpovídá experimentům s As, tj. vyšší adsorpční efektivita při nižší hodnotě pH. Materiál nZVI vychází jako druhý nejefektivnější materiál (průměrný záchyt 15,5–33,8 %), zatímco efektivita záchytu s využitím nZVI/BC dosahovala průměrně pouhých 10,2–25,4 %.



Obr. 22 Grafické znázornění adsorbovaného množství Sb v závislosti na čase, proložené modelem pseudo-prvního (PFO) a pseudo-druhého řádu (PSO), pro testované materiály při různých hodnotách pH.

Získaná data byla rovněž proložena pomocí modelu pseudo-prvního a pseudo-druhého řádu a byly zhodnoceny získané parametry a hodnota korelačního koeficientu (R^2) pro jednotlivé materiály a hodnoty pH (Tab. 7). Z hodnot korelačních koeficientů je patrné, že nejlepšího proložení bylo dosaženo s využitím obou modelů u Fe/FeS/BC při přirozeném pH, kdy je proložení modely v podstatě totožné. V průměru byla data rovněž lépe popsána pomocí modelu pseudo-druhého řádu, avšak na rozdíl od As byl rozdíl mezi jednotlivými modely u všech materiálů minimální.

Rychlostní konstanta u kinetických experimentů s Sb dosahovala nejvyšších hodnot pro nZVI/BC při pH 7. V porovnání s konstantami u nZVI a Fe/FeS/BC je tato hodnota mnohem vyšší (u Fe/FeS/BC až o jeden až dva řády). Hodnoty pro Fe/FeS/BC u modelu pseudo-druhého řádu jsou oproti hodnotám stejného materiálu pro experimenty s As o dva řády nižší, ovšem pro model pseudo-prvního řádu jsou tyto hodnoty velmi podobné. Obecně lze u Sb pozorovat všeobecně nižší hodnoty této konstanty pro pseudo-druhý řád.

Nejvyšší adsorbované množství za daných podmínek bylo rovněž pozorováno u materiálu Fe/FeS/BC, kdy dosáhlo maxima při pH 6 s využitím modelu pseudo-druhého řádu (14,6 mg/g). Stejně jako u experimentů s As byl schopen v průměru naadsorbovat více Sb materiál nZVI oproti nZVI/BC. Obecně bylo naadsorbováno více Sb při pH 6, vyskytly se zde ovšem i výjimky, např. u nZVI bylo v případě obou modelů dosaženo vyšší efektivity při přirozeném pH.

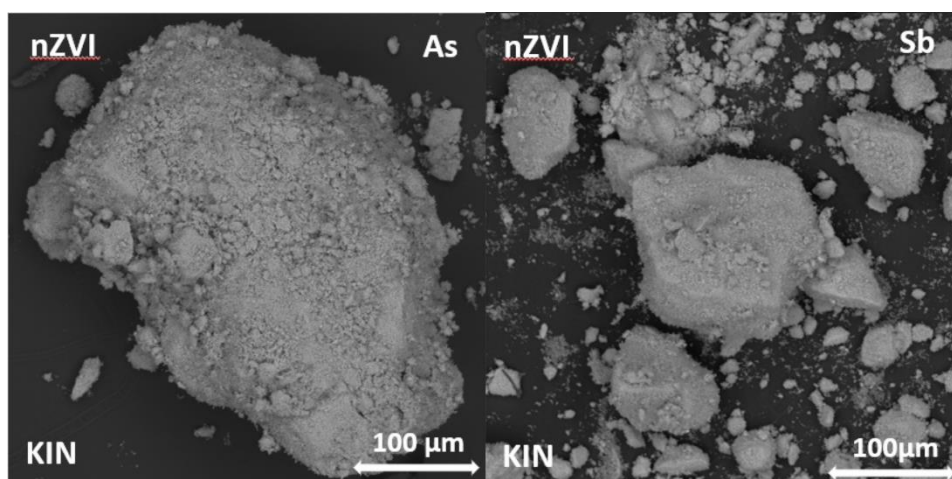
Za daných podmínek tedy pro kinetické experimenty s Sb vychází jako nejvíce efektivní materiál Fe/FeS/BC při pH 6, kdy data nejlépe odpovídají modelu pseudo-druhého řádu. Na druhou stranu je nutné zmínit, že celková rychlost adsorpce dosahuje ve srovnání s ostatními materiály nižších hodnot, avšak adsorbované množství je výrazně vyšší.

Tab. 7 Doplnková tabulka pro vypočtené parametry – rychlostní konstanta (k), maximální adsorbované množství za daných podmínek (q) a korelační koeficient (R^2)

Sb	pH	k (min^{-1})	q (mg/g)	R^2
Pseudoprvní řád				
nZVI	-	0,16	3,84	0,94
	6	0,07	2,20	0,98
	7	0,09	1,76	0,88
nZVI/BC	-	0,11	0,62	0,72
	6	0,18	3,11	0,99
	7	0,26	1,57	0,92
Fe/FeS/BC	-	0,19	6,78	0,99
	6	0,14	9,19	0,99
	7	0,12	7,45	0,88
Pseudodruhý řád		k_2 [g(mg/min)]		
nZVI	-	0,05	4,32	0,97
	6	0,03	2,68	0,99
	7	0,06	1,99	0,92
nZVI/BC	-	0,10	0,87	0,73
	6	0,04	4,02	0,99
	7	0,14	1,94	0,94
Fe/FeS/BC	-	0,01	9,86	0,99
	6	0,01	14,60	0,98
	7	0,01	12,59	0,87

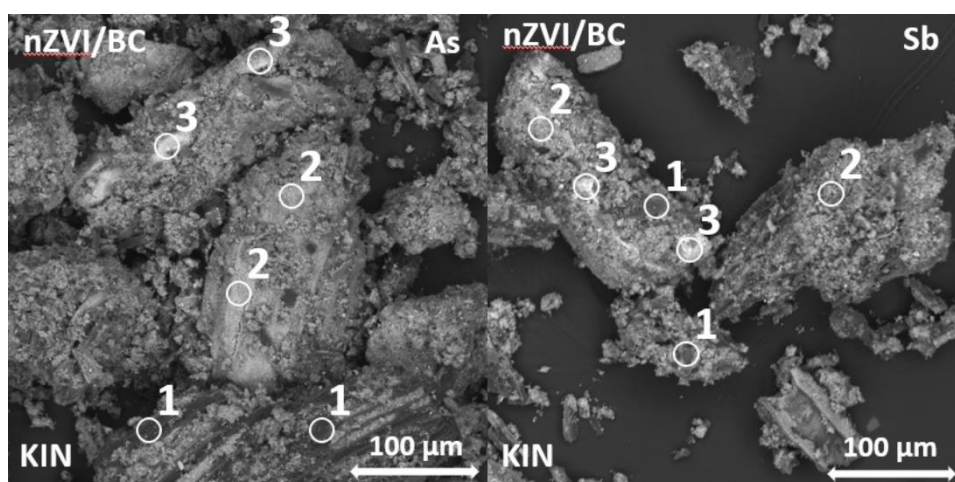
10.2.2 Analýza pevné fáze

Z výsledků SEM pro materiály po kinetickém experimentu s As a Sb bylo pozorováno, že u nZVI dochází k homogennímu rozložení As na jeho povrchu (viz Obr. 23 a Tab. 8). Antimon byl pro tento materiál pod mezí detekce (pravděpodobně z důvodu homogenní distribuce v malém množství po celém povrchu materiálu), ale z výsledků (Obr. 18) je patrné, že jeho jisté množství bylo zachyceno.



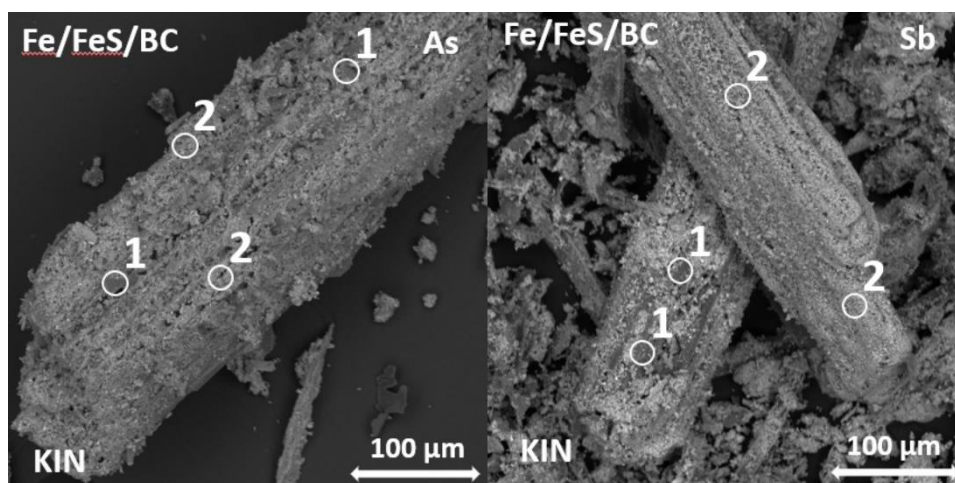
Obr. 23 SEM analýza — materiál nZVI po kinetickém experimentu (vlevo As, vpravo Sb)

U materiálu nZVI/BC nebylo dle předpokladů z analýzy samotného materiálu toto homogenní rozložení pozorováno ani pro jeden z posuzovaných prvků. Na Obr. 24 jsou viditelná místa, která odpovídají pouze čistému BC (1) bez As i Sb, jelikož efektivní složka pro záchyt As/Sb je právě Fe (nikoliv BC). Dále lze pozorovat oblasti s méně oxidovaným povrchem (2), kde je patrné jisté zastoupení As i Sb (viz Tab. 8) a dále pak více oxidovaná místa (výrazně světlejší povrch), kde bylo zachyceno významně více As a Sb. Na základě těchto výsledků lze usoudit, že míra oxidace materiálu má v případě záchytu As a Sb na nZVI/BC velmi významný vliv.



Obr. 24 SEM analýza — materiál nZVI po kinetickém experimentu (vlevo As, vpravo Sb) s označenými body měření

U materiálu Fe/FeS/BC (Obr. 25) bylo zjištěno, že materiál zachytil v jisté míře As i Sb všude na svém povrchu, jak již bylo avizováno ze samotné morfologie a chemického složení původního materiálu. V oblastech s viditelně menším povlakem Fe na povrchu materiálu (1) bylo rovněž patrné menší hm.% As i Sb. Dále lze pozorovat místa s větším povlakem Fe (2), kde je rovněž patrné větší hm.% As i Sb (viz Tab. 8). U tohoto materiálu má tedy vliv i samotná mocnost Fe povlaku (v porovnání s nZVI/BC, kde má vliv hlavně oxidace – nebyl zde znatelný rozdíl v Fe), jelikož s klesající mocností povlaku klesá obsah O i Fe (a naopak).



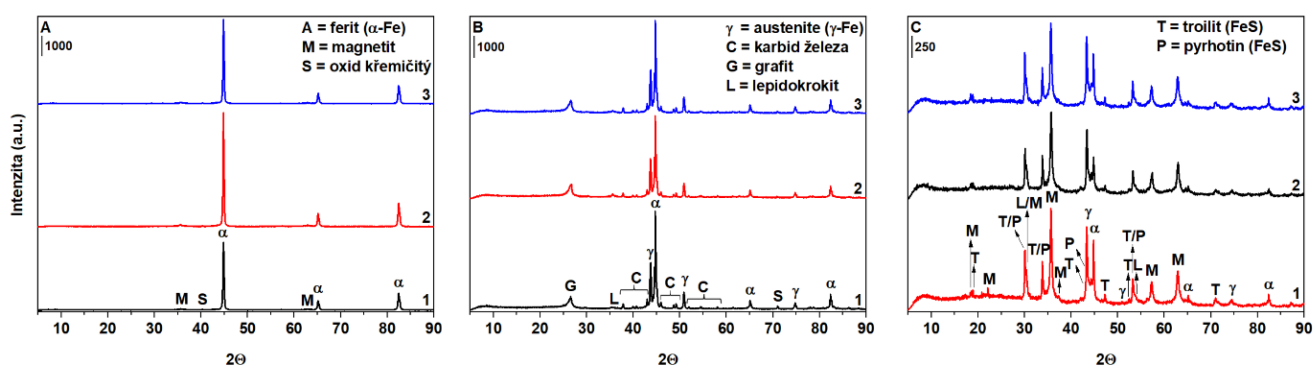
Obr. 25 SEM analýza — materiál Fe/FeS/BC po kinetickém experimentu (vlevo As, vpravo Sb) s označenými body měření

Tab. 8 Kinetika As a Sb – analýza EDX (v hm.%) (hodnoty získané průměrem ze několika měření a jejich odchylka)

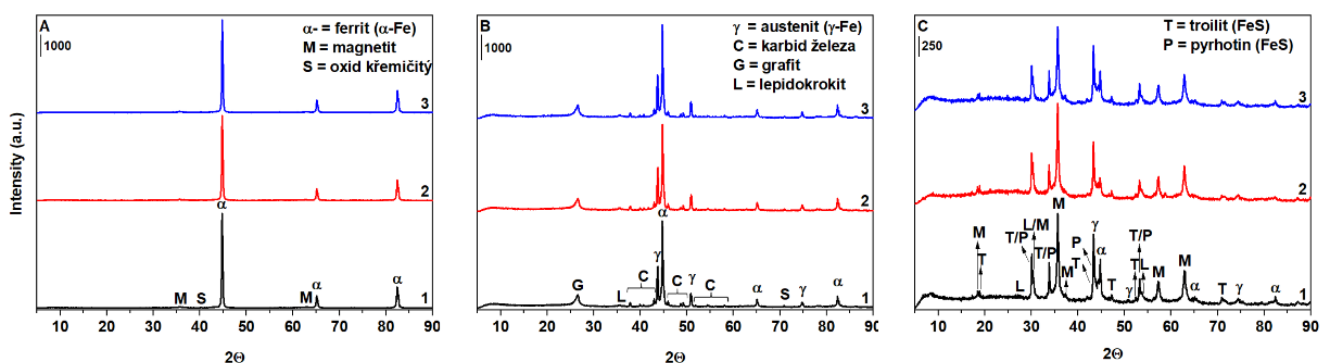
Materiál	Bod*	O	Si	Ca	Fe	S	As	Sb
nZVI (As)	-	8,84±2,25	1,39±0,05	-	80,4±0,55	-	0,41±0,13	-
nZVI/BC (As)	1	3,95±0,36	0,20±0,02	0,70±0,37	5,89±0,88	0,29±0,04	-	-
	2	7,01±2,84	1,15±0,03	0,26±0,04	63,5±1,75	-	0,95±0,57	-
	3	22,0±6,30	1,24±0,20	0,45±0,07	54,4±2,80	-	5,30±1,43	-
Fe/FeS/BC (As)	1	13,1±2,54	0,47±0,00	-	36,3±5,23	11,2±1,02	0,62±0,00	±
	2	20,0±3,18	0,95±0,23	-	55,8±2,24	8,16±0,95	1,05±0,34	-
nZVI (Sb)	-	10,4±2,96	1,91±1,06	-	81,9±3,96	-	-	< DL**
nZVI/BC (Sb)	1	4,30±2,85	0,84±0,03	-	36,4±2,64	0,18±0,00	-	-
	2	4,92±0,29	0,99±0,18	-	56,6±0,31	-	-	2,10±0,99
	3	18,9±0,70	0,66±0,10	-	53,1±1,43	-	-	7,24±0,71
Fe/FeS/BC (Sb)	1	11,9±2,13	0,24±0,10	-	36,7±5,58	13,5±2,18	-	0,71±0,36
	2	20,1±2,59	0,77±0,29	-	58,8±3,31	7,88±2,14	-	2,22±0,66

* body odpovídají Obr. 23-25 ** pod detekčním limitem

Analýza XRD (Obr. 26 a 27) ukázala, že vzorky nZVI a Fe/FeS/BC odpovídají vzorkům po aktivaci a při adsorpci tak nedochází k žádným změnám ve struktuře materiálů. U nZVI/BC bylo zjištěno totéž, ale je patrné, že došlo k významnému snížení píků, které odpovídají oxidům/hydroxidům železa ve srovnání s čistým materiálem po aktivaci.



