

# Česká zemědělská univerzita v Praze



Fakulta životního prostředí



**Modifikace biocharu pomocí podvojných vrstevnatých  
hydroxidů vyrobených z odpadních Fe kalů a jeho využití  
při dočišťování důlních vod**

Diplomová práce

vedoucí práce: Mgr. Veronika Veselská, Ph.D.

diplomant: Bc. Filip Šmat

Praha 2020

---

# ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Bc. Filip Šmat

Krajinné inženýrství

Krajinné inženýrství

Název práce

**Modifikace biocharu pomocí podvojných vrstevnatých hydroxidů vyrobených z odpadních Fe kalů a jeho využití při dočišťování důlních vod**

Název anglicky

**Biochar modification by double layered hydroxides from Fe sludges and its use in mining water treatment**

---

### Cíle práce

Cílem práce je vytvořit metodiku syntézy podvojných vrstevnatých hydroxidů (double layered hydroxides, LDHs), konkrétně Mg-Fe LDHs s molárním poměrem 4:1, s využitím odpadních Fe kalů a následné modifikace biocharu z dřevěného odpadu tímto produktem. Dalším dílčím cílem je využití kompozitu LDH-biochar při dočišťování důlních vod, kontaminovaných zejména arsenem-As a antimonem-Sb. Součástí diplomové práce je rovněž zhodnocení adsorpční účinnosti kompozitu LDH-biochar na vybraných důlních vodách.

### Metodika

Syntéza LDH vycházející ze zpracování dostupných Fe-odpadních materiálů bez významného konkurenčního využití. Metoda srážecí reakce s biocharem v alkalickém prostředí.

Realizace jednoduchých kinetických vsádkových experimentů s kompozitem LDH-biochar na důlních vodách bez regulované kontroly pH. Podmínky experimentu byly zvoleny s cílem pozorovat chování adsorbentu a jeho vliv na změnu pH důlních vod.

**Doporučený rozsah práce**

80 str.

**Klíčová slova**

biochar, podvojně vrstevnaté hydroxidy, důlní vody, metaloidy, remediace

---

**Doporučené zdroje informací**

- Goh, K. H., Lim, T. T., Dong, Z., 2008: Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water Res.* 42, 1343-1368.
- Hudcová, B., Veselská, V., Filip, J., Číhalová, S., & Komárek, M., 2017: Sorption mechanisms of arsenate on Mg-Fe layered double hydroxides: A combination of adsorption modeling and solid state analysis. *Chemosphere* 168, 539-548
- Jakubíková, B., Kovanda, F., 2010: Možnosti využití podvojných vrstevnatých hydroxidů v medicíně. *Chem. Listy* 104, 906-912.
- Kang, D., Yu, X., Tong, S., Ge, M., Zuo, J., Cao, C., Song, W., 2013: Performance and mechanism of Mg/Fe layered double hydroxides for fluoride and arsenate removal from aqueous solution. *Chem. Eng. J.* 228, 731-740.
- Peng, F., Luo, T., Yuan, Y., 2014: Controllable synthesis of Mg-Fe layered double hydroxide nanoplates with specific Mg/Fe ratios and their effect on adsorption of As(V) from water. *New J. Chem.* 38, 4427-4433.

---

**Předběžný termín obhajoby**

2019/20 LS – FŽP

**Vedoucí práce**

Mgr. Veronika Veselská, PhD.

**Garantující pracoviště**

Katedra geoenvironmentálních věd

Elektronicky schváleno dne 2. 4. 2019

**prof. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.**

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 17. 4. 2019

**prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.**

Děkan

V Praze dne 11. 04. 2020

## Prohlášení o autorství

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně, pod vedením Mgr. Veroniky Veselské, Ph.D., a že jsem uvedl veškeré literární zdroje, ze kterých jsem čerpal.

V Praze dne .....

.....

Bc.Filip Šmat

## Poděkování

Chtěl bych poděkovat Mgr. Veronice Veselské, PhD., za možnost podílet se na zajímavém a pro životní prostředí přínosném projektu. Stejně tak za její pevné nervy při veškeré pomoci spojené s tvorbou této práce, kterou mi věnovala a za odborné rady. Práce byla finančně podpořena v rámci projektu TAČR Zéta č. TJ01000015

## Abstrakt

Diplomová práce vznikla jako součást projektu TAČR Zéta TJ01000015 (Aplikace odpadních modifikovaných bio-materiálů pro čištění důlních vod) a předkládá postupy vývoje, výroby a využití produktu vzniklého dřevěného biocharu modifikovaného Mg-Fe podvojnými vrstevnatými hydroxidy (LDHs) o molárním poměru 4:1. Cílem je vytvoření nového materiálu schopného efektivní a ekonomické sanace při odstraňování aniontů a kationtů kovů a polokovů z důlních vod.

Nově vytvořený kompozit LDH-biochar byl využit pro odstraňování arsenu a antimonu z vybraných důlních vod na Slovensku v rámci testování přenosného kolonového zařízení při remediačních aktivitách ve spolupráci s firmou GEOTest a.s.

Biochar je v posledních letech běžně využívaným materiálem k odstraňování anorganických kontaminantů z odpadních vod a pro zvýšení jeho sorpčních vlastností je nezbytná modifikace. Tu je možné provést využitím různých materiálů, jako Fe oxidy, Mn oxidy, LDHs. Podvojně vrstevnaté hydroxidy (LDHs) jsou skupinou vrstevnatých materiálů odvozených od brucitu. Jejich hlavní výhodou je unikátní struktura, sorpční vlastnosti a ekonomická výroba. Modifikace pomocí LDHs je ovšem pro sorpci aniontů kovů dosud nepřilíš prozkoumanou metodou.

Součástí diplomové práce je stručný teoretický přehled poznatků o modifikacích biocharu a o jejich efektivitě v odstraňování kovů a polokovů, zejména As a Sb. Experimentální část práce je zaměřena primárně na kinetické experimenty, kterými byla vyhodnocena rychlost retence As a Sb z důlních vod na kompozit LDH-biochar a jeho porovnání s dalšími materiály, včetně odpadních materiálů, modifikovaných biocharů a komerčně využívaných materiálů na bázi uhlíku. Geochemicko-mineralogická charakteristika kompozitu LDH-biochar byla vykonána pomocí rentgenové difrakční analýzy (XRD) a skenovací elektronové mikroskopie (SEM).