Obr. 26 Záznam XRD difraktogramu studovaných materiálů po kinetickém experimentu s As. A: nZVI, B: nZVI/BC, C: Fe/FeS/BC, linie 1: bez úpravy pH, linie 2: pH 6, linie 3: pH 7

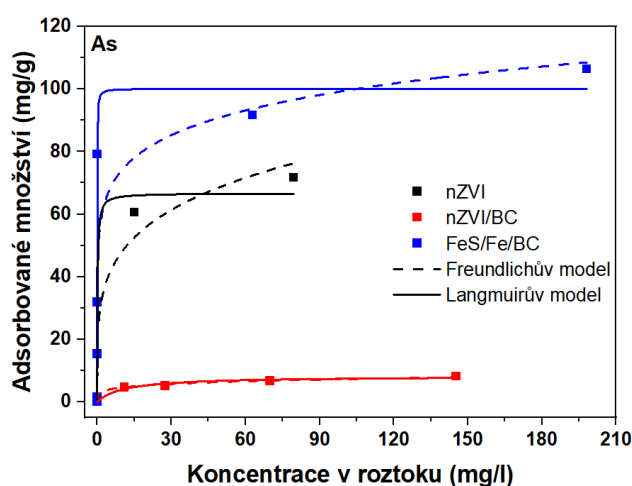


Obr. 27 Záznam XRD difraktogramu studovaných materiálů po kinetickém experimentu s Sb. A: nZVI, B: nZVI/BC, C: Fe/FeS/BC, linie 1: bez úpravy pH, linie 2: pH 6, linie 3: pH 7

10.3 Rovnovážné experimenty

10.3.1 Analýza kapalné fáze

Výsledky získané z rovnovážných adsorpčních experimentů pro As jsou uvedeny na Obr. 28 a parametry získané modelováním dat pomocí Langmuirova a Freundlichova modelu v Tab. 9. Pro zhodnocení kvality proložení experimentálních dat bylo nezbytné analyzovat získané korelační koeficienty pro jednotlivé modely, kdy je patrné, že pro nZVI/BC je vhodnější model Freundlichův. Naopak pro nZVI a Fe/FeS/BC bylo dosaženo lepšího proložení s využitím Langmuirova modelu. Pro zhodnocení efektivity materiálů se nejčastěji používá konstanty q_{\max} a K_L získané z Langmuirova modelu. Z tohoto důvodu byly tyto konstanty využity i pro účely srovnání studovaných materiálů. Na základě hodnoty q_{\max} , která udává maximální možné naadsorbované množství As pro daný materiál, je vidět, že největší sorpční kapacitu má materiál Fe/FeS/BC a dále pak nZVI. Jako nejméně efektivní se opět jeví (stejně jako u kinetických experimentů) materiál nZVI/BC, pro který jsou hodnoty q_{\max} několiknásobně menší než pro ostatní materiály. Na základě hodnoty K_L , která udává afinitu (tj. míru ochoty látky navázat se na povrch) pro daný materiál, je patrné, že nejvyšších hodnot bylo rovněž dosaženo v případě Fe/FeS/BC a nejnižších hodnot pak v případě nZVI/BC.

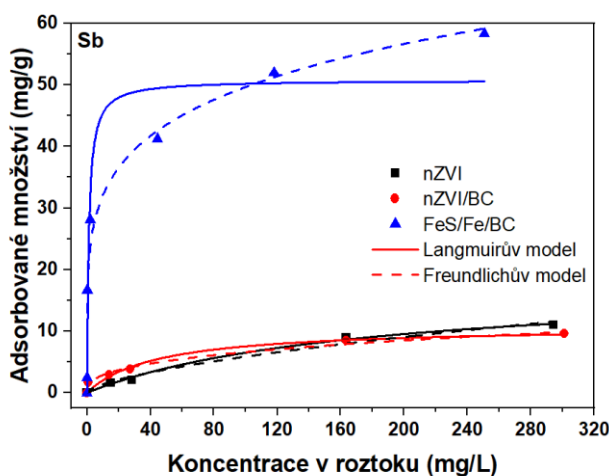


Obr. 28 Graf koncentrace As v roztoku v závislosti na adsorbovaném množství proložené pomocí Langmuirova a Freundlichova modelu.

Tab. 9 Parametry nelineárního modelování pomocí Langmuirova a Freundlichova modelu pro adsorpci As

As	K_L (L/mg)	q_{max} (mg/g)	R^2
Langmuirův model			
nZVI	5,97	66,72	0,98
nZVI/BC	0,09	8,28	0,90
Fe/FeS/BC	31,09	100,20	0,94
Freundlichův model			
	n	K_f [(mg/g)(L/mg)^{1/n}]	
nZVI	4,48	28,72	0,95
nZVI/BC	5,01	2,93	0,99
Fe/FeS/BC	7,82	55,17	0,76

Výsledky získané z rovnovážných adsorpčních experimentů pro As jsou uvedeny na Obr. 29 a parametry získané modelováním dat pomocí Langmuirova a Freundlichova modelu v Tab. 10. Pro zhodnocení kvality proložení experimentálních dat bylo rovněž nezbytné analyzovat získané korelační koeficienty pro jednotlivé modely. Z výsledků je patrné, že byla experimentální data pro nZVI/BC a Fe/FeS/BC lépe popsána pomocí Freundlichova modelu, naopak data popisující adsorpci Sb na ZVI lépe odpovídala Langmuirovu modelu. Je však patrné, že v porovnání s As je efektivita nZVI výrazně snížena a téměř odpovídá nZVI/BC. Nejvyšší afinity bylo rovněž dosaženo v případě Fe/FeS/BC.



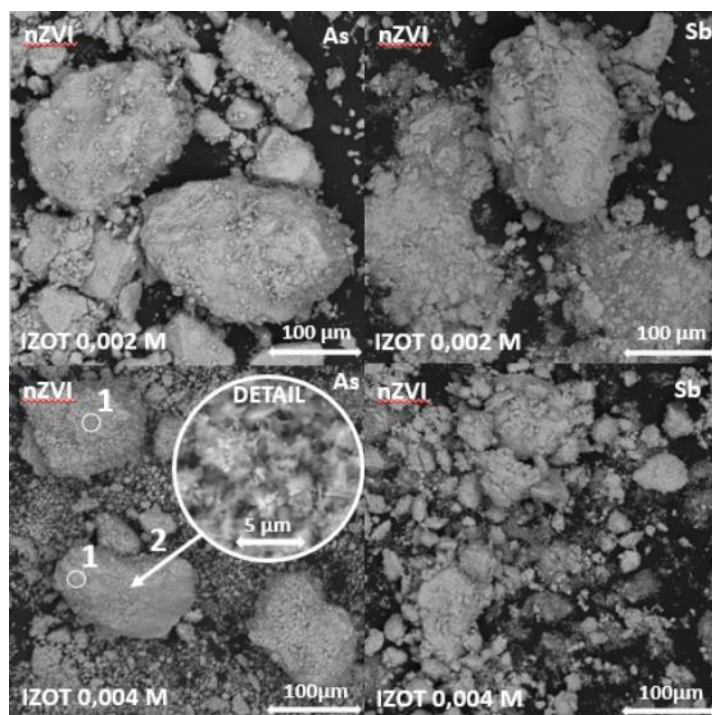
Obr. 29 Graf koncentrace Sb v roztoku v závislosti na adsorbovaném množství proložení pomocí Langmuirova a Freundlichova modelu

Tab. 10 Parametry nelineárního modelování pomocí Langmuirova a Freundlichova modelu pro adsorpci Sb

Sb	k (L/mg)	q _{max} (mg/g)	R ²
Langmuirův model			
nZVI	0,01	17,85	1,00
nZVI/BC	0,02	10,86	0,96
Fe/FeS/BC	0,84	50,80	0,92
Freundlichův model			
	n	K_f [(mg g⁻¹)(L/mg)^{1/n}]	
nZVI	1,59	0,32	0,98
nZVI/BC	2,75	1,24	0,99
Fe/FeS/BC	5,25	20,67	0,98

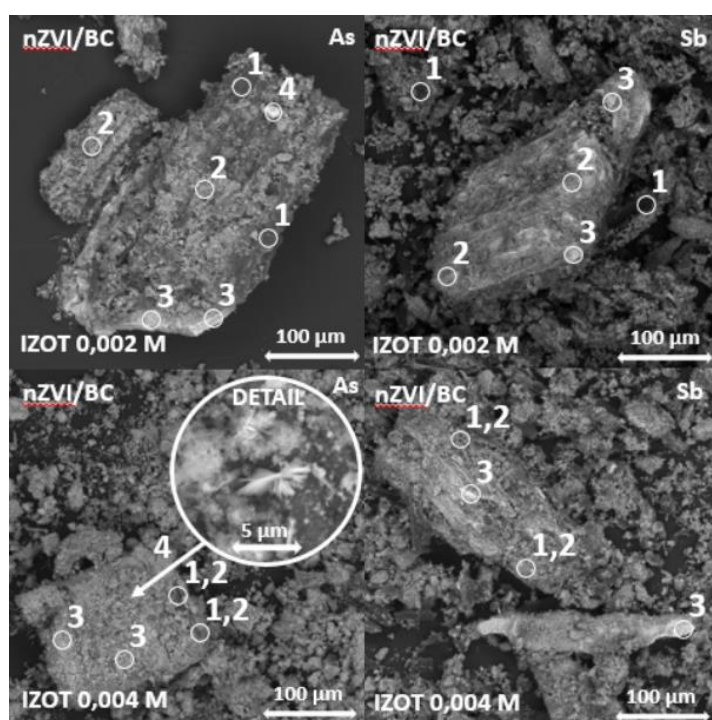
10.3.2 Analýza pevné fáze

Analýza pevné fáze materiálů po rovnovážném adsorpčním experimentu byla stejně jako u kinetických experimentů provedena pomocí SEM/EDX a XRD. Byly studovány vždy dvě koncentrace, a to 0,002 M a 0,004 M pro zhodnocení možných dalších vlivů na adsorpci vlivem rozdílných koncentrací (např. precipitace). Pro koncentraci 0,002 M u nZVI (Obr. 30, Tab. 11) je patrné homogenní rozložení (stejně jako v případě kinetických experimentů) pro As i Sb. Totéž platí i pro koncentraci 0,004 M v případě Sb. Avšak v případě vyšší koncentrace As docházelo na povrchu nZVI ke vzniku sraženin Fe-As (viz detail na Obr. 30 vlevo dole), kde bylo výrazně větší množství As ve srovnání se zbytkem materiálu. Identifikace vzniklých precipitátů byla dále provedena pomocí XRD.



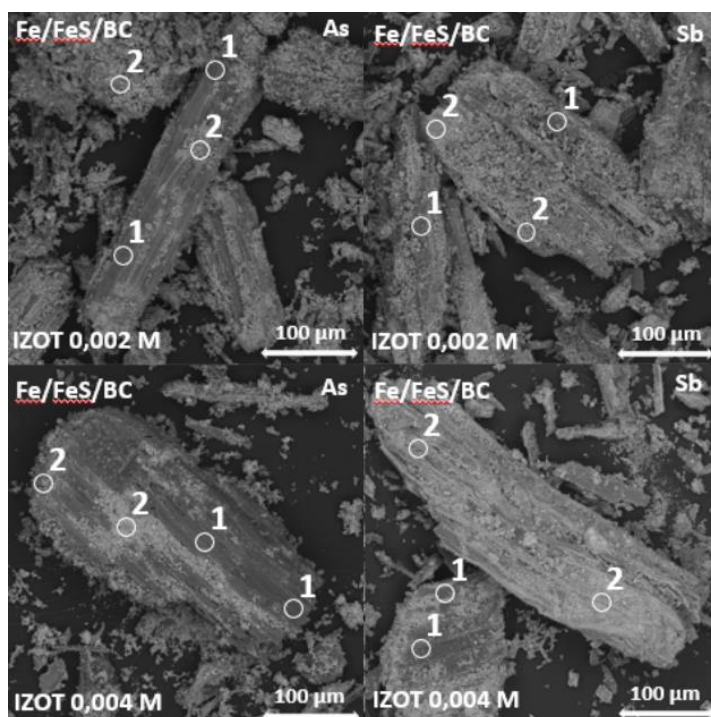
Obr. 30 SEM analýza — materiál nZVI po rovnovážném experimentu s As a Sb (nahore c=0,002 M, dole c=0,004 M, vlevo As, vpravo Sb) s označenými body měření a detailem

V případě materiálu nZVI/BC (viz Obr. 31) není patrné homogenní rozložení u žádné koncentrace ani pro jeden z vybraných prvků (stejně jako u kinetických experimentů s nZVI/BC). U tohoto materiálu bylo navíc nezbytné vyhodnotit měřené body (1) a (2) (Tab. 11) dohromady z důvodu, že nebylo možné detekovat samotný BC a získané výsledky tak byly ovlivněné okolím (vyšší výskyt Fe, než by tomu bylo pro samotný BC). V případě koncentrace 0,002 M je rovněž patrný výskyt světlejších bodů pro As s vyšším obsahem Fe (3) (viz. Tab. 11). Nebyl zde však pozorován vznik sraženin. U koncentrace 0,004 M však došlo stejně jako v případě samotného nZVI u As při vyšší koncentraci ke vzniku sraženiny (viz detail na Obr. 31 vlevo dole). Vzniklé precipitáty byly dále analyzovány pomocí XRD.



Obr. 31 SEM analýza — materiál nZVI/BC po rovnovážném experimentu s As a Sb (nahore $c=0,002$ M, dole $c=0,004$ M, vlevo As, vpravo Sb) s označenými body měření a detailem

U materiálu Fe/FeS/BC (Obr. 32) bylo pozorováno nehomogenní rozložení, které odpovídalo výsledkům získaným v případě kinetických experimentů. Navíc zde nebyl patrný vznik žádných sraženin.



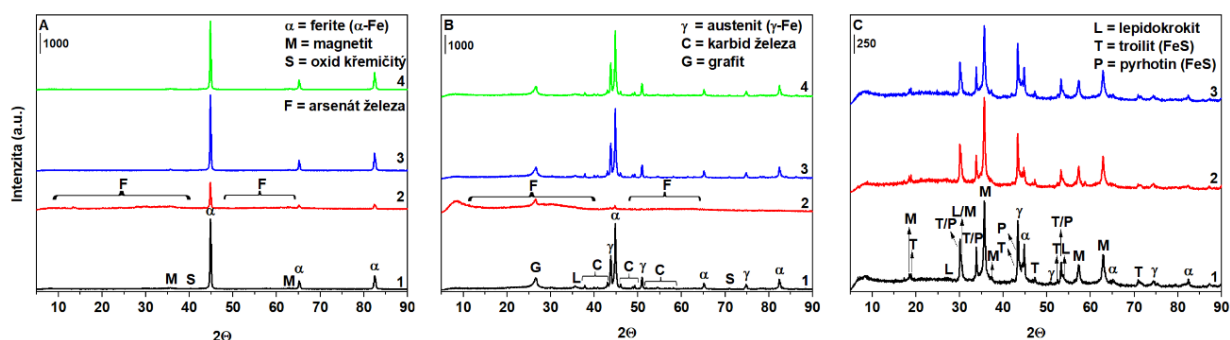
Obr. 32 SEM analýza — materiál Fe/FeS/BC po rovnovážném experimentu s As a Sb (nahore $c=0,002\text{ M}$, dole $c=0,004\text{ M}$, vlevo As, vpravo Sb) s označenými body měření a detailem

Tab. 11 analýza EDX pro materiály po rovnovážných experimentech (v hm.%)