**Klíčová slova:** biochar, podvojně vrstevnaté hydroxidy, důlní vody, metaloidy, remediace

## Abstract

The thesis was formed as part of project TAČR Zéta TJ01000015 (Application modified waste bio materials for remediation of mining water) and submits development, procedure and application of new incurred product. This product made of wooden biochar was modified by Mg-Fe Layered Double Hydroxides (LDHs) with molar ratio 4:1. The object of this work was creation a new capable material to make effective and economical remediation of anions and cations of metalloids from mining water.

Newly developed composite LDH-biochar was used for a removal of arsenate and antimony from selected Slovakia mining water within testing of the portable pressure sorption column device during remediation activities in cooperation with company GEOtest a.s.

In recent years has been biochar widely used as a material for removing inorganic contaminants from waste water. For increasing its sorption characteristics was modification necessary. Modification can be done by using of different materials as Fe oxides, Mn oxides or LDHs. Layered Double Hydroxides (LDHs) are group of layered materials derived from brucite. Main advantage is unique structure, sorption characteristics and economic production. The modification using by LDHs is indeed for sorption of metal anions, but still not explored method.

Component of this thesis is a brief theoretical overview of knowledge about modifications of biochar and their efficiency in removing metalloids, especially As and Sb, which were in the framework of this project. Experimental part primary focus on kinetic experiments, showing rapidity of retention of As, Sb in case of composite LDH-biochar and it comparison with other materials, as waste materials, modified biochar materials and commonly used commercial materials based on carbon. Geochemical-mineralogy characteristic of composite LDH-biochar was investigated by X-ray photo-electron spectroscopy (XPS) analyses and scanning electron microscopy (SEM).

**Keywords:** biochar, layered double hydroxides, mine waters, metalloids, remediation

# Obsah

Obsah .....	10
Seznam tabulek .....	12
Seznam obrázků .....	13
Úvod .....	15
Cíle práce.....	18
<b>Souhrn teoretických informací o problematice.....</b>	<b>19</b>
1 Podvojně vrstevnaté hydroxidy-LDHs.....	19
1.1 Sorpční vlastnosti LDHs.....	20
2 Biochar.....	22
2.1. Sorpční vlastnosti biocharu .....	23
3 Modifikace biocharu .....	28
3.1. Využití LDH při modifikaci biocharu.....	29
4 Důlní vody jako bodové zdroje kontaminace životního prostředí.....	32
4.1. Přehled základních poznatků o výskytu, zdrojích a formách As a Sb ve vodách .....	33
<b>Praktické využití kompozitu LDH-biochar při dočišťování důlních vod .....</b>	<b>40</b>
5 Metodika .....	41
5.1. Studované lokality – zdroje důlních vod .....	41
5.2. Syntéza LDH-biocharu .....	44
5.3. Mineralogicko-geochemická charakteristika kompozitu LDH-biochar .....	48
5.4. Kinetické „batch“ experimenty .....	48
6 Výsledky a Diskuze .....	51
6.1 Charakteristika finálního kompozitu Mg-Fe LDH-biochar.....	51
6.2. Kinetické „batch“ experimenty .....	53
6.2.1 Vyhodnocení retenční účinnosti (kompozit LDH-biochar, LDH, LDH 10, LDH 13,3 a FeK) pro As a Sb.....	54
6.2.2 Vyhodnocení retenční účinnosti (kompozit LDH-biochar, AB, KB, MB, B1 a B2) pro As a Sb .....	60
6.2.3 Vyhodnocení retenční účinnosti (kompozit LDH-biochar, NC a GC) pro As a Sb.....	66



6.2.4 Vyhodnocení retenční účinnosti kompozitů LDH-biochar za využití rozličných kyselin ( $H_2SO_4$ , HCl a $HNO_3$ ) pro As a Sb .....	70
Závěr.....	74
Citovaná literatura .....	76

## Seznam tabulek

TABULKA 1. RETENČNÍ ÚČINNOST RŮZNÝCH TYPŮ BIOCHARU PRO VYBRANÉ KOVY A POLOKOVY (SHAFIQUE, ET AL., 2011; TRAKAL, ET AL., 2011; HAN, ET AL., 2015; RANJAN, ET AL., 2008; SAMSURI, ET AL., 2013; TRAKAL, ET AL., 2015; JIN, ET AL., 2014; LU, ET AL., 2011; ZHANG, ET AL., 2015) .....	27
TABULKA 2. ROZDÍL V SORPČNÍCH VLASTNOSTECH BIOCHARU A AKTIVOVANÉHO BIOCHARU POMOCÍ 2M KOH PRO CU A AS (JIN, ET AL., 2014; TRAKAL, ET AL., 2013).....	28
TABULKA 3. RETENCE KOVŮ A POLOKOVŮ POMOCÍ- LDHS A KOMPOZITU LDH-BIOCHAR (TIAN, ET AL., 2016; WEN, ET AL., 2013; ZHAO, ET AL., 2011; DING, ET AL., 2016; VAN VINH, ET AL., 2014).....	31
TABULKA 4. TĚŽEBNÍ AKTIVITY NA ÚZEMÍ ČR (MŽP, 2017) .....	32
TABULKA 5-VÝČET LIMITŮ AS PRO VODY V ČESKÉ A SLOVENSKÉ REPUBLICE (ČR VYHLÁŠKA 135/2004 SB.)(SR VYHLÁŠKA Č. 252/2004 ZB.)(SR VYHLÁŠKA MZP 3/1996 ZB.) (EUROCLEAN, 2018; MŽP, 2013) .....	35
TABULKA 6- LIMITNÍ HODNOTY PRO AS V PITNÝCH VODÁCH VYBRANÝCH STÁTŮ A KONTINENTŮ (WHO 2018) .....	36
TABULKA 7- VÝČET LIMITŮ SB PRO PITNÉ VODY VYBRANÝCH STÁTŮ A KONTINENTŮ (UNGUREANU, ET AL., 2015) .....	39
TABULKA 8- VÝČET LIMITŮ PRO VODY V ČESKÉ A SLOVENSKÉ REPUBLICE (ČR VYHLÁŠKA 135/2004 SB.) (SR VYHLÁŠKA 252/2004 SB.) (REGISTRPOVINNOSTI, 2018; MŽP, 2013).....	39
TABULKA 9- POROVNÁNÍ PRŮMĚRU REÁLNÝCH HODNOT VYBRANÝCH PRVKŮ V DŮLNÍCH VODÁCH ODEBRANÝCH Z OBLASTI DÚBRAVA, PEZINOK, S LIMITNÍMI HODNOTAMI VODY (ČR (VYHLÁŠKA 135/2004 SB.), (NAŘÍZENÍ VLÁDY Č. 401/2015 SB.).....	43
TABULKA 10- SEZNAM MATERIÁLŮ UŽITÝCH PŘI KINETICKÝCH EXPERIMENTECH .....	50
TABULKA 11- SEZNAM MATERIÁLŮ S INFORMACEMI O PH VODY PŘED JEJICH APLIKACÍ (PH 0 MIN) A PO JEJICH APLIKACI V INTERVALE 1-1440 MIN (ZAČÁTEK A KONEC EXPERIMENTU).....	73

## Seznam obrázků

OBRÁZEK 1- EH-PH DIAGRAM PRO DRUHY AS VE VODNÍM PROSTŘEDÍ V SYSTÉMU AS-O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O PŘI 25°C A TLAKU 1 BAR (SMEDLEY, ET AL., 2002).....	34
OBRÁZEK 2- EH-PH DIAGRAM PRO DRUHY SB VE VODNÍM PROSTŘEDÍ V SYSTÉMU SB-S-H <sub>2</sub> O PŘI KONCENTRACI SB 10-8 MOL/L A KONCENTRACI SÍRY 10-3 MOL/L (FILELLA, ET AL., 2002) .....	38
OBRÁZEK 3- UMÍSTĚNÍ LOKALIT PEZINOK A DÚBRAVA V RÁMCI SLOVENSKÉ REPUBLIKY (LALINSKÁ-VOLEKOVÁ, ET AL., 2012), FOTO FILIP ŠMAT .....	41
OBRÁZEK 4- ODBĚR DŮLNÍCH VOD U ŠTOLY SVĚTOPLUK, DÚBRAVA (A) U SBĚRNÉHO MÍSTA PRŮSAKOVÝCH VOD ZE SKLÁDEK DŮLNÍCH VOD ZE ŠTOL, PEZINOK (B) (ČASOVÝ INTERVAL DUBEN 2018-SRPEN 2019), FOTO PAVEL ŠIMEK .....	43
OBRÁZEK 5- SCHÉMA ZPRACOVÁNÍ FE KALU PO FE VÝLUH PŘI PŘÍPRAVĚ SYNTÉZY KOMPOZITU LDH-BIOCHAR (FOTO FILIP ŠMAT) .....	46
OBRÁZEK 6- SCHÉMA SYNTÉZY KOMPOZITU LDH-BIOCHAR (FOTO FILIP ŠMAT) .....	47
OBRÁZEK 7- POROVNÁNÍ DIFRAKTOGRAMŮ KOMPOZITU LDH-BIOCHAR OPROTI SYNTETIZOVANÝM LDHS (PH 10 A PH 13,3) A OPROTI BĚŽNÉMU LDHS A FE KALU.....	51
OBRÁZEK 8- SKENOVAČÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE SEM PRODUKTŮ (KOMPOZIT LDH-BIOCHAR, LDH 10 A LDH 13,3) .....	52
OBRÁZEK 9- GRAF ZNÁZORŇUJÍCÍ RETENČNÍ ÚČINNOST KOMPOZITU LDH-BIOCHAR V POROVNÁNÍ S LDH 10, LDH 13,3, LDH A FE KALEM PRO AS NA VODU ODEBRANOU V LOKALITĚ DÚBRAVA .....	54
OBRÁZEK 10- GRAF ZNÁZORŇUJÍCÍ RETENČNÍ ÚČINNOST KOMPOZITU LDH-BIOCHAR V POROVNÁNÍ S LDH 10, LDH 13,3, LDH A FE KALEM PRO AS NA VODU ODEBRANOU V LOKALITĚ PEZINOK (ZNAKY LDH 13,3 JSOU PŘEKRYTY ZNAKY KOMPOZITU LDH-BIOCHAR) .....	55
OBRÁZEK 11- GRAF ZNÁZORŇUJÍCÍ RETENČNÍ ÚČINNOST KOMPOZITU LDH-BIOCHAR V POROVNÁNÍ S LDH 10, LDH 13,3, LDH A FE KALEM PRO SB NA VODU ODEBRANOU V LOKALITĚ DÚBRAVA .....	57
OBRÁZEK 12- GRAF ZNÁZORŇUJÍCÍ RETENČNÍ ÚČINNOST KOMPOZITU LDH-BIOCHAR V POROVNÁNÍ S LDH 10, LDH 13,3, LDH A FE KALEM PRO SB NA VODU ODEBRANOU V LOKALITĚ PEZINOK (ZNAKY LDH 13,3 JSOU PŘEKRYTY ZNAKY KOMPOZITU LDH-BIOCHAR) .....	58
OBRÁZEK 13- GRAF ZNÁZORŇUJÍCÍ RETENČNÍ ÚČINNOST KOMPOZITU LDH-BIOCHAR V POROVNÁNÍ S AB, KB, MB, B1 A B2 PRO AS NA VODU ODEBRANOU V LOKALITĚ DÚBRAVA .....	60