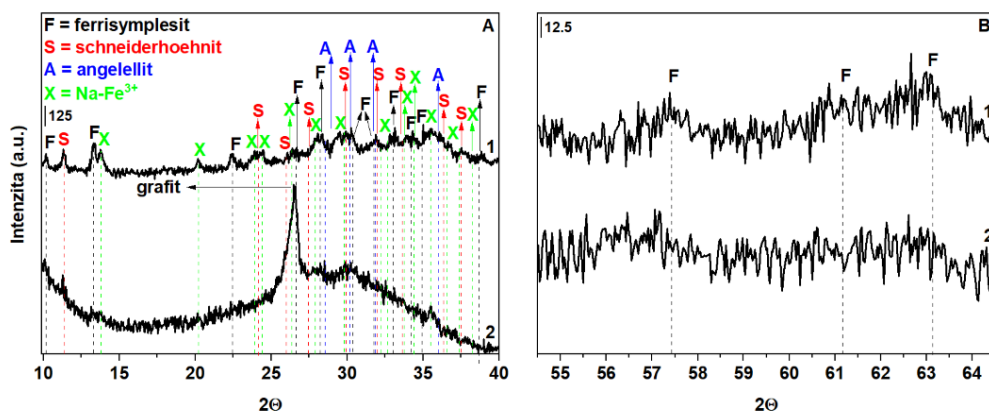
Materiál	Bod*	O	Si	Ca	Fe	S	As	Sb
0,002 M								
nZVI (As)	-	12,4±1,61	1,05±0,15	-	70,0±3,52	-	5,63±1,76	-
nZVI/BC (As)	1	3,95±0,36	0,20±0,02	0,70±0,37	5,89±0,88	0,29±0,04	-	-
	2	7,50±1,81	1,51±0,17	-	61,7±1,65	-	1,11±0,31	-
	3	33,2±2,23	0,41±0,06	-	58,7±1,54	-	1,59±0,16	-
	4 (detail)	20,9	1,08	-	66,1	-	6,44	-
Fe/FeS/BC (As)	1	15,8±2,47	-	-	38,5±1,20	14,1±2,26	1,37±0,28	-
	2	20,8±4,55	0,54±0,24	-	47,1±3,04	7,31±1,76	8,70±1,82	-
nZVI (Sb)	-	7,78±1,81	1,37±0,14	-	78,1±0,95	-	-	0,57±0,09
nZVI/BC (Sb)	1	3,11±1,65	0,55±0,10	-	16,9±2,42	0,34±0,00	-	0,95±0,00
	2	7,64±0,00	1,54±0,00	-	60,9±0,00	-	-	6,50±0,00
	3	17,1±4,15	0,72±0,07	-	48,6±2,27	-	-	18,6±1,46
Fe/FeS/BC (Sb)	1	21,6±3,38	0,49±0,19	-	50,8±8,98	7,11±3,07	-	7,38±1,15
	2	21,8±2,65	0,43±0,15	-	48,1±2,43	5,75±2,23	-	13,4±0,74
0,004 M								
nZVI (As)	1	33,2±1,66	0,68±0,06	-	45,8±4,57	-	13,8±1,97	-
	2 (detail)	35,5	0,61	-	35,3	-	23,5	-
nZVI/BC (As)	1 a 2	17,7±2,03	0,64±0,19	0,36±0,01	25,6±0,60	-	14,5±2,03	-
	3	27,8±4,87	0,32±0,03	-	31,2±1,70	-	21,1±1,65	-
	4 (detail)	32,3	-	-	31,2	-	27,3	-
Fe/FeS/BC (As)	1	11,2±3,39	-	-	30,5±1,01	14,0±1,31	0,75±0,28	-
	2	16,5±2,90	0,59±0,10	-	52,3±7,06	6,30±1,00	11,6±3,09	-
nZVI (Sb)	-	7,34±0,93	1,42±0,25	-	79,5±1,55	-	-	1,04±0,25
nZVI/BC (Sb)	1 a 2	6,84±1,92	1,19±0,28	-	47,8±3,77	0,17±0,00	-	3,03±0,41
	3	11,0±5,48	0,65±0,17	-	49,5±5,93	-	-	19,9±1,46
Fe/FeS/BC (Sb)	1	15,0±4,94	0,25±0,09	-	40,0±6,48	12,7±4,96	-	5,59±1,47
	2	20,8±2,45	0,49±0,29	-	46,9±5,89	8,36±3,11	-	14,3±3,92

* body odpovídají obr.30-32

Při vyhodnocování výsledků rovnovážných experimentů z XRD analýzy (Obr. 33) je patrné, že u nZVI vedla vyšší koncentrace As k výraznému snížení linií odpovídající α -Fe, ale také k vytvoření nových linií, které odpovídají různým arseničnanům na bázi Fe (Obr. 34A). Díky překryvu linií a amorfnímu charakteru některých vzniklých fází je záznam v těchto místech značně zašuměný, bylo však možné analyzovat jednotlivé vzniklé fáze. Při nižších koncentracích As nejsou již žádné změny v liniích patrné. Změny v liniích při vyšší koncentraci As lze pozorovat i u nZVI/BC, a to především snížení linií odpovídající α -Fe a γ -Fe a dále výskyt nových linií odpovídající různým arseničnanům na bázi Fe. Zde však nelze z důvodu značně amorfního charakteru jednoznačně určit jednotlivé fáze (viz Obr. 34B). Lze však předpokládat, že se bude jednat o stejné fáze jako v případě nZVI. Materiál Fe/FeS/BC nevykazoval žádné změny v porovnání se vzorkem po aktivaci (viz Obr. 22), což potvrzuje výsledky získané pomocí SEM/EDX analýzy.



Obr. 33 Záznam difraktogramu XRD analýzy po rovnovážném experimentu s As a Sb. A: nZVI, B: nZVI/BC, C: Fe/FeS/BC, 1.linie koncentrace 0.002 M As, 2.linie koncentrace 0.004 M As, 3.linie koncentrace 0.002 M Sb, 4.linie koncentrace 0.004 M Sb



Obr. 34 Záznam difraktogramu XRD analýzy po rovnovážném experimentu s As a Sb. A: Detail záznamu pro nZVI s As, B: Detail záznamu pro nZVI/BC s As

10.4 Experiment s důlními vodami

V rámci experimentu s důlními vodami byly pro jednotlivé odebrané vzorky vod přímo na místě a v čase odběru změřeny hodnoty parametrů pH, Eh a EC, které jsou uvedeny v Tab. 12. Hodnoty naměřené ve dvou reakčních časech po interakci se sorbenty (v případě kontrolního vzorku bez sorbentu) jsou uvedeny v Tab. 13, a to v čase T1 (pro vody, které byly třepány týden) a T2 (pro vody, které byly třepány 10 týdnů). Po srovnání hodnot pH jsou patrné významné rozdíly mezi jednotlivými sorbenty a kontrolou a různá odezva pH v závislosti na čase. Vzorky vod z Okrového pole vykazovaly nejstabilnější hodnoty v čase, zatímco u vzorků vod ze štoly ve Smolníku a štoly Agnes byly změny pH v čase významnější. Významné snížení pH v čase T2 oproti T1 lze pozorovat u vod ze štoly ve Smolníku, a to v případě kontrolních vzorků (Tab. 13) i mezi vodou odebranou přímo na místě (Tab. 12) a po aplikaci sorbentů (Tab. 13). V případě vod ze štoly Agnes došlo ke snížení pH v porovnání s vodou odebranou přímo na místě pouze v případě kontroly a materiálu BC (u těchto vod je patrný opětovný nárůst pH v čase T2). Po aplikaci sorbentů nZVI, nZVI/BC a Fe/FeS/BC se pH zvýšilo v čase T1, avšak následně došlo k jeho opětovnému snížení v čase T2. Podobných výsledků bylo dosaženo i v případě vod z Okrového pole (s výjimkou BC, kdy došlo v čase T2 ke zvýšení pH, a nZVI, kdy došlo v čase T1 ke snížení pH), kde navíc nebyly patrné téměř žádné rozdíly mezi kontrolou v časech T1 a T2. Nejvýraznějších změn v časech T1 a T2 bylo dosaženo u nZVI/BC (z 6,64 na 2,75) a Fe/FeS/BC (z 6,31 na 3,53) pro vodu ze štoly ve Smolníku a nZVI (z 9,17 na 6,39) pro vodu ze štoly Agnes. Nejvýznamnější nárůst Eh v čase byl pak pozorován u nZVI/BC ve všech vodách, nZVI ve vodě ze štoly Agnes a Smolníku a Fe/FeS/BC ve vodě ze Smolníku. V případě vod ze štoly Agnes a Smolník je patrná závislost pH a Eh, kde pH negativně koreluje s Eh ($r = -0,93$ až $-0,99$). Hodnoty EC se s výjimkou vzorků ze Smolníku výrazně nemění. V Tab. 14 jsou uvedené hodnoty koncentrací jednotlivých prvků pro vody odebrané přímo v terénu, kde je patrné, že nevyšší obsah As je na lokalitě Agnes a nejvíce Sb na lokalitě Smolník. U lokality Smolník jsou také pozorovány velmi vysoké hodnoty SO_4^{2-} , Mn, Fe a Al oproti Agnes a Okrovému poli. Pro srovnání efektivity jednotlivých materiálů bylo v následujících kapitolách nezbytné zhodnotit každou lokalitu zvlášť s ohledem na variabilitu jejich složení.

Tab. 12 Vybrané parametry měřené při odebrání vzorků

	pH	Eh (mV)	EC	EC
Štola Agnes	6,5	215	652	μS/cm
Okrové pole	8	448	560	μS/cm
Smolník	4,3	484	2,57	μS/cm

Tab. 13 Naměřené hodnoty reálných vod ze Slovenska ve dvou reakčních časech (T1, T2) (hodnoty Eh přepočtené vzhledem k referenční elektrodě)

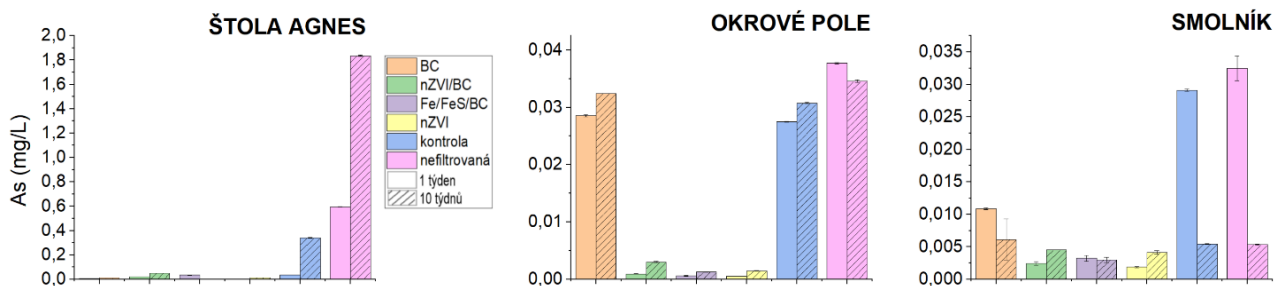
	T1	pH	Eh	EC	T2	pH	Eh	EC
Štola Agnes				μS/cm				μS/cm
BC		6,23	351	574		7,01	470	572
nZVI-BC		7,73	-199	627		6,41	502	600
Fe/FeS/BC		7,57	25	639		6,52	255	582
nZVI		9,17	-251	515		6,39	148	596
Kontrola		6,14	371	564		6,97	437	562
Okrové pole				μS/cm				μS/cm
BC		7,73	332	572		7,5	433	578
nZVI-BC		8,91	-261	496		8,1	424	562
Fe/FeS/BC		8,32	111	521		6,96	448	574
nZVI		7,32	336	549		7,45	466	548
Kontrola		7,71	403	569		7,71	455	568
Smolník				mS/cm				mS/cm
BC		2,91	643	2,85		2,43	823	3,57
nZVI-BC		6,64	-257	2,56		2,75	585	3,04
Fe/FeS/BC		6,31	-175	2,66		3,53	467	2,69
nZVI		7,37	-288	2,59		5,68	167	2,64
Kontrola		3,51	541	2,64		2,5	745	3,31

Tab. 14 Výsledky pro původní vody (mg/l) (hodnoty získané průměrem ze dvou měření a jejich odchylka)

	Al	As	Fe	Mn	Sb	SO ₄ ²⁻	DOC	TC
Agnes	0,01±0,01	2,50±0,03	34,6±0,43	1,74±0,00	0,29±0,03	204±6,55	46,1±2,52	61,6±2,30
Okrové pole	0,00±0,00	0,03±0,00	0,01±0,00	0,02±0,00	0,46±0,01	207±3,23	66,4±19,9	82,7±19,0
Smolník	34,6±0,22	0,04±0,01	237±3,89	20,7±0,09	0,69±0,06	1661±17,3	60,9±5,01	61,0±5,81

10.4.1 Záchyt As z důlních vod

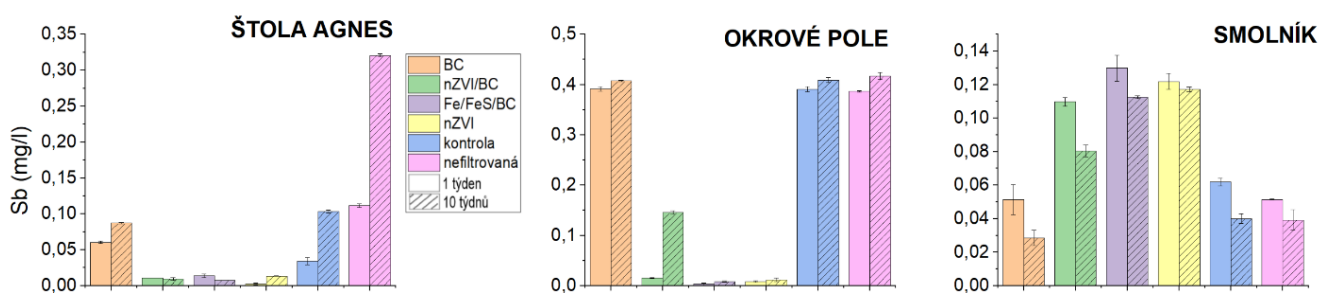
Na Obr. 35 jsou uvedeny grafy popisující obsah As v závislosti na lokalitě, čase a použitém materiálu. Z těchto grafů je patrné, že v případě vody ze štol Agnes již samotná filtrace zachytila relativně velké množství As (pro T1 byl zaznamenán pokles z 0,59 mg/l na 0,03 mg/l a pro T2 z 1,78 mg/l na 0,33 mg/l), zatímco v případě vod z okrového pole a ze štol ve Smolníku byl vliv filtrace zanedbatelný. V případě vod ze štol Agnes se jako nejméně efektivní materiál jevil nZVI/BC (0,02 mg/l pro T1 s nárůstem na 0,05 pro T2) a naopak jako nejefektivnější nZVI (0,002 mg/l pro T1 a 0,01 pro T2). Dále je patrné, že pro materiál Fe/FeS/BC byla důležitá reakční doba, kdy hodnoty As klesly v čase z 0,03 mg/l na 0,001 mg/l. Nicméně všechny sorbenty se v čase 10 týdnů ukázaly jako účinné v porovnání s kontrolou. Pro vody z Okrového pole je jasně viditelné, že účinnost BC je srovnatelná s účinkem filtrace (0,03 mg/l). U ostatních materiálů byla účinnost vyrovnaná, avšak bylo pozorováno, že se vlivem delšího reakčního času efektivita záchytu As mírně snižuje. V případě vod z lokality Smolník byl jako nejméně efektivní materiál vyhodnocen BC a ostatní materiály byly stejně jako u lokality Okrové pole srovnatelné. V případě kontrolního vzorku pro Okrové pole došlo k významnému poklesu koncentrace As v čase.



Obr. 35 Koncentrace As v roztoku po interakci s jednotlivými sorbenty v čase T1 (1 týden) a T2 (10 týdnů) pro vybrané lokality (průměr ± směrodatná odchylka).