OBRÁZEK 14- GRAF ZNÁZORŇUJÍCÍ RETENČNÍ ÚČINNOST KOMPOZITU LDH-BIOCHAR V POROVNÁNÍ S AB, KB, MB, B1 A B2 PRO AS NA VODU ODEBRANOU V LOKALITĚ PEZINOK.....	62
OBRÁZEK 15- GRAF ZNÁZORŇUJÍCÍ RETENČNÍ ÚČINNOST KOMPOZITU LDH-BIOCHAR V POROVNÁNÍ S AB, KB, MB, B1 A B2 PRO SB NA VODU ODEBRANOU V LOKALITĚ DÚBRAVA .....	63
OBRÁZEK 16- GRAF ZNÁZORŇUJÍCÍ RETENČNÍ ÚČINNOST KOMPOZITU LDH-BIOCHAR V POROVNÁNÍ S AB, KB, MB, B1 A B2 PRO SB NA VODU ODEBRANOU V LOKALITĚ PEZINOK .....	64
OBRÁZEK 17 GRAF ZNÁZORŇUJÍCÍ RETENČNÍ ÚČINNOST KOMPOZITU LDH-BIOCHAR V POROVNÁNÍ S NC A GC PRO AS NA VODU ODEBRANOU V LOKALITĚ DÚBRAVA .....	66
OBRÁZEK 18 GRAF ZNÁZORŇUJÍCÍ RETENČNÍ ÚČINNOST KOMPOZITU LDH-BIOCHAR V POROVNÁNÍ S NC A GC PRO AS NA VODU ODEBRANOU V LOKALITĚ PEZINOK .....	67
OBRÁZEK 19 GRAF ZNÁZORŇUJÍCÍ RETENČNÍ ÚČINNOST KOMPOZITU LDH-BIOCHAR V POROVNÁNÍ S NC A GC PRO SB NA VODU ODEBRANOU V LOKALITĚ DÚBRAVA .....	68
OBRÁZEK 20 GRAF ZNÁZORŇUJÍCÍ RETENČNÍ ÚČINNOST KOMPOZITU LDH-BIOCHAR V POROVNÁNÍ S NC A GC PRO SB NA VODU ODEBRANOU V LOKALITĚ PEZINOK .....	69
OBRÁZEK 21 GRAF ZNÁZORŇUJÍCÍ RETENČNÍ ÚČINNOST KOMPOZITŮ LDH-BIOCHAR ZA VYUŽITÍ KYSELIN (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> A HCL) K POROVNÁNÍ JEJICH EFEKTIVITY PRO VYUŽITÍ V PROCESU KYSELÉ HYDROLÝZY PRO AS NA VODU ODEBRANOU V LOKALITĚ DÚBRAVA .....	70
OBRÁZEK 22 GRAF ZNÁZORŇUJÍCÍ RETENČNÍ ÚČINNOST KOMPOZITŮ LDH-BIOCHAR ZA VYUŽITÍ KYSELIN (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> A HCL) K POROVNÁNÍ JEJICH EFEKTIVITY PRO VYUŽITÍ V PROCESU KYSELÉ HYDROLÝZY PRO AS NA VODU ODEBRANOU V LOKALITĚ PEZINOK.....	71
OBRÁZEK 23 GRAF ZNÁZORŇUJÍCÍ RETENČNÍ ÚČINNOST KOMPOZITŮ LDH-BIOCHAR ZA VYUŽITÍ KYSELIN (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> A HCL) K POROVNÁNÍ JEJICH EFEKTIVITY PRO VYUŽITÍ V PROCESU KYSELÉ HYDROLÝZY PRO SB NA VODU ODEBRANOU V LOKALITĚ DÚBRAVA .....	71
OBRÁZEK 24 GRAF ZNÁZORŇUJÍCÍ RETENČNÍ ÚČINNOST KOMPOZITŮ LDH-BIOCHAR ZA VYUŽITÍ KYSELIN (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> A HCL) K POROVNÁNÍ JEJICH EFEKTIVITY PRO VYUŽITÍ V PROCESU KYSELÉ HYDROLÝZY PRO SB NA VODU ODEBRANOU V LOKALITĚ PEZINOK.....	72

## Úvod

Problematika kontaminace vod anorganickými látkami (kovy, polokovy) je v současné době v České republice i Slovenské republice řešena primárně na územích bývalé těžby rud. Největšího rozmachu se těžbě kovů (Cu, Mn, Pb, Sn, Zn) v České republice dostalo v 1. polovině 20. století a byla soustředěna především do oblastí Příbramska, Jeseníků, Kutnohorska či Krušných hor. Polokovy se v ČR nacházejí v ložiskách v Jeseníkách (Mo, Se). V 90. letech 20. století začalo docházet k uzavírání většiny těžebních míst a v současnosti je většina velkých ložisek uzavřena či se uskutečňuje pouze lokální těžba na zmiňovaných i dalších místech. Ve Slovenské republice je tomu obdobně. Těžba byla v 1. polovině 20. století soustředěna na území Banskobystricka (Au, Ag, Sn, Sb, Zn, Pb, Cu), na Štavnické vrchy (Zn, Pb, Cu) a okolí Pezinku (As). V 90. letech 20. století došlo k jejich uzavírání (Jesenák, 2011; MŽP, 2017).

Po uzavření ložisek nedošlo k jejich okamžité rekultivaci a remediaci a postupně se tak stala ekologickou zátěží. I přes vysoké riziko kontaminace je v současnosti sanace starých banských zátěží v ČR a SR prováděna jen na několika vybraných lokalitách, jinak jsou, pokud přímo neohrožují okolí, pouze monitorovány. Sanace důlních prostor včetně důlních vod se v současnosti realizuje pomocí pasivních geochemických bariér s využitím materiálů na bázi Fe, využívá se metoda dočišťování pískovými filtry, sorpční procesy, bioremediace či kořenové čistírny a technologie principu srážení a sedimentace (Singh, et al., 2014; Vidali, 2009). Vody ošetřené sanačními metodami jsou zbaveny vybraných prvků a látek do takové míry, aby splňovaly emisní limity pro daný druh důlní vody, ale nelze je považovat za vody užitkové, natož pitné.

Remediační technologie, jejichž cílem je odstranění anorganických kontaminantů, jako jsou kovy (Pb, Cu, Zn, Cu a další) a polokovy (As, Sb, Se a další), z životního prostředí využívají komerční materiály jako aktivované uhlí, nano uhlík či jílové materiály. V posledních letech také roste zájem o modifikované oxidy kovů, kalové materiály nebo materiály vzniklé z biomasy (biochary). Nově vznikající materiály musí splňovat podmínky sorpční efektivity, musí být ekonomicky výhodné a zároveň komerčně zajímavé.

Jednou z možností přípravy materiálů vhodných pro remediační aktivity může být tepelná přeměna odpadní biomasy (dřevěná hmota, zemědělské zbytky, kalové materiály) na produkt zvaný biochar. Biochar svými vlastnostmi zvyšuje efektivitu odstraňování kovů z půd a odpadních vod. Pro zvýšení efektivitu biocharu pro sorpci polokovů je častokrát nutná jeho modifikace. Nejčastěji je biochar modifikován oxidy manganu, magneticky pomocí oxidu železa nebo podvojných vrstevnatých hydroxidů (LDHs).

LDHs tvoří významnou skupinu vrstevnatých materiálů, jejichž struktura je odvozena od struktury brucitu a je tvořena dvojmocným a trojmocným kovovým kationtem a n-mocným aniontem. Vyznačují se širokou využitelností (katalýza, fotochemie, aplikace v biomedicíně nebo životním prostředí). Hlavní výhodou LDHs je jejich unikátní struktura, sorpční vlastnosti a ekonomická výroba. Jejich unikátní struktura umožňuje efektivní využití za cílem sorpčních mechanismů při sanaci kontaminovaných vod (Hudcová, et al., 2018).