10.4.2 Záchyt Sb z důlních vod

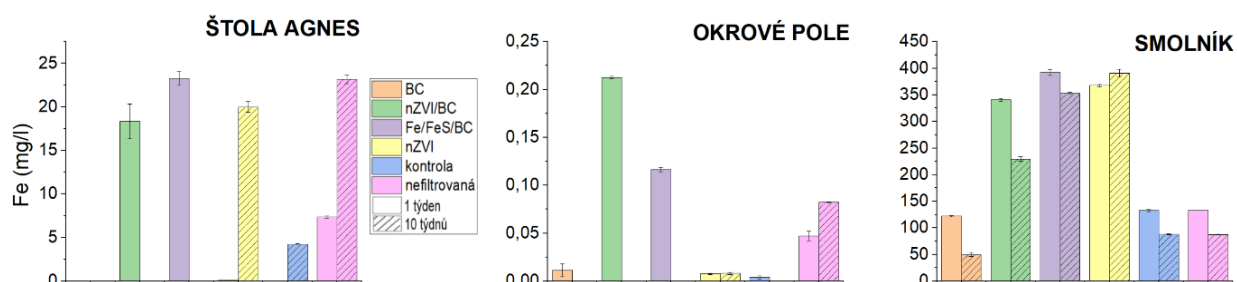
Na Obr. 36 jsou uvedeny grafy popisující obsah Sb v závislosti na lokalitě, čase a použitém materiálu. Stejně jako u As je i u Sb v případě vod ze štoly Agnes patrný silný vliv filtrace. Vzhledem k tomu, že i vzorky se sorbenty byly filtrované, tak zde hraje významnou roli pro záchyt těchto prvků rovněž samotná filtrace, následný vliv sorbentů je spíše dodatkový. Jako hlavní způsob sorpčního procesu pro tuto lokalitu lze považovat samotnou precipitaci s dostupnými prvky v původním roztoku (tj. Fe). I přes tento fakt je však možné říci, že Fe/FeS/BC byl nejméně efektivní, a to s účinností záchytu Sb v čase T2 100 %, zatímco jako nejméně efektivní byl nZVI/BC, kde došlo k významnému snížení účinnosti v čase (koncentrace Sb v roztoku 0,01 mg/l pro T1 a 0,2 mg/l pro T2). Podobný trend (tj. menší záchyt na materiál) v čase T2 byl zaznamenán u všech variant kromě Fe/FeS/BC. U vod z Okrového pole již není vliv filtrace zásadní, tudíž na vývoj koncentrace Sb mají převážný vliv samotné materiály. Nejúčinnějším byl i v tomto případě Fe/FeS/BC, a to v obou reakčních časech, Naopak v případě nZVI došlo v čase 10 týdnů k významné mobilizaci Sb (1,04 mg/l) oproti reakci po jednom týdnu (0,01 mg/l). Výsledky BC (0,43 mg/l) jsou srovnatelné s filtrovaným (0,46 mg/l) a kontrolním roztokem (0,44 mg/l). Lokalita Smolník nevykazovala žádné významné rozdíly v materiálech, zatímco čas reakce byl rozhodující faktor. Spolu s dobou interakce se snížilo i množství Sb, které zůstalo v roztoku.



Obr. 36 Koncentrace Sb v roztoku po interakci s jednotlivými sorbenty v čase T1 (1 týden) a T2 (10 týdnů) pro vybrané lokality (průměr ± směrodatná odchylka).

10.4.3 Vývoj koncentrací Fe

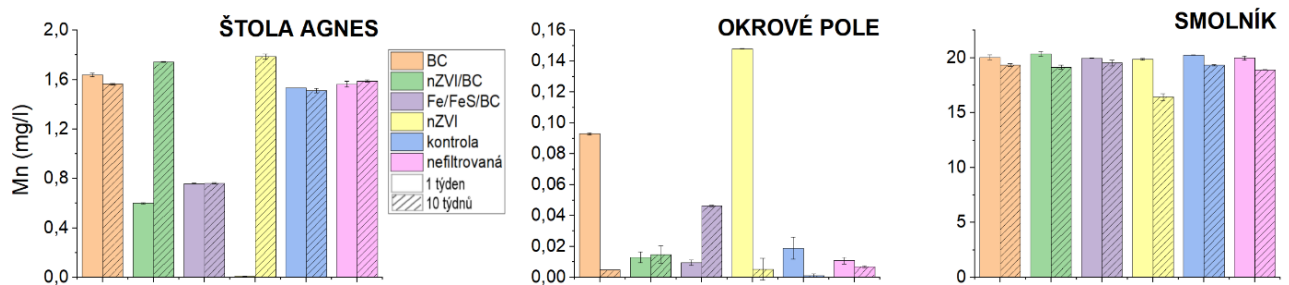
Dalším prvkem, jehož koncentrace byly vyhodnocovány z hlediska stability použitých materiálů, ale i možného vlivu samotné precipitace na záchyt kontaminantů, je Fe (Obr. 37). U lokality Smolník je viditelné, že u Fe/FeS/BC, nZVI/BC a nZVI došlo k nárůstu Fe v roztoku oproti kontrole. Tento jev může být způsoben uvolňováním Fe z použitých materiálů do roztoku vlivem významně nižšího počátečního pH těchto vod. Je nutné také podotknout, že koncentrace Fe na lokalitě Smolník jsou řádově vyšší (237 mg/l) než u vod ze štoly Agnes (34,6 mg/l) a Okrového pole (0,01 mg/l). Z vývoje v čase je patrné, že v případě vod ze štoly Agnes došlo ve všech variantách k poklesu Fe, a to pravděpodobně z důvodu rychlého srážení minerálních fází Fe. U Okrového pole jsou viditelné změny pouze u materiálů nZVI/BC a Fe/FeS/BC, což může být způsobeno, stejně jako u výsledků z vod z lokality Smolník, uvolňováním Fe z materiálů.



Obr. 37 Koncentrace Fe v roztoku po interakci s jednotlivými sorbenty v čase T1 (1 týden) a T2 (10 týdnů) pro vybrané lokality (průměr ± směrodatná odchylka).

10.4.4 Vývoj koncentrací Mn

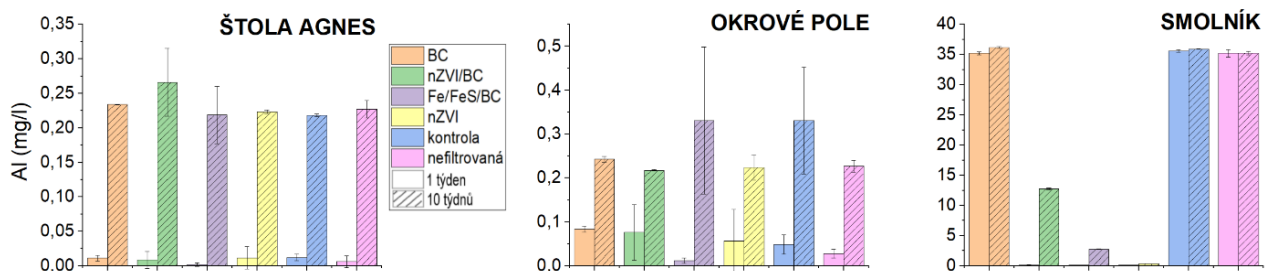
Další pozorovaným prvkem v rámci této práce byl Mn (Obr. 38). Z výsledků je patrné, že na rozdíl od As, Sb nebo Fe nebyl Mn zachycen při filtraci. U vody z lokality Smolník nebyl pozorován žádný vliv použitých materiálů na chování Mn (kromě malého snížení u nZVI T2). V případě štol Agnes a Okrového pole je nutné poznamenat, že počáteční koncentrace jsou řádově nižší než na Smolníku. U těchto dvou lokalit se výsledná koncentrace Mn v roztoku mění v závislosti na použitém materiálu, případně na čase. Největší vliv mají sorbenty s obsahem elementárního Fe (tj. nZVI-BC, Fe/FeS/BC a nZVI), tedy materiály s redukčními vlastnostmi.



Obr. 38 Koncentrace Mn v roztoku po interakci s jednotlivými sorbenty v čase T1 (1 týden) a T2 (10 týdnů) pro vybrané lokality (průměr ± směrodatná odchylka).

10.4.5 Vývoj koncentrací Al

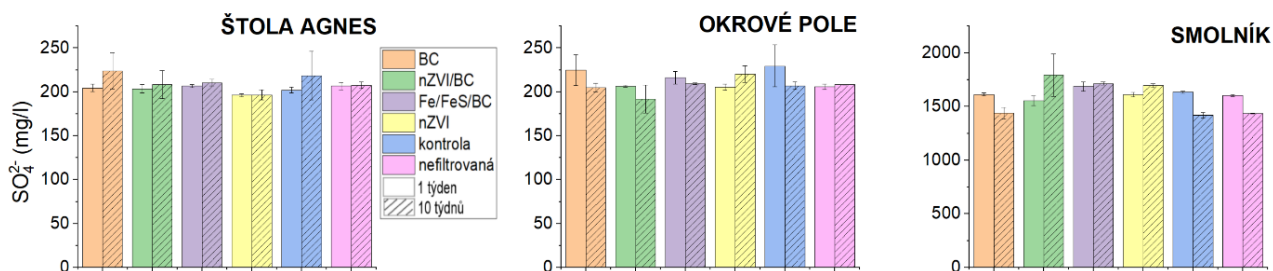
Hliník je dalším prvkem, který by mohl mít vliv na sorpční procesy v testovaných vodách (Obr. 39). Zde je zajímavá lokalita Smolník, kde se na rozdíl od ostatních lokalit vyskytuje mnohem větší koncentrace Al. V případě těchto vod všechny materiály obsahující Fe ve své struktuře způsobily snížení koncentrací Al s nejvýraznějším poklesem v čase T1. Biochar neměl na chování Al žádný výrazný vliv. V případě vod ze štol Agnes a z lokality Okrové pole nebyly zaznamenány významné rozdíly v závislosti na použitém materiálu, pouze v čase byly koncentrace v roztoku vyšší pro T2.



Obr. 39 Koncentrace Al v roztoku po interakci s jednotlivými sorbenty v čase T1 (1 týden) a T2 (10 týdnů) pro vybrané lokality (průměr ± směrodatná odchylka).

10.4.6 Vývoj koncentrací SO_4^{2-}

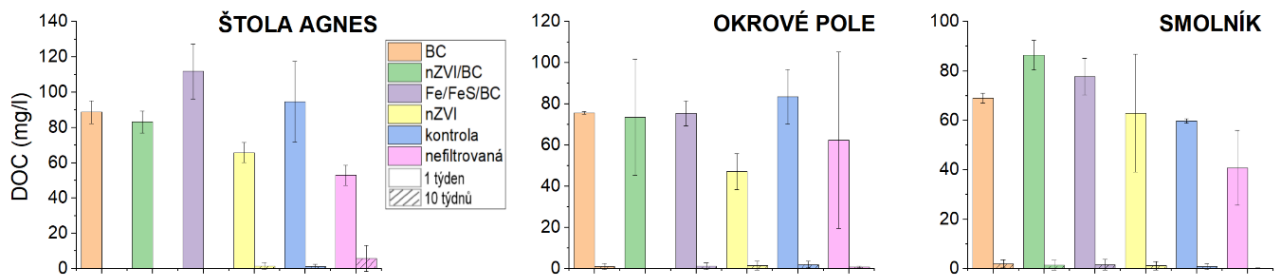
Vzhledem k vysoké koncentraci síranů jako hlavního aniontu ve všech testovaných vodách, byly také anionty SO_4^{2-} kvantitativně vyhodnoceny s ohledem na jednotlivé materiály, lokality a časy (Obr. 40). Zde je vidět, že jednotlivé vody mají rozdílné absolutní hodnoty, avšak samotné materiály, filtrace nebo čas koncentrace těchto síranů výrazně neovlivnily.



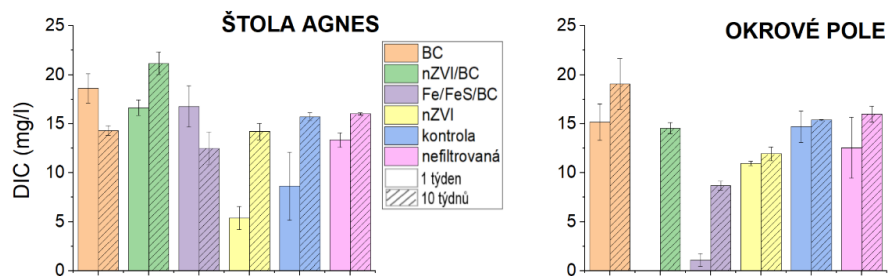
Obr. 40 Koncentrace SO_4^{2-} v roztoku po interakci s jednotlivými sorbenty v čase T1 (1 týden) a T2 (10 týdnů) pro vybrané lokality (průměr \pm směrodatná odchylka)

10.4.7 Vývoj koncentrací DOC a DIC

Po experimentu byly sledovány i změny v koncentracích organického (Obr. 41) a anorganického (Obr. 42) uhlíku. V případě DOC došlo ve všech variantách k poklesu koncentrací v čase. V případě DIC byl trend jiný, kdy byly významné změny pozorovány pouze u lokality Okrové pole v čase T1 u materiálů nZVI/BC a Fe-FeS/BC, kdy došlo k poklesu koncentrací DIC oproti kontrole a BC. Hodnoty DIC pro lokalitu Smolník nejsou uvedeny, jelikož hodnoty byly pod detekčním limitem.



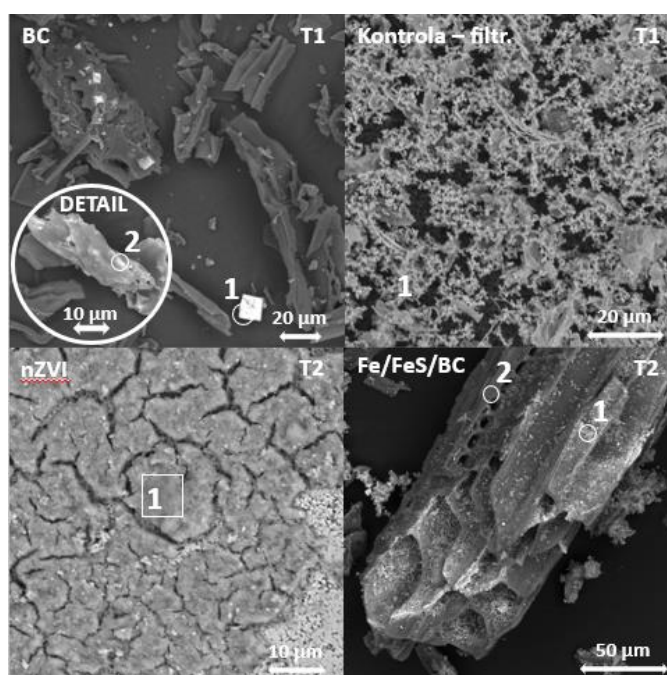
Obr. 41 Koncentrace rozpuštěného organického uhlíku ve vodě po interakci s jednotlivými sorbenty v čase T1 (1 týden) a T2 (10 týdnů) pro vybrané lokality (průměr ± směrodatná odchylka).



Obr. 42 Koncentrace anorganického uhlíku ve vodě po interakci s jednotlivými sorbenty v čase T1 (1 týden) a T2 (10 týdnů) pro vybrané lokality (průměr ± směrodatná odchylka).

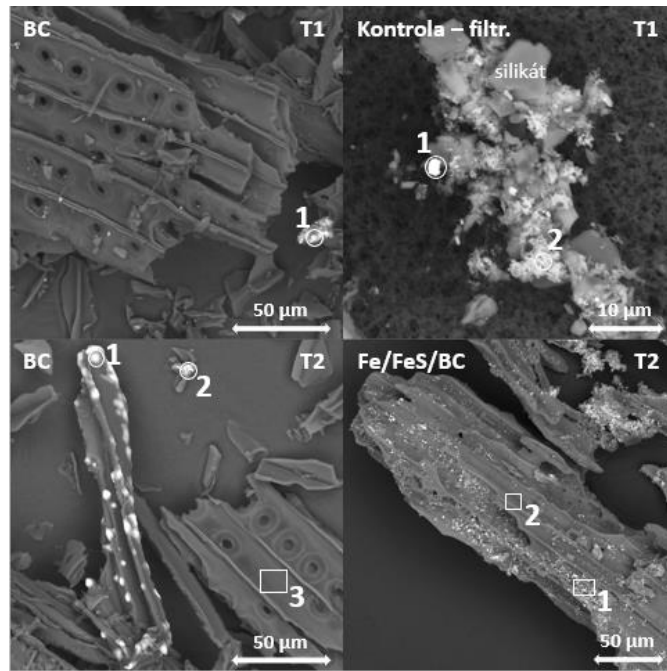
10.4.8 Analýza pevné fáze

Analýza pevné fáze materiálů po experimentu byla stejně jako u kinetických a rovnovážných adsorpčních experimentů provedena pomocí SEM/EDX a XRD. Na Obr. 43 jsou vyobrazeny vybrané vzorky pro lokalitu Agnes. U BC pro T1 (Obr. 43 vlevo nahoře, bod 1) se vytvořily krystalky nově vytvořených minerálních fází s obsahem Fe a As (Tab. 15), což znamená že nedochází pouze k sorpci kontaminantů na materiál, ale hlavním mechanismem záchytu kontaminantů je srážení hydroxidů Fe a As přímo v roztoku. To potvrzují i výsledky přefiltrovaného kontrolního vzorku v čase T1 (Obr. 43 vpravo nahoře), kde tato sraženina obsahuje 35,9 hm.% Fe, 2,31 hm.% As a 0,39 hm.% (Tab. 15). To je patrné i u detailu 2 pro BC v čase T1, kde bylo zjištěno 4,19 hm.% As (Tab. 15). Pro nZVI/BC v čase T2 (Obr. 43 vlevo dole) byly místo bodových analýz provedeny analýzy ploch z důvodu povahy nanočástic Fe. Výsledky EDX koncentrací As jsou pro tento materiál velmi nízké (<0,5 hm.%) avšak to může být způsobeno plošnou distribucí As na částicích Fe. Tomu by odpovídaly i výsledky analýzy kapalně fáze (viz. kapitola 10.4.1), kde se právě tento materiál pro tuto lokalitu jeví jako nejefektivnější. U materiálu Fe/FeS/BC (Obr. 43 vpravo dole) byl zaznamenán záchyt As v pórech BC (bod 1), ke kterému došlo v důsledku oxidace Fe samotného materiálu. Zde došlo tedy také stejně jako u BC k vytvoření nových oxidů Fe obsahujících As. V bodě 2 byla provedena analýza samotného BC, kde se však As ani Sb nevyskytly (Tab. 15).



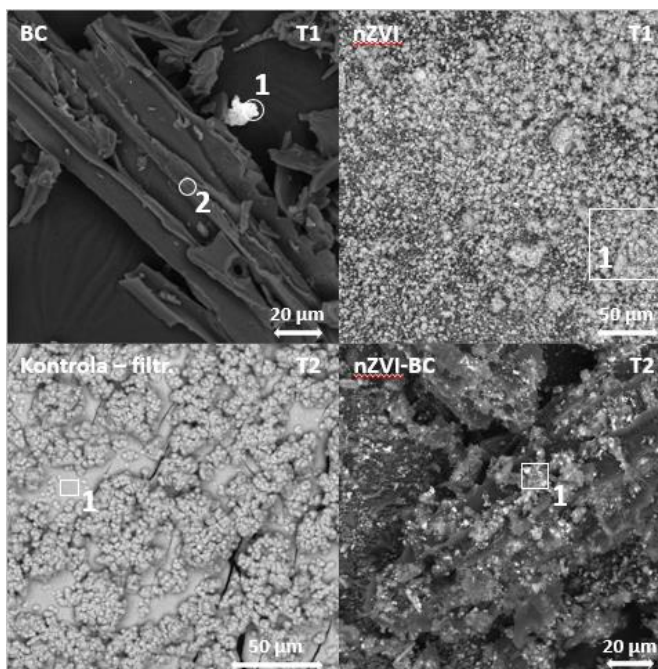
Obr. 43 SEM analýza, lokalita Agnes

Na Obr. 44 jsou vyobrazeny vybrané vzorky pro lokalitu Okrové pole. Vlevo nahoře je zobrazen BC v čase T1, kde bylo stejně jako u lokality Agnes patrné vytvoření nových minerálních fází, čímž se opět potvrzuje že hlavním mechanismem není sorpce na BC, ale srážení kontaminantů s Fe či sorpce na oxyhydroxidy Fe. Na kontrolním přefiltrovaném vzorku v čase T1 (Obr. 44 vpravo nahoře) jsou stejně jako u BC v T1 pro Agnes obsaženy fáze Fe, ale také se zde vyskytují silikáty. To je způsobeno tím, že tato důlní voda protéká Okrovým polem, kde ji obohacuje. Mimo tyto fáze je zde v bodě 1 (kontrolní vzorek) patrná částice, která svým složením odpovídá antimonitu (Tab. 15). I v tomto kontrolním vzorku jsou opět patrné sraženiny, které vznikají přímo srážením oxidů Fe v roztoku a zachytávají kontaminanty (kontrola T1 bod 2 - Tab. 15). Na materiálu BC v čase T2 (Obr. 44 vlevo dole) se vyskytly sraženiny s vysokým obsahem Mn (v čase T1 na stejném materiálu tento výskyt pozorován nebyl). Došlo tedy k vytvoření minerálních fází Mn, na které se dále vážou kontaminanty – v bodě 1 se jedná o Zn (3,68 hm.%), Pb (1,04 hm.%) a Sb (0,52 hm.%) (Tab. 15). Tento výskyt odpovídá i výsledkům analýzy kapalně fáze kde došlo u BC v čase T2 k výraznému snížení koncentrace Mn ve vodě oproti T1. Stejně kontaminanty včetně As byly zachyceny i v bodě 2. Zde se však nejedná o minerální fáze Mn, nýbrž opět o sraženinu Fe oxyhydroxidů (Tab. 15). Na ploše 3 byla provedena analýza plochy BC bez známek sraženin, kde nebyl prokázán výskyt kontaminantů. Pro materiál Fe/FeS/BC v čase T2 jsou patrné pouze částečně zoxidované částice bez obsahu As či Sb (Obr. 44 vpravo dole). Právě tím, že částice nejsou plně zoxidované nemohlo dojít k zachytu kontaminantů (tak jako například u Fe/FeS/BC v čase T2 pro lokalitu Agnes). V bodě 2 byla prokázána přítomnost Fe (14,7 hm.%) a S (25,4 hm.%). Obsahem S tedy odpovídá výsledkům studia samotných materiálů, zatímco u Fe došlo k poklesu (kapitola 10.1). Ve vzorcích z této lokality nebyl jiný mimo výše zmíněné, ve kterém by byl detekován As nebo Sb. To může být způsobené již zmíněnou plošnou distribucí kontaminantu na materiálu s obsahem nanočástic Fe či případným „maskováním“ tzv. chemického kontrastu, respektive snadné detekci relativně těžších prvků (As, Sb) v lehké matici BC, zatímco ostatní materiály vždy obsahují relativně těžké Fe.



Obr. 44 SEM analýza, lokalita Okrové pole

Na Obr. 45 jsou vyobrazeny vybrané vzorky pro lokalitu Smolník. Vlevo nahoře je zobrazen BC v čase T1, kde je v bodě 1 výrazná částice, která obsahuje vysoké množství As (14,5 hm.%). Výsledky kapalná fáze však nenaznačují významný úbytek As z roztoku (kapitola 10.4.1) a tato částice tak může být pouze náhodná. V bodě 2 byla provedena analýza samotného BC kde nebyl zjištěn obsah kontaminantů stejně jako u jiných lokalit. Stejně jako u lokality Agnes byla i zde pro nZVI v čase T1 (Obr. 45 vpravo nahoře) provedena namísto bodové analýzy analýza plošná. Obsah As je zde sice nízký (0,1 hm.%), avšak opět vzhledem k povaze částic je možné, že se jedná o plošnou distribuci As na materiálu, čímž je snížena detekovatelnost při analýze čemuž nasvědčují i výsledky kapalná fáze kde došlo ke snížení obsahu As v roztoku oproti původním koncentracím (kapitola 10.4.1). Na kontrolním přefiltrovaném vzorku v čase T2 (Obr. 45 vpravo dole) jsou viditelné sraženiny zachycené na filtru s obsahem Fe fází (56,2 hm.%) a S (4,58 hm.%). V porovnání s výsledky analýzy kapalná fáze je však patrný pokles As i Sb pro kontrolu v čase T2. U materiálu nZVI/BC jsou pak patrné zoxidované částice Fe (světřejší body). Dále je zde vidět odlišná struktura BC oproti ostatním vzorkům. Tato změna může být způsobena dlouhodobou interakcí materiálu s kyselou vodou (pH 2,75).



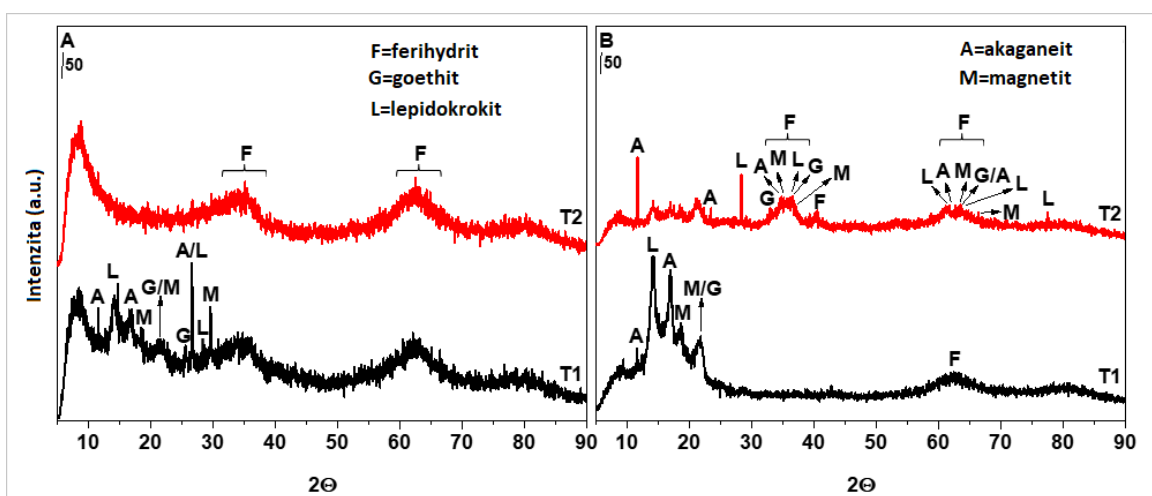
Obr. 45 SEM analýza lokalita Smolník

Tab.15 Analýza EDX pro vybrané vzorky (v hm.%)

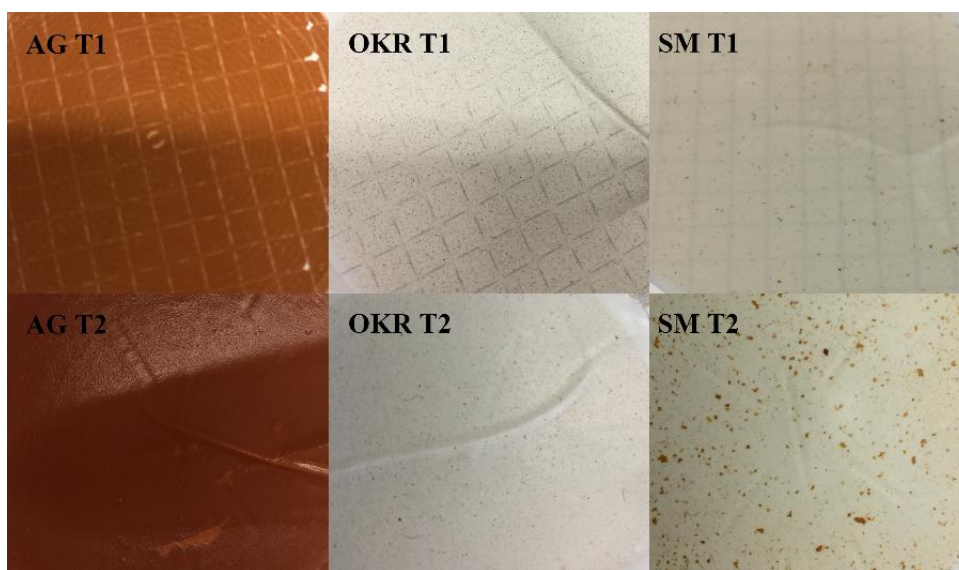
Materiál	Bod*	O	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Mn	Fe	Zn	As	Sb	Pb
Agnes														
BC (T1)	1	22,8			2,59	0,44		0,81		49,8		3,19	0,40	
	2	24,7			1,69	0,16		1,07		52,9		4,19	2,37	
Kontrola (T1)	plocha 1	32,7			1,27	0,19		0,30		36,0		2,31	0,39	
nZVI (T2)	plocha 1	32,3	0,32	0,50	5,84	0,96		0,54		48,5		0,51		
Fe/FeS/BC (T2)	1	27,1		0,11	1,10	1,08				60,2		0,20		
	2	13,4			0,25	16,1				31,2				
Okrové pole														
BC (T1)	1	30,8		0,80	4,25	0,17	0,13	1,74	0,43	48,3	1,44	2,87	0,79	0,26
Kontrola (T1)	1	6,35		1,26	1,75	22,1	0,43			0,85			61,5	
	2	35,1		1,19	4,82	0,17	0,39	1,05		47,0	1,12	1,70	0,71	
BC (T2)	1	29,1	0,91	0,53	0,27	0,14	0,12	2,61	32,6		3,68		0,52	1,04
	2	34,3	0,72	4,24	6,46	0,70	1,29	2,65		34,5	0,74	1,25	0,71	0,66
Fe/FeS/BC (T2)	plocha 3	2,71	0,08		0,05		0,07	0,54						
	plocha 1	5,17	0,19	0,12	0,60	22,5		0,29		34,3				
	plocha 2	7,67	0,10		0,29	25,4		0,20		14,7				
Smolník														
BC (T1)	1	21,9			0,82	0,12		1,28		46,1		14,5		
	2	12,9		0,10	0,13	1,29		0,40		14,8				
nZVI (T1)	plocha 1	31,2	0,08	1,84	2,09	1,58				52,9	0,30	0,10		
Kontrola (T2)	plocha 1	30,6		0,05	0,12	4,58		0,08		56,0				
nZVI/BC (T2)	plocha 1	22,4	0,10	1,44	1,06	1,70		0,11		46,2				

*body odpovídají Obr. 43-45

Analýza XRD pro samotné kontrolní vzorky (tj. bez sorbentu) u lokalit Agnes a Smolník v časech T1 a T2 ukázala výskyt oxyhydroxidů Fe (Obr. 46), stejně jako výsledky ze SEM (viz Obr. 43 a 45). Poměr krystalů těchto vytvořených minerálních fází s obsahem Fe se liší jak v čase, tak i v rámci jednotlivých vod. Pro Agnes je patrné, že se vzrůstajícím časem (T2) se vyskytují především amorfní fáze (ferihydrít). U T1 tyto linie nejsou viditelné. U Smolníku se linie odpovídající těmto jednotlivým krystalickým fázím vyskytují i v nízkých úhlech (Obr. 46). Vzorky z lokality Okrového pole nebylo možné změřit, jelikož se vysráželo pouze minimum pevné fáze (viz Obr. 47). Z výsledků SEM (Obr. 44) je však patrné, že se i zde se tyto oxyhydroxidy Fe v minoritním množství sráží.



Obr. 46 Záznam difraktogramu XRD analýzy kontrolních vzorků pro vybrané lokality v čase T1 a T2. A: Štola Agnes, B: Smolník



Obr. 47 Přefiltrované kontrolní vzorky pro jednotlivé lokality v časech T1 a T2 (autor fotografie: T. Dudková, 2020)

11. Diskuze

11.1 Adsorpční experimenty s využitím syntetických roztoků

Kinetické experimenty s As jednoznačně ukázaly, že Fe/FeS/BC byl schopen naadsorbovat největší množství As za nejkratší dobu v daných podmínkách (až 99,9 %), zatímco v případě nZVI to bylo maximálně 78,3 % a nZVI/BC pouze 53,2 %. Výsledky účinnosti nZVI tak neodpovídají výzkumu Corsini et al. (2014), kde bylo naadsorbováno téměř 100% As. To však může být způsobeno tím, že tento výzkum probíhal za anaerobních podmínek, aby bylo zabráněno oxidaci Fe⁰. Experimenty také prokázaly významnou závislost adsorpce na pH; nejvhodnější podmínky pro záchyt As pro všechny tři zkoumané materiály jsou při pH 6. V případě všech materiálů byl pozorován trend, že čím nižší je pH, tím více As je materiál schopen naadsorbovat, což je typický trend pozorovaný u As (Bang et al., 2005; Chang et al., 2010; Niazi et al., 2018) a výsledky tak odpovídají např. výzkumu Wang et al. (2017). U kinetických experimentů s Sb byl výsledek velmi podobný jako experimentů s As. Jako nejefektivnější materiál se i v tomto případě jevil Fe/FeS/BC (99,3 %). Účinnost záchytu Sb pomocí nZVI byla však významně nižší než pro As (max. 33,8 %) a totéž platí i pro nZVI/BC (max. pouze 25,4 %). Podobně jako v případě As, nejvhodnější pH pro záchyt Sb bylo pH 6 pro Fe/FeS/BC a nZVI/BC, zatímco pro materiál nZVI bylo nejvhodnější pH 5,5 (rozdíl účinnosti byl 10 %). Z výsledků SEM/EDX je patrné, že u materiálů nZVI/BC a Fe/FeS/BC hraje zásadní roli především Fe a jeho distribuce na povrchu BC. To znamená, že v místech vysoce oxidovaných, respektive v místech se silným povlakem oxidů/hydroxidů Fe, byly pozorovány vyšší koncentrace As/Sb což se shoduje například s Adriano (2001). Z výsledků EDX analýzy vyplývá, že nZVI/BC představuje slibný materiál, na kterém bylo detekováno nejvíce As (5,30 hm.%) a i Sb (7,24 hm.%), a to právě na silně oxidovaných místech (22 a 18,9 hm.% O). Rovnoměrná distribuce nZVI a následná oxidace Fe by tak mohly zajistit vysokou účinnost tohoto materiálu (Wang et al., 2017). V případě nZVI je nutné zmínit, že naměřené hodnoty As a Sb pomocí EDX byly sice pro tento materiál nejnižší, ale z pozorování SEM bylo zjištěno, že jsou tyto prvky na materiálu homogenně rozloženy (tj. nekonztrují se pouze na některých místech, ale v celém povrchu), zatímco u zbylých dvou materiálů toto pozorováno nebylo.