Předkládaná diplomová práce se věnuje problematice začlenění nových materiálů do remediačních technologií využívaných při dočišťování důlních vod. Byla vypracována jako součást projektu TAČR Zéta č. TJ01000015 s názvem Aplikace odpadních modifikovaných biomateriálů pro čištění důlních vod, a předkládá postupy vývoje produktu vzniklého procesem modifikace dřevěného biocharu podvojnými vrstevnatými hydroxidy (LDHs). Využití odpadního Fe kalu jako zdroje Fe pro syntézu LDHs představuje na jedné straně způsob alternativního zpracování odpadního materiálu, na druhé straně umožňuje vznik nového materiálu s dobrou retenční kapacitou pro metaloidy. Součástí práce bylo ověření efektivitu finálního kompozitu LDH-biochar pro odstraňování metaloidů As a Sb pomocí kinetických laboratorních batch testů. Kompozit byl charakterizovaný s použitím (rentgenové difrakční analýzy a skenovací elektronové mikroskopie). Cílem práce bylo vytvoření materiálu, který by byl primárně využitelný při dočišťování důlních vod po bývalé důlní činnosti ve Slovenské republice a při odstraňování kontaminantů v podobě polokovů, jakými jsou arsen a antimon. Dalším krokem bylo zakomponování kompozitu LDH-biochar do stávajících sanačních metod vedoucích k jejich

zvýšené efektivity a ekonomické dostupnosti, což bylo realizované ve spolupráci s firmou GEOtest a.s..

## Cíle práce

Cílem této diplomové práce bylo vytvořit metodiku syntézy podvojných vrstevnatých hydroxidů (Layered Double Hydroxides, LDHs), konkrétně Mg-Fe LDHs s molárním poměrem 4:1, s využitím odpadních Fe kalů a následné modifikace biocharu z dřevěného odpadu tímto produktem. Dalším dílčím cílem bylo využití kompozitu LDH-biochar v kinetických batch experimentech za účelem zhodnocení retenční kapacity pro As a Sb ve vybraných důlních vodách z lokalit Pezinok a Dúbrava. Tyto poznatky přispějí k reálnému zavedení kompozitu LDH-biochar do praxe při dočišťování důlních vod.



# Souhrn teoretických informací o problematice

## 1 Podvojně vrstevnaté hydroxidy-LDHs

Podvojně vrstevnaté hydroxidy (Layered Double Hydroxides, LDHs) jsou přirozeně vzniklé nebo synteticky vytvořené sloučeniny patřící mezi aniontové jílové materiály vyjádřené obecným vzorcem  $M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2^{x+}(\text{A}_{x/n})^{n-}m\text{H}_2\text{O}$ , kde  $n$  je běžný náboj nezávislého aniontu (jím může být  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^-$ ) a  $x$  je rovno molárnímu poměru  $M^{\text{III}}/(M^{\text{II}}+M^{\text{III}})$ . Podíl molárního zastoupení se obvykle pohybuje u trojmocných kationtů v hodnotách 0,2-0,33 (Jakubíková and Kovanda, 2010). Struktura LDHs je odvozena od oktaedrické struktury brucitu ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), kde dochází k částečné substituci dvojmocných kationtů kovů (např.  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) za trojmocné kationty kovů (např.  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ). V důsledku této substituce dochází ke změně elektrického náboje vrstev z původně neutrálních na pozitivně nabyté. Mezi vrstvami se mohou objevovat aniony  $\text{A}^{n-}$  a molekuly vody, kompenzující pozitivní nabytí. (Fan, et al., 2014; Jakubíková and Kovanda, 2010; Tan, et al., 2015; Tao, et al., 2017; Zubair, et al., 2017).

Výroba LDHs se nejčastěji provádí synteticky srážením dvojmocných a trojmocných solí kovů za alkalických podmínek v kombinaci  $M^{2+}$ - $M^{3+}$  (koprecipitací). Při koprecipitaci jsou pomalu smíchávány roztoky dvojmocné a trojmocné soli za stanoveného poměru. K nim je přimícháván alkalický roztok ke kontrole požadovaného pH. Zásadní roli zde má pH, ale také teplota reakce, rychlost míšení roztoků, či jejich počáteční koncentrace. Ve výsledku vzniká sloučenina brucitové vrstvy zastoupená kovovými kationty s vymezenými anionty. Tento mechanismus je ideální pro vznik komplexů brucitového typu. Vyznačuje se tedy vysokou variabilitou a jednoduchostí oproti jiným metodám. K méně používaným metodám přípravy LDHs patří hydrotermální metoda, močovinová hydrolýza, rehydratace, ionto výměnná metoda (vhodná při nepoužitelnosti koprecipitace, například z důvodu nestability kovů v alkalickém roztoku), nebo metoda sůl-oxid (metoda syntézy za velmi prudkého míchání v koloidním mlýnu při procesu prvotní fáze krystalizace-nukleace) (Zhao, et al., 2002). Tyto metody jsou však mnohem technicky

i časově náročnější a vznik kýženého produktu není jistý. Mezi nejznámější typy LDH se řadí MgAl, MgFe, NiFe, NiAl, CuAl, MgCr, nebo pouze železité: Fe(II)Fe(III) (zelená rez) LDHs. Nejběžnějším typem pak je  $Mg^{2+}$ - $Al^{3+}$ , neboť je přírodě nejbližší svým přirozeným výskytem v jílových půdách (Jakubíková and Kovanda, 2010; Sipickczki, 2013).

Podvojně vrstevnaté hydroxidy jsou využívány jako katalyzátory či prekurzory katalyzátoru, jako adsorbenty v problematice čištění vod, nebo při využití v elektrochemii při výrobě elektrod nebo palivových článků (Arco, et al., 2004; Zubair, et al., 2017). Široká škála aplikačních možností pro LDHs je možná v důsledku jejich potenciálu pro výměnu aniontů, velké ploše povrchu a vysoké laditelnosti vnitřní stavby (díky struktuře brucitu) napomáhající sorpčním mechanismům. Jsou netoxické a snadno se syntetizují. Limitujícími faktory jejich využití jsou snížená stabilita v kyselých podmínkách a vysoká pořizovací cena (Hudcová, et al., 2018; Ok, et al., 2019; Zubair, et al., 2017).

## 1.1 Sorpční vlastnosti LDHs

Z hlediska remediace kontaminovaných oblastí jsou nejdůležitějšími sorpčními vlastnostmi LDHs ty, které jsou ovlivňovány přítomností kladného povrchového náboje a vrstevnatou strukturou. Kontaminanty v podobě kationtů kovů, jakými jsou například Pb, Zn, jsou sorbovány na LDHs pomocí mechanismů jako povrchové komplexace, isomorfní substituce, či precipitace jako uhličitany nebo hydroxidy kovů. Kontaminanty v podobě aniontů kovů a polokovů jsou na LDHs sorbované primárně mechanismy povrchové komplexace a aniontové výměny.

Sorpce aniontů na LDHs ovlivňuje pH a procesy jejich povrchové úpravy, např. kalcinace. LDHs mohou být v závislosti na preparační metodě rozděleny na modifikované LDHs obohacené organickými či anorganickými anionty fungujícími na aniontové výměně. Takovým příkladem je kalcinace LDHs, kdy je k LDHs přidán Ca. Při tepelné úpravě karbonátového LDHs dochází k jeho nahrazení Mg, Al oxidem, strukturou podobného peiklasu, a to způsobuje rychlejší povrchovou výměnu aniontů (Cardoso, et al., 2006). Nebo na LDHs

nekalcinované, založené na principu nano kompozitů, které vznikají hybridizací s materiály jako: uhlíkové nano trubice, grafen, či uhlíkatá nano vlákna. Nekalcinované LDHs mají pomalejší výměnu aniontů, než kalcinované, kvůli konkurenci nezávislých  $\text{CO}_2^{-3}$  iontů, které u kalcinovaných chybí. Sorpce kovů probíhá lépe při nižších pH (Das, et al., 2003). Bod pH nulového náboje pro LDHs, který popisuje podmínky, kde je povrch látky nulový z hlediska elektrického náboje, se pohybuje v rozmezí 7-9. Za nižších pH je tudíž povrch více kladně nabitý a dochází k vyšší sorpci oxy aniontů. Maximální sorpční kapacita pro Se se pohybuje při pH mezi 5-6, pro As při pH okolo 7 (Youwen, et al., 2000; Meng, et al., 2016), pro Sb mezi 2-4 (Rakshit, et al., 2011). Při vyšší hodnotě pH klesá sorpce z důvodu konkurence  $\text{OH}^-$  skupin a oxy aniontů. Zároveň ale může při nižších pH docházet k rozpouštění LDHs, kdy se zpětně uvolňuje sorbovaný kov/polokov (Das, et al., 2003; Hudcová, et al., 2017; Hudcová, et al., 2018; Tian, et al., 2016; Wang, et al., 2016).

## 2 Biochar

Biochar je porézní na uhlík bohatý produkt vznikající termochemickými přeměnami biomasy, a to pomalou pyrolýzou, anebo rychlou pyrolýzou (karbonizací). Biomasou se rozumí hnilý organický materiál jako je dřevo, listí, řasy nebo jiné rostlinné zbytky či materiál z rozkladu zvěře (Ahmad, et al., 2013; Han, et al., 2015; Lehmann, et al., 2009; Shackley, et al., 2012). Pyrolýza je pak proces přeměny těchto materiálů za nepřístupu vzduchu, anebo za tak malého množství vzduchu, aby nedošlo k hoření. Při procesu spalování záleží hlavně na teplotě, která ovlivňuje rychlost oxidace biocharu při tvorbě karboxylových skupin. Tepelná přeměna látek na biochar způsobuje vznik různých karboxylových a hydroxylových funkčních skupin. Vzrůst teploty pyrolýzy je spjat s poklesem výtěžku biocharu, obsahu dusíku, vodní sorpční kapacity, ovšem i se vzrůstem BET povrchu biocharu. Dále je pyrolýza závislá na době zdržení, rychlosti ohřevu a na velikosti částic pyrolyzované suroviny. Produkty pyrolýzy jsou biochar (obvykle v poměrovém složení: 40-70% uhlík, 10-45% kyslík, 1-5% vodík, 0-3% dusík, <1% síra, a zbylé prvky), kapalina v podobě bio olejů, plyn ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ), popel (Na, Mg, K, Ca, P a další minerální prvky) a teplo (Agrafioti, et al., 2013; Ahmad, et al., 2013; Bates, 2010; Mašek, et al., 2013; Sajjadi, et al., 2018; Steward, et al., 2012; Zámotný, et al., 2011).

Rychlá pyrolýza probíhá při teplotě do  $1000^\circ\text{C}/\text{sec}$ , obvykle okolo  $500^\circ\text{C}$ . Následně je produkt rychle přemístěn a uhašen, aby se zajistil maximální zisk bio olejů. Výtěžek biocharu rychlé pyrolýzy se pohybuje většinou v rozmezí 10-25% hmotnosti vstupní suroviny. Produkty pyrolýzy za vyšších teplot se vyznačují většími plochami povrchu a velikostmi pórů. Jsou proto účinnější pro neselektivní sorpci kontaminantů (Brewer, 2012; Gwenzi, et al., 2017; Steward, et al., 2012). Pomalá pyrolýza je proces, při kterém dochází k pozvolnému zahřívání biomasy za absence kyslíku při vzrůstu teploty  $1-20^\circ\text{C}$  za minutu na teploty v řádech stovek  $^\circ\text{C}$ . Výtěžek uhlí se obvykle pohybuje v rozmezí 30-40% hmotnosti původního materiálu. Zpracování biomasy za nižších teplot umožňuje vznik materiálů, které obsahují více polárních funkčních skupin (Brewer, 2012; Gwenzi, et al., 2017; Kloss, et al., 2012).

V současnosti se biochar často využívá při obnově poškozených půd, při zlepšování jejich kvality a výnosnosti, při odstraňování organických a anorganických látek, včetně plynů ( $N_2O$ ,  $CO_2$ ) kovů (Pb, Cd, Zn, Cu, Cr) nebo polokovů (Se, As, Sb). Vlivem vysokého obsahu organického uhlíku a alkalického pH snižuje vyluhovatelnost živin z půdy, nebo může neutralizovat kyselé půdy. Je proto vyhovující pro zlepšení půdní fertility, tudíž lze biochar aplikovat jako vedlejší produkt v zemědělství při recyklaci výrobních zbytků (Ahmad, et al., 2013; Mohan, et al.; Tan, et al., 2015; Trakal, et al., 2016). Aplikace biocharu do půd přispívá ke snižování výměny uhlíku mezi biomasou a ovzduším a podporuje sekvestraci uhlíku v půdách, čím přispívá ke snižování globálního oteplování. Biochar slouží též jako biosorbent při sanacích a úpravách odpadních vod (Ahmad, et al., 2013; Mohan, et al., 2007; Lehmann, et al., 2009).

Se zvyšujícím se obsahem uhlíku roste retenční vodní kapacita, což je spojeno s jeho vlastnostmi (nízká hydrofobicita) a typem povrchu, který lze zlepšovat za účelem vyšší aplikovatelnosti pro procesy sorpce (Ahmad, et al., 2013).