Rovnovážné experimenty rovněž ukázaly, že největší sorpční kapacitu má materiál Fe/FeS/BC, pro který bylo maximální naadsorbované množství As 100 mg/g, zatímco pro nZVI/BC to bylo pouze 8,27 mg/g, a totéž platí i pro Sb, kde Fe/FeS/BC byl schopen naadsorbovat 50,8 mg/g Sb, zatímco nZVI/BC pouze 10,8 mg/g. Dále z výsledků EDX vyšlo, že se zvyšující se koncentrací As a Sb v roztoku se také zvyšuje množství As a Sb, které je materiál schopen naadsorbovat. Při nižší koncentraci As v roztoku (0,002 M) bylo pozorováno nejvíce As na Fe/FeS/BC (8,7 hm. %), zatímco při vyšší koncentraci (0,004 M) bylo nejvíce As detekováno na nZVI/BC (27,3 hm. %). Z pozorování je opět patrné, že se v případě kompozitních sorbentů jedná o více oxidovaná místa (32,3 hm. % O). V případě Sb při koncentraci 0,002 M byl nejefektivnější nZVI/BC (18,6 hm. % Sb) a o něco nižší hodnoty byl zaznamenány pro Fe/FeS/BC (13,4 hm. %). Totéž platí i pro vyšší koncentraci 0,004 M (19,9 a 14,3 hm. %). Účinnost sorpce Sb na nZVI byla velmi nízká (0,57 a 1,04 hm. % pro 0,002 a 0,004 M), nicméně hodnoty Freundlichova modelu odpovídají hodnotám publikovaným Dai et al. (2014), kde však byla výsledná efektivita nZVI pro odstranění Sb mnohem vyšší než při našich pokusech což je nejspíše důsledek použití huminové kyseliny v jejich experimentu, která změnila strukturu nZVI.

11.2 Účinnost sorbentů při záchytu kontaminace z důlních vod

V případě experimentů s důlními vodami ze Slovenska jsme se zaměřili na celkové změny chemismu vody (vybrané prvky) a změny fyzikálně-chemických parametrů po interakci se studovanými materiály v závislosti na čase, kdy každý sorbent ovlivňuje fyzikálně-chemické parametry jinak. Biochar typicky zvyšuje hodnotu pH, jak ukázaly výsledky mnoha studií (Corsini et al., 2014; Martinsen et al., 2015; Novak et al., 2016; Meirirhanuly et al., 2019). U nZVI a nZVI/BC se zvýšily počáteční hodnoty pH, ale v čase se vrátily na původní hodnoty, což lze vysvětlit výraznou produkcí vodíku (Zhang, 2003). Došlo také ke snížení Eh v čase což je způsobeno spotřebou kyslíku (Zhang, 2003). U Fe/FeS je pozorován v čase mírný nárůst hodnot pH a následně pokles odpovídající hodnotám naměřeným při odebrání vzorků. Stejný trend je ve výsledcích Wang et al. (2019b). Vzhledem k obsahu Fe v tomto materiálu je i zde pozorován pokles Eh v důsledku spotřeby kyslíku a následné ustálení na hodnotě odpovídající kontrolním vzorkům z důvodu vyčerpání materiálu.

Výtoky důlních vod mohou zásadním způsobem ovlivnit složení, a tedy kvalitu povrchových či podzemních vod v dané oblasti. Nařízení vlády Slovenské republiky č. 269/2010 Sbírky zákonů, kterým se stanoví požadavky na dosažení dobrého stavu vod, stanovuje dle přílohy 1 požadavky na kvalitu povrchové vody včetně pH. Hodnoty pH musí být v rozmezí pH 6-8,5 podle Přílohy 1 tohoto zákona. Příloha 2 dále stanovuje limity pro povrchové vody určené pro odběr pitné vody, pro závlahy a vody vhodné pro život a reprodukci původních druhů ryb.

Sorpce As je velmi silně ovlivněná redoxními podmínkami – tedy při nízkém Eh je sorpce nejvyšší a v oxických podmínkách se spolu se zvyšujícím pH zvyšuje i adsorpce arsenu (Mahimairaja et al., 2005), což potvrzují i naše výsledky. Z časového hlediska je patrné, že delší reakční čas (10 týdnů) nevedl ke zvýšení adsorbovaného množství As, respektive ke snížení koncentrace As v roztoku, naopak ve většině případů byly koncentrace As v čase více či méně vyšší (viz Obr. 35). Toto neplatí pro kontrolní vzorek, kontrolní nefiltrovaný vzorek a BC na lokalitě Smolník, kde byl s delším reakčním časem pozorován pokles As v roztoku (dochází také k poklesu Fe – může se jednat o nové fáze Fe, které zachytávají As z roztoku). Dle již zmíněné přílohy 1 nařízení slovenské vlády č. 269/2010 a také dle přílohy 1 vyhlášky č. 247/2017 (Vyhláška Ministerstva zdravotnictví Slovenské republiky, kterou se stanoví podrobnosti o kvalitě pitné vody, kontrole kvality pitné vody, programu monitorování a řízení rizik při zásobování pitnou vodou) je stanoven limit pro obsah As v pitné vodě na méně než 0,01 mg/l. Tuto podmínku splňují vody v čase T1 po aplikaci BC a nZVI pro štolu Agnes, pro Okrové pole a Smolník všechny vody mimo vodu po aplikaci BC. Zde je pravděpodobné, že voda po aplikaci BC, který se může v tomto případě zdát jako efektivní sorbent, byla ovlivněna filtrací, která sama dokázala odstranit velké množství As z roztoku. Tyto limity splňují dále roztoky v čase T2 po aplikaci Fe/FeS/BC na lokalitě Agnes, na Okrovém poli všechny mimo roztok po aplikaci BC a na Smolníku i samotný kontrolní vzorek.

Na lokalitě Agnes je stejně jako pro As i pro Sb patrný silný vliv filtrace. Z toho je patrné, že jako hlavní způsob sorpčního procesu pro tuto lokalitu je samotná precipitace s dostupnými prvky v roztoku, a nikoliv sorbenty. Efektivita materiálů zde není dostatečná, jelikož limit pro Sb daný přílohou č. 1 nařízení vlády č.269/2010 který je stanoven na 0.0075 mg/L splňují pouze vody v čase T1 u Agnes po aplikaci nZVI a na Okrovém poli po aplikaci Fe/FeS/BC, a v čase T2 voda na lokalitě Agnes po

aplikaci Fe/FeS/BC. Zatímco pro Agnes vedl čas T2 ke zvýšené koncentraci Sb v roztoku, tak u Smolníku byl naopak delší čas reakce žádoucí pro snížení koncentrace Sb v roztoku.

Obsah Fe v roztocích spolu s časem na všech lokalitách klesá. Výjimkou jsou roztoky po aplikaci nZVI. Tento jev může být způsoben uvolňováním Fe přítomného v materiálu do roztoku. Během filtrace vody Agnes došlo k záchytu Fe, tedy snížení jeho koncentrace v roztoku. Důvodem je oxidace Fe (Hem, 1962) na ferihydrit, goethit a lepidokrokrit (viz. Obr. 46), které byly zachyceny filtrací. Účinnost ferihydritu na záchyt As popisuje i Raven et al. (1998), kde se jeví jako velmi efektivní materiál. Limity pro Fe ve vodě jsou stejně jako pro As a Sb stanoveny přílohou č. 1 nařízení vlády č.269/2010 a to na 0,2 mg/l. V příloze 1 vyhlášky č. 247/2017 je pak tento limit vyšší (2 mg/l). Na lokalitě Smolník všechny roztoky tyto limity vysoce přesahují (je pozorován pokles Fe v čase). Důvodem je však vysoký obsah Fe před aplikací materiálů. Na Okrovém poli byly limity dodrženy všemi roztoky a u Agnes roztoky po aplikaci BC, a nZVI. Hodnoty těchto roztoků jsou nízké pravděpodobně z důvodu vysrážení oxidů/hydroxidů Fe vlivem změn Eh, a nelze tak tedy vliv na chování Fe přisuzovat pouze uvolňování Fe z materiálů. Výsledky výzkumu Yang et al. (2014) předpokládají pH 6 jako nejefektivnější pH pro odstranění kontaminantů z důvodu uvolňování nižšího množství Fe. Naše výsledky však naznačují, že důležitá je původní koncentrace Fe ve vodě a od níž se dále vyvíjí množství uvolněného Fe, nicméně výsledkům odpovídá Fe/FeS/BC na lokalitě Smolník, kde došlo k uvolnění Fe do roztoku při nízkém pH. Tento jev je pozorován i u materiálu nZVI. S nízkým pH tedy u těchto materiálů dochází k uvolňování Fe.

11.3 Perspektivy studovaných sorpčních materiálů

Všechny námi studované materiály jsou možností pro odstraňování kontaminantů z vod. Hlavním předpokladem úspěšného odstranění je především obsah Fe⁰ ve všech námi vybraných materiálech, které během reakce oxidují či redukují ostatní látky. Jako perspektivní materiál se ukázal Fe/FeS/BC, na kterém se tvoří poměrně souvislý povlak s Fe. Při aktivaci dochází k nárůstu obsahu O, čímž se zvyšuje schopnost vázat na sebe kontaminanty a dochází ke vzniku oxidů a hydroxidů jako magnetit, lepidokrokrit či ferit (Adriano, 2001; Kanel et al., 2005; Mahimairaja et al., 2015). Při analýze samotných materiálů před a po jejich aktivaci bylo zjištěno, že u nZVI nedochází ke vzniku žádných nových fází, zatímco u nZVI/BC byl pozorován výskyt

linií odpovídající γ -Fe. Tyto výsledky jsou odlišné od výzkumu Wang et al. (2017) kde byly pozorovány linie γ -Fe u nZVI. Rozdíly mezi nZVI a nZVI/BC neodpovídají výzkumu Zhang et Wang (2019) kde byl jako efektivnější materiál vyhodnocen nZVI/BC, jelikož byl za stejný čas schopen odstranit větší množství kontaminantů než nZVI a to i za kratší časový úsek. Naproti tomu náš výzkum ukazuje, že nZVI je pro odstraňování As a Sb z roztoku účinnější (viz Obr. 21 a 22). Vysvětlením může být rychlejší oxidace samotného nZVI a nutnost delšího reakčního času pro nZVI v kompozitu z důvodu jeho uložení ve struktuře BC. Výsledky kinetických experimentů Fe/FeS/BC se shodují s výsledky výzkumu Yang et al. (2014) kdy s klesajícím pH je záchyt kontaminantu nejvyšší (7,1 pro As a 5,3 pro Sb), ovšem nemáme výsledky pro pH nižší než 6 kde však výzkum Yang et al. (2014) napovídá, že efektivnost by měla být vyšší. Dále také potvrzují, že pro adsorpci kontaminantu je důležitých prvních několik minut, dále je pak adsorpce pomalá a ustálená stejně jako u výsledků Dey (2012), Rahmani et al. (2011) či Kanel et al. (2005) u nZVI. Oproti výzkumu Yang et al. (2014) nebylo dokázáno, že s krátkým časem reakce se v kyselém prostředí zvyšuje efektivnost materiálu, jelikož nám se hodnoty výrazně neliší.

Studovány jsou nejen námi vybrané materiály ale také jejich modifikace, a i jiné materiály. Příkladem může být studie odstraňování As z vod Wang et al. (2014) kde se sorpční kapacita nZVI modifikovaného redukovaným oxidem grafitu oproti našim výsledkům snížila z 66,72 mg/g (viz. kapitola 10.3.1) na 35,83 mg/g. Modifikací nZVI sulfidy se zabývali Wu et al. (2018). Oproti nZVI se tato modifikace ukazuje jako efektivní, jelikož sorpční kapacita dosáhla 240 mg/g As. Důvodem vyšší sorpční kapacity je vytvoření povlaku s vysokou mocností stejně jako u námi studovaného Fe/FeS/BC. Lin et al. (2017) se zabývali modifikací Fe-Mn BC. Výsledky rovnovážných experimentů (q_{\max} pro As) však odpovídají našemu nejméně efektivnímu (z rovnovážných experimentů) nZVI (pouhých 8,25 mg/g) a nejedná se tak o perspektivní materiál (respektive modifikaci). Další modifikací je příklad Fe-Mn-Ce BC, kterou se zabývali Liu Et al. (2019). Ani tato modifikace není ve srovnání s námi testovanými materiály efektivní ($q_{\max}=8,74$ mg/g As).

Jedním z dalších sorpčních materiálů je zeolit, jímž se zabývali např. Šiljeg et al. (2012). Tento materiál se však při odstraňování As z vod neprokázal jako efektivní, jelikož kinetické experimenty ukázaly, že materiál je schopen naadsorbovat pouze 25 % As z roztoku, zatímco námi vybrané materiály tuto hodnoty překračují. Dalším

materiálem, který testovali Suzuki et al. (2000) je také například pryskyřice s obsahem Zn (). Tento materiál ($q_{\max}=79,42$ mg/g) je oproti zeolitu efektivním materiálem pro odstraňování As z vod, avšak v porovnání s Fe/FeS/BC ($q_{\max}=100,2$ mg/g) zaostává. Testování a vyvíjení materiálů pro odstraňování Sb z vod není tak probádané jako pro As. Existují však studie zabývající se touto problematikou jako např. Li et al. (2012), kteří testovali oxidy Fe-Zr. Výsledky rovnovážných experimentů v porovnání s námi testovanými materiály vyšly příznivěji právě pro tento materiál ($q_{\max}=60,36$ mg/g).

12. Závěr

Tato práce se zabývala účinností sorpce vybraných materiálů pro As a Sb. U laboratorně připravených roztoků byla vyhodnocována kinetika sorpce a závislost míry adsorpce na koncentraci kontaminantů. U kinetických experimentů byl jako nejefektivnější vyhodnocen materiál Fe/FeS/BC při pH 6 pro As i Sb popsaný modelem pseudo-druhého řádu. Z analýzy pevné fáze po kinetických experimentech bylo zjištěno, že u nZVI/BC není efektivní složka BC nýbrž Fe, na kterém byly kontaminanty zachyceny. U všech materiálů s obsahem Fe byl detekován povlak, který obsahoval As/Sb. Rovněž v případě rovnovážných experimentů byl jako nejefektivnější materiál vyhodnocen Fe/FeS/BC, který má nejvyšší sorpční kapacitu a také afinitu k As a Sb. Materiály nZVI a nZVI/BC se v rovnovážných experimentech neprokázali jako výrazně efektivní, avšak byly schopny naadsorbovat část kontaminantů v roztoku. Analýza pevné fáze prokázala u nZVI a nZVI/BC vytvoření sraženin při vysoké koncentraci As, které byly dále identifikovány jako Ferrisympleisit, Schneiderhoehnit a Angelellit.

U experimentů s důlními vodami se mimo záchytu As a Sb zkoumaly i vývoje koncentrací jiných prvků, se kterými tyto kontaminanty úzce reagují. Z výsledků As i Sb vyšlo, že na lokalitě Agnes již samotná filtrace, respektive srážení fází Fe na filtru, byla schopna odstranit z vody jeho významné množství a sorbenty v této vodě tak hrají spíš vedlejší roli. Pro materiál Fe/FeS/BC je velmi důležitá reakční doba, kdy se s časem zvyšuje jeho schopnost adsorpce As/Sb. Z hlediska efektivity pro potenciální aplikaci nelze vybrat jeden materiál, který by byl nejefektivnější, jelikož výsledky jsou velmi podobné. Na druhou stranu lze ze seznamu vyloučit BC, který se potvrdil jako zcela nevhodný pro záchyt As/Sb.