## 2.1. Sorpční vlastnosti biocharu

Kvalita a účinnost sorpce kovů pomocí biocharu závisí především na zdroji a původu materiálu, ze kterého je biochar zpracovaný, teplotě v procesu pyrolýzy, na minerálním složení, sorpčních mechanismech, podmínkách sorpce (pH, čas, teplota, počáteční koncentrace kovu, množství biocharu). Důležitou roli má velikost mikro a makro pórů. Ta je úzce spjata s hodnotou BET povrchu. Velikost pórů lze rozdělit na nano (<0,9 nm), mikro (<2 nm - dřevní materiály) a makro póry (>50 nm – zemědělské odpadní materiály). Lepší sorpční vlastnosti vykazují biochary s méně vyvinutou porozitou, které sorbují kationty kovů nejen na povrchu (jak je tomu u biocharu s vyvinutou porozitou), ale i uvnitř své struktury (Harvey, et al., 2011; Mohan, et al.; Ok, et al., 2019; Sajjadi, et al., 2018).

Jelikož pyrolýza způsobuje růst pH, jsou pro biochary běžné hodnoty 7,2-10 pH. Tomu se děje v důsledku uvolňování alkalických solí z organické hmoty.

Hodnota pH pak sehrává roli hlavně při chemické sorpci a redoxních změnách na povrchu biocharu (Ok, et al., 2019).

Základní mechanismy sorpce kovů zahrnují procesy iontové výměny, komplexace, fyzické adsorpce či povrchového vysrážení (Trakal, et al., 2015). Proces výměny iontů je úzce spojený s minerálním složením kationtů ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ) v biocharu a s obsahem karboxylových skupin. K vyšší kationtové výměně přispívá tvorba karboxylových a hydroxylových skupin. Na iontovou výměnu má vliv rovněž hodnota BET povrchu. Pokud je nízká, může docházet k iontové výměně za vlivu vysokého obsahu K a C. Iontová výměna pro As je běžně tvořena vlivem silně zásaditého chloridu, kdy dochází k výměně  $\text{Cl}^-$  aniontů za prvky ve vodním roztoku (Harvey, et al., 2011; Ok, et al., 2019; Sajjadi, et al., 2018; Trakal, et al., 2015; Ungureanu, et al., 2015). Komplexace se vyznačuje pochody chemické sorpce, kdy dochází k vazbám mezi sorbujícím se prvkem a povrchem adsorbentu, a to za vzniku iontové či kovalentní vazby. Fyzická adsorpce je proces relativně slabé vazby, kdy dochází k zachycení prvku na povrchu sorbentu díky van der Waalsovým silám. Principem povrchového vysrážení je chemická sorpce pomocí jiné chemické sloučeniny na povrch adsorbentu, kdy sorbující se kov/polokov je vázán pomocí vodíkových můstků na povrch adsorbentu (Koretsky, 2000).

Mezi nejvyužívanější typy biocharu se řadí biochary vzniklé pyrolýzou dřevěné hmoty, biochary vzniklé ze zemědělských odpadů a kalové biochary.

**Dřevěné biochary** se vyznačují nižšími sorpčními mechanismy oproti ostatním typům biocharů. Mají sice dobře vyvinutou strukturu, větší povrch a vysokou porozitu, ale chybí jim funkční skupiny (Trakal, et al., 2015). Jejich BET povrchová kapacita se pohybuje v rozmezí 25-500  $\text{m}^2/\text{g}$ . Sorpce kationtů kovů tak probíhá přednostně na jejich povrch. Rovněž se vyznačují vysokým obsahem C. Proces výměny iontů je primárním mechanismem pro sorpci kationtů kovů u dřevěných biocharů za nižších pH, a to v důsledku uvolňování  $\text{H}^+$  iontů a ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ) z biocharu, což ale vede k uvolňování lehkých kovů do vody. Za vyšších pH je sorpce kationtů kovů řízena vysrážením oxidy kovů (Mohan, et al., 2007). Sorpce aniontů polokovů není výrazně popsána. (Shafique, et al., 2011) udává, že se jejich sorpce řídí povrchovou adsorpcí, ideální je za nižších pH (okolo 4). Jelikož se pH biocharu pohybuje obvykle

v rozmezí 7,2-10 (Ok, et al., 2019), nedochází za těchto pH k sorpci vyšší 190 mmol/kg pro kationty kovů (Pb II) 3,27 g/kg pro anionty polokovů (As V), jak lze vidět v tabulce 1.

**Biochary** vzniklé **ze zemědělských odpadů**, vznikají pyrolýzou téměř jakýchkoli zemědělských zbytků (ovoce, rýže, stonky, sláma, listy, skořápky, lusky a mnoho dalších). Výťažnost biocharu z těchto surovin se pohybuje obvykle okolo 25-35%. Vyznačují se nižšími hodnotami BET povrchu (1-50 m<sup>2</sup>/g), v důsledku redukce porozity nedostatkem ligninu, který se jeví zásadním při tvorbě porozity (Trakal, et al., 2015). Jejich povrch je vysoce negativně nabitý. Jsou také bohaté na C, přičemž C se snižuje s teplotou pyrolýzy, zatím co roste podíl makro elementárních prvků (Ca, Mg, K). Retence kationtů kovu se řídí převážně mechanismy precipitace na povrchu biocharu. Při snížení koncentrace kovů v roztoku za procesu sorpce, rovněž klesá přítomnost PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> a CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, což indikuje vliv PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> a CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> na proces sorpce. Menší vliv na sorpci pak má rovněž povrchová komplexace skrze OH skupiny (Inyang, et al., 2011) (Xu, et al., 2012). Zato adsorpce aniontů polokovů probíhá na zemědělské biochary výhradně procesem povrchové komplexace s volnými kyslíkatými skupinami (OH) (Samsuri, et al., 2013). Sorpce kationtů kovů (Cu II) dosahuje až 54,4 g/kg a aniontů kovů (As III) až 19,3 g/kg (tab.1).

**Kalový biochar** je materiál vznikající pyrolýzou odpadních kalů z procesu čištění odpadních vod či městských kanalizací, ze zemědělské výroby nebo odpadních produktů potravinářského průmyslu. Výťažnost kalových biocharů je v porovnání s dřevěnými a zemědělskými biochary vyšší a pohybuje se obvykle okolo 70%. Při procesech sorpce kationtů kovů převažují procesy chemisorpce jako komplexace a precipitace, nízká je iontová výměna. Při vyšších pH se snižuje náboj povrchu skrze deprotonaci hydroxylových a karboxylových skupin. Dochází k uvolňování (Ca, Mg, K, Na) z biocharu, jako i hrozí nebezpečí vyluhování sorbovaných prvků zpětnou reakcí (Lu, et al., 2011; Zhang, et al., 2015). Sorpce aniontů polokovů probíhá díky vysrážení na povrchu, čemuž přispívá vysoká plocha povrchu a velikost pórů. Rovněž svou roli hraje chemická interakce mezi ionty polokovů a funkčními skupinami biocharu (karboxylové či fenoly). Předpokládá se, že dochází k výměně protonů těchto funkčních skupin se sorbovaným kovem/polokovem (Jin, et al., 2014; Zhang, et

al., 2015). Jak je zjevné z tabulky 1, pro sorpci aniontů polokovů (AS V) dosahují nejvyšší účinnosti ze všech jmenovaných druhů biocharu, a to až 23 g/kg.