Do budoucna by bylo vhodné zaměřit se na Fe/FeS/BC, který se zdá, že má nejvyšší potenciál a není dosud oproti ostatním materiálům dostatečně prozkoumán, a především na odstraňování Sb, jelikož takových experimentů není mnoho.

13. Přehled literatury a použitých zdrojů

13.1 Literatura

- Abdelrasoul, A., Doan, H., & Lohi, A. (2013). Fouling in Membrane Filtration and Remediation Methods. In *Mass Transfer - Advances in ,Sustainable Energy and Environment Oriented Numerical Modeling* Volume 195, chapter 8, P. 195-218. <https://doi.org/10.5772/52370>.
- Adriano D.C., 2001: Trace Elements in Terrestrial Environments; Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals, 2nd Ed. Springer, New York.
- Allred, J., (2017) The Direct Dissociation of Methanol on V(100) Surfaces. *Master of Science in Chemical Sciences Theses*. 19.
- Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., ... Ok, Y. S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere* Volume 99, P. 19-33. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.071>.
- Alexander, T. C., & Gullede, E. (2016). Arsenic Occurrence, Ecotoxicity and its Potential Remediation. *Journal of Bioremediation & Biodegradation* Volume 7, Issue 4.. <https://doi.org/10.4172/2155-6199.1000e174>.
- ATSDR, U. D. of H. & H. (2007). Toxicological Profile for Arsenic. Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry. <https://doi.org/10.1088/0004-6256/139/6/2557>.
- ATSDR. (2009). Arsenic toxicity: What are the physiologic effects of arsenic exposure? *Case Studies in Environmental Medicine*.
- Bahadir, O. (2013). Ion-Exchange Chromatography and Its Applications. In *Column Chromatography*, Chapter 2, P. 31-58. <https://doi.org/10.5772/55744>.
- Bang, S., Johnson, M. D., Korfiatis, G. P., & Meng, X. (2005). Chemical reactions between arsenic and zero-valent iron in water. *Water Research* Volume 39, Issue 5, P. 763-770. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.12.022>.
- Bartovská Lidmila, Šišková Marie: *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 5th ed. Praha: VŠCHT Praha, 2005. ISBN 80-7080-579-X.

- Bissen, M., & Frimmel, F. H. (2003). Arsenic - A review. Part I: Occurrence, toxicity, speciation, mobility. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* Volume 31, Issue 1, P. 9-18. <https://doi.org/10.1002/aheh.200390025>.
- Chang, Q., Lin, W., & Ying, W. chi. (2010). Preparation of iron-impregnated granular activated carbon for arsenic removal from drinking water. *Journal of Hazardous Materials* Volume 184, Issue 1-3, P. 515-522. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.066>.
- Concas, A., Arda, C., Cristini, A., Zuddas, P., & Cao, G. (2006). Mobility of heavy metals from tailings to stream waters in a mining activity contaminated site. *Chemosphere* Volume 63, Issue 2, P. 244-253. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.08.024>.
- Cooper, R., & Harrison, A. (2009). The exposure to and health effects of antimony. *Indian Journal of Occupational and Environmental Medicine* Volume 13, Issue 1, P. 3-10. <https://doi.org/10.4103/0019-5278.50716>.
- Corsini, A., Cavalca, L., Muyzer, G., & Zaccheo, P. (2014). Effectiveness of various sorbents and biological oxidation in the removal of arsenic species from groundwater. *Environmental Chemistry* Volume 11, Issue 5, P. 558-565. <https://doi.org/10.1071/EN13210>.
- Council, N. R. (1999). *Arsenic in Drinking Water*. Washington, DC: The National Academies Press. ISBN 978-0-309-06333-3. <https://doi.org/10.17226/6444>.
- Dai, C., Zhou, Z., Zhou, X., & Zhang, Y. (2014). Removal of sb(iii) and sb(v) from aqueous solutions using nzvi. *Water, Air, and Soil Pollution* Volume 268, P. 124-131. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1799-3>.
- Dey T. (Editor), 2012. *Nanotechnology for Water Purification*. BrownWalker Press. ISBN-10 1612336191.
- Dong, H., Zhang, C., Hou, K., Cheng, Y., Deng, J., Jiang, Z., Tang, L., Zeng, G. (2017). Removal of trichloroethylene by biochar supported nanoscale zero-valent iron in aqueous solution. *Separation and Purification Technology* Volume 188, P. 188-196. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.07.033>.

- Dovick, M. A., Kulp, T. R., Arkle, R. S., & Pilliod, D. S. (2016). Bioaccumulation trends of arsenic and antimony in a freshwater ecosystem affected by mine drainage. *Environmental Chemistry Volume 13, Issue 1, P. 149-159*. <https://doi.org/10.1071/EN15046>.
- Ďud'a, Rudolf a Luboš Rejl. Minerály. 2., přeprac. a rozš. vyd. Praha: Aventinum, 1997. Velký průvodce (Aventinum). ISBN 80-715-1030-0.
- Eglal, M. M., & Ramamurthy, A. S. (2014). Nanofer ZVI: Morphology, particle characteristics, kinetics, and applications. *Journal of Nanomaterials Volume 2014, P. 1-11*. <https://doi.org/10.1155/2014/152824>.
- Erraguntla, Ph.D, Neeraja K. a Roberta L. GRANT, PH.D. Arsenic and Inorganic Arsenic Compounds: CAS Registry Numbers: 7440-38-2 (Arsenic). TEXAS COMMISSION ON ENVIRONMENTAL QUALITY, 2012.
- Erdman, N., Bell, D. C., & Reichelt, R. (2019). Scanning Electron Microscopy. In *Springer Handbooks*, P. 229-318. https://doi.org/10.1007/978-3-030-00069-1_5.
- Fan, Z., Zhang, Q., Gao, B., Li, M., Liu, C., & Qiu, Y. (2019). Removal of hexavalent chromium by biochar supported nZVI composite: Batch and fixed-bed column evaluations, mechanisms, and secondary contamination prevention. *Chemosphere Volume 217, P. 85-94*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.009>.
- Faust, Samuel D. a Aly, Osman M Chemistry of Water Treatment. 2nd ed. CRC Press, 1998. ISBN 9781575040110.
- Filella, M., Belzile, N., & Chen, Y.-W. (2002a). Antimony in the environment: a review focused on natural waters. *Earth-Science Reviews Volume 57, Issue 1–2, P. 125–176*. [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(01\)00070-8](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(01)00070-8).
- Filella, M., Belzile, N., & Chen, Y. W. (2002b). Antimony in the environment: A review focused on natural waters II. Relevant solution chemistry. *Earth-Science Reviews Volume 59, Issue 1–4, P. 265-285*. [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(02\)00089-2](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(02)00089-2).

- Filella, M., Belzile, N., & Lett, M. C. (2007). Antimony in the environment: A review focused on natural waters. III. Microbiota relevant interactions. *Earth-Science Reviews Volume 80, Issue 3-4, P. 195-217.* <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2006.09.003>.
- Fratzcher, Wolfgang. Energetická analýza destilace, sorpce a extrakce. Praha: SNTL, 1987.
- Ghosh, D., & Luwang, M. N. (2015). Arsenic detection in water: YPO₄:Eu³⁺ nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry Volume 232, P. 83-90.* <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.09.009>.
- Giwa, A. (2012). The Applications of Membrane Operations in the Textile Industry: A Review. *British Journal of Applied Science & Technology Volume 2, No.3, P. 296-310.* <https://doi.org/10.9734/bjast/2012/1520>.
- Greenwood, N. N. A Alan Earnshaw. Chemie prvků. 2., přeprac. a rozš. vyd. Praha: Informatorium, 1993. Velký průvodce (Aventinum). ISBN 80-854-2738-9.
- Guha Mazumder, D. N. (2008). Chronic arsenic toxicity & human health. *Indian Journal of Medical Research Volume 128, Issue 4, P. 436-447.*
- Gupta, S., & Bhattacharyya, K. G. (2011). Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Advances in Colloid and Interface Science Volume 162, Issue 1-2, P. 39-58.* <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.12.004>.
- Gupta, V. K., Ali, I., Saleh, T. A., Nayak, A., & Agarwal, S. (2012). Chemical treatment technologies for waste-water recycling - An overview. *RSC Advances Volume 2, Issue 16, P. 6380-6388.* <https://doi.org/10.1039/c2ra20340e>.
- Han, F. X., Su, Y., Monts, D. L., Plodinec, M. J., Banin, A., & Triplett, G. E. (2003). Assessment of global industrial-age anthropogenic arsenic contamination. *Naturwissenschaften Volume 90, Issue 9, P. 395-401.* <https://doi.org/10.1007/s00114-003-0451-2>.
- Hass, A., & Gonzalez, J. M. (2014). Biochar. In *Fertilizers: Components, Uses in Agriculture and Environmental Impacts, P. 95-123.* <https://doi.org/10.1201/9781351027021-11>.
- Helferich, Friedrich G.. Ion Exchange. Courier Corporation, 1995. ISBN 0486689848, 9780486687841.

- Hem, J. D. (1962). Chemistry of iron in natural water. *U.S. G.P.O., Water Supply Paper 1459-I*, iv, 268 p. <https://doi.org/10.1063/1.3035572>.
- Hiller, E., Lalinská, B., Chovan, M., Jurkovič, Ľ., Klimko, T., Jankulár, M., Hovorič, R., Šottník, P., Ženišová, Z., Ondrejková, I. (2012). Arsenic and antimony contamination of waters, stream sediments and soils in the vicinity of abandoned antimony mines in the Western Carpathians, Slovakia. *Applied Geochemistry* Volume 27, Issue 3, P. 598-614. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.12.005>.
- Hopenhayn, C. (2006). Arsenic in drinking water: Impact on human health. *Elements* Volume 2, Issue 2, P. 103-107. <https://doi.org/10.2113/gselements.2.2.103>.
- Hughes, M. F., Beck, B. D., Chen, Y., Lewis, A. S., & Thomas, D. J. (2011). Arsenic exposure and toxicology: A historical perspective. *Toxicological Sciences* Volume 123, Issue 2, P. 305-332. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfr184>.
- IARC. (2012). Arsenic and Arsenic Compounds (Book). In *Arsenic, Metals, Fibres and Dusts. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Volume 100C*.
- Janson, J. C. (2011). Protein Purification: Principles, High Resolution Methods, and Applications: Third Edition. Protein Purification: Principles, High Resolution Methods, and Applications: Third Edition. ISBN: 978-0-471-74661-4. <https://doi.org/10.1002/9780470939932>.
- Jašová, I., Ženišová, Z., & Fláková, R. (2009). Kontaminácia povrchových a podzemných vod oblasti opusteneho loziska Pernek. *Acta Geologica Slovaca* Volume 1, Issue 1, P. 39-46.
- JEOL. (2006). Scanning Electron Microscope A To Z. *Serving Advanced Technology*, P.32. <https://doi.org/10.1017/S1431927605507797>.
- Jørgensen, Sven Erik. (1989). Chapter 4 - Adsorption and Ion Exchange. In S E Jørgensen & M. J. B. T.-D. in E. M. Gromiec (Ed.), *Mathematical Submodels in Water Quality Systems* (Roč. 14, s. 65–81). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-444-88030-7.50003-2>.

- Joy, D. C. (2003). Introduction to the Scanning Electron Microscope. *Microscopy and Microanalysis Volume 9, Issue S02, P. 1556-1557.*
<https://doi.org/10.1017/s1431927603447788>.
- Jurkovič, L., Majzlan, J., Hiller, E., Klimko, T., Voleková-Lalinská, B., Méres, Š., Göttlicher, J., Steininger, R. (2019). Natural attenuation of antimony and arsenic in soils at the abandoned Sb-deposit Poproč, Slovakia. *Environmental Earth Sciences Volume 78, Issue 24.* <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8701-6>.
- Jurkovič, L., Šottník, P., Flakova, R., M., J., Z., Ž., & Vaculík, M. (2010). Abandoned Sb-deposit Poproč: Source of contamination of natural constituents in Olšava river catchment (Opustené Sb-ložisko Poproč – zdroj kontaminácie prírodných zložiek v povodí Olšavy). *Mineralia Slovaca Volume 42, P. 109–120.*
- Kanel, S. R., Manning, B., Charlet, L., & Choi, H. (2005). Removal of arsenic(III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron. *Environmental Science and Technology Volume 39, Issue 5, P. 1291-1298.*
<https://doi.org/10.1021/es048991u>.
- Kapaj, S., Peterson, H., Liber, K., & Bhattacharya, P. (2006). Human health effects from chronic arsenic poisoning - A review. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering Volume 41, Issue 10, P. 2399-2428.*
<https://doi.org/10.1080/10934520600873571>.
- Klimko, T., Heviánková, S., Šottník, P., Jurkovič, L., Lacková, E., & Vozár, J. (2014). Experimentálne odstraňovanie antimónu z banských vôd (opustené Sb ložisko Poproč, Východné Slovensko). *Acta Geologica Slovaca Volume 6, P. 203-213.*
- Kornilovych, B., Wireman, M., Ubaldini, S., Guglietta, D., Koshik, Y., Caruso, B., & Kovalchuk, I. (2018). Uranium removal from groundwater by permeable reactive barrier with zero-valent iron and organic carbon mixtures: Laboratory and field studies. *Metals Volume 8, Issue 6.* <https://doi.org/10.3390/met8060408>.
- Krupka, K. M., & Serne, R. J. (2002). Geochemical Factors Affecting the Behavior of Antimony, Cobalt, Europium, Technetium, and Uranium in Vadose Sediments. *PNNL-14126, Issue December, P-95.*

- Lehmann, J., & Stephen, J. (2015). *Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation. Science And Technology Volume 1, P. 977.* <https://doi.org/10.4324/9781849770552>.
- Léonard, A., & Gerber, G. B. (1996). Mutagenicity, carcinogenicity and teratogenicity of antimony compounds. *Mutation Research - Reviews in Genetic Toxicology Volume 366, Issue 1, P. 1-8.* [https://doi.org/10.1016/S0165-1110\(96\)90003-2](https://doi.org/10.1016/S0165-1110(96)90003-2).
- Li, S., Wang, W., Liang, F., & Zhang, W. X. (2017). Heavy metal removal using nanoscale zero-valent iron (nZVI): Theory and application. *Journal of Hazardous Materials Volume 322, Part A, P. 163-171.* <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.01.032>.
- Li, X., Dou, X., & Li, J. (2012). Antimony(V) removal from water by iron-zirconium bimetal oxide: Performance and mechanism. *Journal of Environmental Sciences (China) Volume 24, Issue 7, P. 1197-1203.* [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60932-7](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60932-7).
- Li, X. Q., Elliott, D. W., & Zhang, W. X. (2006). Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: Materials and engineering aspects. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences Volume 31, Issue 4, P. 111-122.* <https://doi.org/10.1080/10408430601057611>.
- Liang, Y., Cao, X., Zhao, L., & Arellano, E. (2014). Biochar- and phosphate-induced immobilization of heavy metals in contaminated soil and water: Implication on simultaneous remediation of contaminated soil and groundwater. *Environmental Science and Pollution Research Volume 21, Issue 6, P. 4665-4674.* <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2423-1>.
- Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V., & Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry Volume 22, Issue 2, P. 249-275.* <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010>.
- Lin, L., Qiu, W., Wang, D., Huang, Q., Song, Z., & Chau, H. W. (2017). Arsenic removal in aqueous solution by a novel Fe-Mn modified biochar composite: Characterization and mechanism. *Ecotoxicology and Environmental Safety Volume 144, P. 514-521.* <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.06.063>.

- Lin, R., Zheng, J., & Ma, J. X. (2011). Transmission electron microscopy. In *PEM Fuel Cell Diagnostic Tools*, P. 333-350. <https://doi.org/10.2320/materia.44.932>.
- Liu, X., Gao, M., Qiu, W., Khan, Z. H., Liu, N., Lin, L., & Song, Z. (2019). Fe–Mn–Ce oxide-modified biochar composites as efficient adsorbents for removing As(III) from water: adsorption performance and mechanisms. *Environmental Science and Pollution Research Volume 26*, P. 17373-17382. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04914-8>.
- Lyu, H., Tang, J., Huang, Y., Gai, L., Zeng, E. Y., Liber, K., & Gong, Y. (2017). Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by a novel biochar supported nanoscale iron sulfide composite. *Chemical Engineering Journal Volume 322*, P. 516-524. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.058>.
- Mahimairaja, S., Bolan, N. S., Adriano, D. C., & Robinson, B. (2005). Arsenic Contamination and its Risk Management in Complex Environmental Settings. *Advances in Agronomy Volume 86*, P.1-82. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(05\)86001-8](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(05)86001-8).
- Martinsen, V., Alling, V., Nurida, N. L., Mulder, J., Hale, S. E., Ritz, C., ... Cornelissen, G. (2015). pH effects of the addition of three biochars to acidic Indonesian mineral soils. *Soil Science and Plant Nutrition Volume 61*, P.821-834. <https://doi.org/10.1080/00380768.2015.1052985>.
- Meiirkhanuly, Z., Koziel, J. A., Białowiec, A., Banik, C., & Brown, R. C. (2019). The-proof-of-concept of biochar floating cover influence on water pH. *Water (Switzerland) Volume 11, Issue 9*, P.1802. <https://doi.org/10.3390/w11091802>.
- Mukherjee, R., Kumar, R., Sinha, A., Lama, Y., & Saha, A. K. (2016). A review on synthesis, characterization, and applications of nano zero valent iron (nZVI) for environmental remediation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology Volume 46, Issue 5*, P. 443-466. <https://doi.org/10.1080/10643389.2015.1103832>.
- Ng, J. C., Wang, J., & Shraim, A. (2003). A global health problem caused by arsenic from natural sources. *Chemosphere Volume 52, Issue 9*, P. 1353-1359. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00470-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00470-3).

- Niazi, N. K., Bibi, I., Shahid, M., Ok, Y. S., Shaheen, S. M., Rinklebe, J., Wang, H., Murtaza, B., Islam, E., Frrakh, M., Lüttge, A. (2018). Arsenic removal by Japanese oak wood biochar in aqueous solutions and well water: Investigating arsenic fate using integrated spectroscopic and microscopic techniques. *Science of the Total Environment* Volume 621, P. 1642-1651. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.063>.
- Nikolopoulos D, P. D. (2015). Arsenic Occurrence and Fate in the Environment; A Geochemical Perspective. *Journal of Earth Science & Climatic Change* Volume 6, Issue 4, 269. <https://doi.org/10.4172/2157-7617.1000269>.
- Nordberg, G. F., Fowler, B. A., & Nordberg, M. (2014). Handbook on the Toxicology of Metals. Elsevier Science. ISBN 9780444594532. Získáno z <https://books.google.cz/books?id=ZFxzAwAAQBAJ>.
- Novak, J., Sigua, G., Watts, D., Cantrell, K., Shumaker, P., Szogi, A., ... Spokas, K. (2016). Biochars impact on water infiltration and water quality through a compacted subsoil layer. *Chemosphere* Volume 142, P. 160-167. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.06.038>.
- O'Carroll, D., Sleep, B., Krol, M., Boparai, H., & Kocur, C. (2013). Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. *Advances in Water Resources* Volume 51, P. 104-122. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2012.02.005>.
- Obiakor, M. O., Tighe, M., Pereg, L., & Wilson, S. C. (2017). Bioaccumulation, trophodynamics and ecotoxicity of antimony in environmental freshwater food webs. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* Volume 47, Issue 22, P. 2208-2258. <https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1419790>.
- Oremland, R. S., Saltikov, C. W., Wolfe-Simon, F., & Stolz, J. F. (2009). Arsenic in the evolution of earth and extraterrestrial ecosystems. *Geomicrobiology Journal* Volume 26, Issue 7, P. 522-536. <https://doi.org/10.1080/01490450903102525>.
- Padilla, R., Chambi, L. C., & Ruiz, M. C. (2014). Antimony production by carbothermic reduction of stibnite in the presence of lime. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy* Volume 50, Issue 1, P. 5-13. <https://doi.org/10.2298/JMMB130604003P>.

- Patterson, R. R., Fendorf, S., & Fendorf, M. (1997). Reduction of hexavalent chromium by amorphous iron sulfide. *Environmental Science and Technology* Volume 31, Issue 7, P. 2039–2044. <https://doi.org/10.1021/es960836v>.
- Pechoušek, Jiří. Měření plochy povrchu pevných látek a určování jejich porozity metodou sorpce plynu [online]. b.r., 1-19 [cit. 2020-02-9]. Dostupné z: <https://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/ostatni/BET.pdf>.
- Pitter, Pavel. Hydrochemie. 2., přeprac. a rozš. vyd. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1990. Ochrana životního prostředí. ISBN 80-030-0525-6.
- Pivokonský, M., *Tvorba suspenze při úpravě vody: teorie a praxe*. Líbeznice: Medim, 2011. ISBN 978-80-87140-18-5.
- Pomykačová I., Kožíšek F., Weyessa Gari D., Němcová V., Nešpůrková L.: Problematika arsenu v pitné vodě v České republice. Sborník konference Pitná voda 2010, s W&ET Team, Č. Budějovice. ISBN 978-80-905238-0-7.
- Qambrani, N. A., Rahman, M. M., Won, S., Shim, S., & Ra, C. (2017). Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Volume 31, Issue 7, P. 2039-2044. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.057>.
- Qian, K., Kumar, A., Zhang, H., Bellmer, D., & Huhnke, R. (2015). Recent advances in utilization of biochar. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Volume 42, P. 1055-1064. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.074>.
- Qin, L., He, L., Yang, W., & Lin, A. (2020). Preparation of a novel iron-based biochar composite for removal of hexavalent chromium in water. *Environmental Science and Pollution Research* Volume 27, P. 9214-9226. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06954-6>.
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B. C., Zhang, Q. J., Zhang, W. M., & Zhang, Q. X. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University: Science A* Volume 10, Issue 5, P. 716-724. <https://doi.org/10.1631/jzus.A0820524>.

- Rahman, M., Hasegawa, H., & Peter Lim, R. (2012). Bioaccumulation, biotransformation and trophic transfer of arsenic in the aquatic food chain. *Environmental Research* Volume 116, P. 118-135. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2012.03.014>.
- Rahmani, A. R., Ghaffari, H. R., & Samadi, M. T. (2011). A comparative study on arsenic (III) removal from aqueous solution using nano and micro sized zero-valent iron. *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering* Volume 8, Issue 2, P. 157-166.
- Rajan, C. S. R. (2011). Nanotechnology in Groundwater Remediation. *International Journal of Environmental Science and Development* P. 182-187. <https://doi.org/10.7763/ijesd.2011.v2.121>.
- Ratnaik, R. N. (2003). Acute and chronic arsenic toxicity. *Postgraduate Medical Journal* Volume 79, Issue 933, P. 391-396. <https://doi.org/10.1136/pmj.79.933.391>.
- Raven, K. P., Jain, A., & Loeppert, R. H. (1998). Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environmental Science and Technology* Volume 32, P. 344-349. <https://doi.org/10.1021/es970421p>.
- Reimer, Ludwig. *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 1984. ISBN 978-3-662-13553-2 (eBook).
- Rojstaczer, S., & Booth, C. (2003). *Mine Water: Hydrology, Pollution, Remediation* (Book). *Ground Water*.
- Roquerol, F., Rouquerol, J., & Sing, K. (1999). Adsorption by powders and solids: principles, methodology, and applications. *Academic Press* Volume 54, P. 15893-15899.
- Sadegh, H. (2017). Low-Cost Materials with Adsorption Performance. *Handbook of Ecomaterials*, P. 1-33.

- Savoie, J. G., Kent, D. B., Smith, R. L., LeBlanc, D. R., & Hubble, D. W. (2003). *Changes in ground-water quality near two granular-iron permeable reactive barriers in a sand and gravel aquifer, Cape Cod, Massachusetts, 1997–2000*. U.S. Geological Survey.
- Sekula, P., Hiller, E., Šottník, P., Jurkovič, Ľ., Klimko, T., & Vozár, J. (2018). Removal of antimony and arsenic from circum-neutral mine drainage in Poproč, Slovakia: a field treatment system using low-cost iron-based material. *Environmental Earth Sciences Volume 77, Issue 13*. <https://doi.org/10.1007/s12665-018-7700-3>.
- Sharma, V. K., & Sohn, M. (2009). Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation. *Environment International Volume 35, Issue 4, P. 743-759*. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.01.005>.
- Sillanpää, M., & Levchuk, I. (2015). Ion Exchange. In *Natural Organic Matter in Water: Characterization and Treatment Methods, P.239-273*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801503-2.00008-2>.
- Simonin, J. P. (2016). On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal Volume 300, P. 254-263*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.079>.
- Smith, E., Naidu, R., & Alston, A. M. (1998). Arsenic in the Soil Environment: A Review. In *Advances in Agronomy Volume 64, P. 149-195*. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(08\)60504-0](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)60504-0).
- Song, S., Lopez-Valdivieso, A., Hernandez-Campos, D. J., Peng, C., Monroy-Fernandez, M. G., & Razo-Soto, I. (2006). Arsenic removal from high-arsenic water by enhanced coagulation with ferric ions and coarse calcite. *Water Research Volume 40, Issue 2, P. 364-372*. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.09.046>.
- Sovová, T., & Kočí, V. (2012). Ecotoxicology of nanomaterials | Ekotoxikologie nanomateriálů. *Chemické Listy Volume 106, Issue 2, P. 82-87*.
- Stechemesser, H., & Dobiáš, B. (2005). *Coagulation and flocculation. Coagulation and Flocculation, Second Edition P. 1-862*. <https://doi.org/10.1680/bwtse.63341.061>.

- Stefaniuk, M., Oleszczuk, P., & Ok, Y. S. (2016). Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications. *Chemical Engineering Journal* Volume 287, P. 618–632. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.046>.
- Sun, Y. P., Li, X. qin, Cao, J., Zhang, W. xian, & Wang, H. P. (2006). Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science* Volume 120, Issue 1-3, P. 47-56. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.03.001>.
- Sundar, S., & Chakravarty, J. (2010). Antimony toxicity. *International Journal of Environmental Research and Public Health* Volume 7, Issue 12, P. 4267-4277. <https://doi.org/10.3390/ijerph7124267>.
- Suzuki, T. M., Bomani, J. O., Matsunaga, H., & Yokoyama, T. (2000). Preparation of porous resin loaded with crystalline hydrous zirconium oxide and its application to the removal of arsenic. *Reactive and Functional Polymers* Volume 43, Issues 1-2, P. 165-172. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(99\)00038-3](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(99)00038-3).
- Šiljeg, M., Foglar, L., & Gudelj, I. (2012). The removal of arsenic from water with natural and modified clinoptilolite. *Chemistry and Ecology* Volume 28, Issue 1, P. 75-87. <https://doi.org/10.1080/02757540.2011.619531>.
- Tareq, R., Akter, N., & Azam, M. S. (2018). Biochars and biochar composites: Low-cost adsorbents for environmental remediation. In *Biochar from Biomass and Waste: Fundamentals and Applications*, P.169-209. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811729-3.00010-8>.
- Tawabini, B. S., Al-Khalidi, S. F., Khaled, M. M., & Atieh, M. A. (2011). Removal of arsenic from water by iron oxide nanoparticles impregnated on carbon nanotubes. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* Volume 46, Issue 3, P. 215-223. <https://doi.org/10.1080/10934529.2011.535389>.
- To, P. S. (1999). Chapter 7 : Basics of X-ray Diffraction. *Solutions*.
- Vithanage, M., Rajapaksha, A. U., Ahmad, M., Uchimiya, M., Dou, X., Alessi, D. S., & Ok, Y. S. (2015). Mechanisms of antimony adsorption onto soybean stover-derived biochar in aqueous solutions. *Journal of Environmental Management* Volume 151, P. 443-449. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.11.005>.

- Vítková M., 2018. The importance of solid phase characteristics for metal(loid) behaviour and immobilisation in the environment. Habilitační práce. Praha, 130 stran.
- Vojteková, V., Poperníková, Z., & Abusenaina, A. M. M. (2014). Antimón v rôznych zložkách životného prostredia. *Chemické Listy Volume 108, Issue 2, P. 135-140.*
- Wang, C., Luo, H., Zhang, Z., Wu, Y., Zhang, J., & Chen, S. (2014). Removal of As(III) and As(V) from aqueous solutions using nanoscale zero valent iron-reduced graphite oxide modified composites. *Journal of Hazardous Materials Volume 268, P. 124-131.* <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.009>.
- Wang, S., Gao, B., Li, Y., Creamer, A. E., & He, F. (2017). Adsorptive removal of arsenate from aqueous solutions by biochar supported zero-valent iron nanocomposite: Batch and continuous flow tests. *Journal of Hazardous Materials Volume 322, P. 172-181.* <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.01.052>.
- Wang, S., Zhao, M., Zhou, M., Li, Y. C., Wang, J., Gao, B., Y. S. (2019a). Biochar-supported nZVI (nZVI/BC) for contaminant removal from soil and water: A critical review. *Journal of Hazardous Materials Volume 373, P. 820-834.* <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.080>
- Wang, Y., Zhu, X., Feng, D., Hodge, A. K., Hu, L., Lü, J., & Li, J. (2019b). Biochar-supported FeS/Fe₃O₄ composite for catalyzed fenton-type degradation of ciprofloxacin. *Catalysts Volume 373, P. 820-834.* <https://doi.org/10.3390/catal9121062>
- Warren, B E. *X-ray Diffraction*. Reading, Mass: Addison-Wesley Pub. Co, 1969.
- Wu, D., Peng, S., Yan, K., Shao, B., Feng, Y., & Zhang, Y. (2018). Enhanced As(III) Sequestration Using Sulfide-Modified Nano-Scale Zero-Valent Iron with a Characteristic Core-Shell Structure: Sulfidation and As Distribution. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering Volume 6, Issue 3, P. 3039-3048.* <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02787>.

- Yang, R., Wang, Y., Li, M., & Hong, Y. (2014). A new carbon/ferrous sulfide/iron composite prepared by an in situ carbonization reduction method from hemp (*cannabis sativa* L.) stems and its Cr(VI) removal ability. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* Volume 2, Issue 5, P. 1270-1279. <https://doi.org/10.1021/sc500092z>.
- Zakhar, R., Derco, J., & Čacho, F. (2018). An overview of main arsenic removal technologies. *Acta Chimica Slovaca* Volume 11, Issue 2, P. 107–113. <https://doi.org/10.2478/acs-2018-0016>.
- Zhang, B., & Wang, D. (2019). Preparation of biomass activated carbon supported nanoscale zero-valent iron (nZVI) and its application in decolorization of methyl orange from aqueous solution. *Water (Switzerland)* Volume 11, Issue 8. <https://doi.org/10.3390/w11081671>.
- Zhang, W. X. (2003). Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *Journal of Nanoparticle Research* Volume 5, P. 323-332. <https://doi.org/10.1023/A:1025520116015>.
- Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L., & Joy, D. (2007). Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). In *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications* P. 31-40. https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0_1.

13.2 Legislatívny zdroje

- Nariadenie vlády č. 269/2010 Z. z. Nariadenie vlády Slovenskej republiky, ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd (v znení č. 398/2012 Z. z.).
- Vyhláška č. 247/2017 Z. z. Vyhláška Ministerstva zdravotníctva Slovenskej republiky, ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou (v znení č. 97/2018 Z. z.).

13.3 Internetové zdroje

Conventional Water Treatment: Coagulation and Filtration [online]. [cit. 2020-2-13].

Dostupné z: <<https://www.safewater.org/fact-sheets-1/2017/1/23/conventional-water-treatment>>.

Elektronová mikroskopie transmisní a rastrovací [online]. [cit. 2020-2-12]. Dostupné

z: <http://jointlab.upol.cz/soubusta/OSYS/El_mikr/El_mikr.html>.

Skenovací elektronový mikroskop [online]. [cit. 2020-2-20]. Dostupné z:

<<http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/1675-skenovaci-elektronovy-mikroskop>>.

X-ray Diffraction [online]. [cit. 2020-2-12]. Dostupné z:

<http://pruffle.mit.edu/atomiccontrol/education/xray/xray_diff.php>.