Tabulka 1. Retenční účinnost různých typů biocharu pro vybrané kovy a polokovy (Shafique, et al., 2011; Trakal, et al., 2011; Han, et al., 2015; Ranjan, et al., 2008; Samsuri, et al., 2013; Trakal, et al., 2015; Jin, et al., 2014; Lu, et al., 2011; Zhang, et al., 2015)

	Cd (II)	Cr (III)	Cr (VI)	Cu (II)	Pb (II)	Zn (II)	As (III)	As (V)
dřevěné biochary	37,7 mmol/kg	-	-	178 mmol/kg	190 mmol/kg	-	-	3,27 g/kg
biochary ze zemědělského odpadu	51,4 mmol/kg	-	4 g/kg	54,4 g/kg	595 mmol/kg	32,8 g/kg	19,3 g/kg	7,1 g/kg
kalové biochary	-	25 g/kg	7 g/kg	-	30,88 g/kg	-	6,04 g/kg	23 g/kg
biochary ze zemědělského odpadu modifikované Mn oxidy	-	-	-	1,78 mmol/kg	2,37 mmol/kg	-	-	3,42 g/kg
dřevěné biochary modifikované Fe oxidy	-	-	-	-	-	-	-	2,16 g/kg
biochary ze zemědělského odpadu modifikované Fe oxidy	75,3 g/kg	-	74 g/kg	-	311 g/kg	-	31,4 g/kg	16,0 g/kg

### 3 Modifikace biocharu

Sorpční vlastnosti biocharu pro anorganické kontaminanty mohou být zvyšovány jeho chemickou aktivací či modifikací. Při modifikaci biocharu je využíváno, krom jiného, i oxidů manganu, LDHs a nebo magnetického pokovení železitými oxidy.

Chemická aktivace je proces modifikace povrchových funkčních skupin biocharu pomocí kyselých roztoků či hydroxidů za cílem neutralizace (vyloučení ostatních chemikálií a prvků z procesu sorpce). K aktivaci se využívá celá řada chemikálií, jako například fosfáty ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), dusičnany ( $\text{NO}_3^-$ ), peroxidy ( $\text{O}_2^{2-}$ ), chloridy ( $\text{Cl}^-$ ), nebo hydroxidy ( $\text{OH}^-$ ). V důsledku tohoto procesu dochází ke zlepšení fyzikálních vlastností sorpce kovů. Hodnota BET povrchu se nemění, neboť biochary mají vysoce vyvinutou vnitřní porositou a povrch, a k další změně nedochází (Sajjadi, et al., 2018). Biochar, který byl chemicky aktivován např. 2M KOH zlepšil sorpci kationtů Cu (Trakal, et al., 2013; Regmi, et al., 2012) (tabulka 2), a to v důsledku zvýšení celkového objemu pórů. Za cílem zlepšení sorpčních vlastností biocharu pro anionty As, byla modifikace 2M KOH taktéž účinná (Jin, et al., 2014) (tab.2).

*Tabulka 2. Rozdíl v sorpčních vlastnostech biocharu a aktivovaného biocharu pomocí 2M KOH pro Cu a As (Jin, et al., 2014; Trakal, et al., 2013)*

	Cu(II)	As(V)
biochar	8,77 g/kg	24,49 g/kg
aktivovaný biochar 2M KOH	10,3 g/kg	30,98 g/kg

V důsledku vysokého imobilizačního potenciálu pro sorpci kovů/polokovů může být využito amorfního oxidu manganu (Amorphous Manganese Oxide) jako modifikace biocharu (Komárek, et al., 2013). AMO vzniká při rozpouštění  $\text{KMnO}_4$ , který je po smíchání s roztokem glukózy za vzniku gelu, pročištěn destilovanou vodou a vysušen (Trakal, et al., 2018).

Samotné AMO má velice nízkou CEC (kapacitu kationtové výměny). Za cílem zvýšení sorpční účinnosti jím byl modifikován biochar za vzniku AMOcharu. Ten je schopný za laboratorních podmínek adsorbovat až 98,5% kovů z roztoků (Pb(II) 95%, Cd(II) 51,2%), a až 91% polokovů (As(V) 64-91%). Se zvyšujícím se poměrem AMO v AMOcharu stoupá sorpční účinnost sorbentu v důsledku afinity kationtů kovů k povrchu Mn oxidů. Zásadité pH AMOcharu přispívá k sorpci aniontů polokovů. Pokud pH nedosahuje vysokých hodnot, je sorpce polokovů nízká z důvodu nedostatečné výměny iontů. U polokovů má vliv na nižší sorpci i nízká afinita polokovů k organické hmotě. Zároveň dochází při sorpci kovů/polokovů k desorpci Mn do prostředí, což je zásadní negativní vliv celého procesu (Puppa, et al., 2013; Trakal, et al., 2018).

Jelikož je biochar využíván při sorpci v jemných práškových frakcích (<0,5mm), je těžko zpětně vyjímatelný z vodního prostředí. Z důvodu snazšího vyjmutí biocharu z kontaminovaných médií po sorpci kovů a polokovů se využívá pokovení biocharu magnetickou suspenzí Fe materiálů (magnetit, FeSO<sub>4</sub> či  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) za alkalického pH (10-12), nebo komerčních materiálů jako aktivní uhlí či nano uhlík. Po magnetické modifikaci biocharu bylo sledováno zlepšení sorpčních vlastností u kationtů kovů (Cr(VI), Cd(II), Pb(II)) a aniontů polokovů (As(III), As(V)) oproti samostatnému biocharu (tabulka 1) (Ahmed, et al., 2016; Chen, et al., 2010; Mohan, et al., 2015; Ok, et al., 2019; Wang, et al., 2015). Nejvyšší sorpční účinnosti pro polokovy bývá dosaženo při pH v rozmezí 6-9. Mechanismem odpovědným za proces adsorpce bývá povrchové vysrážení mezi aniontem polokovu a funkční skupinou, kterou v případě Fe oxidů mohou být například FeOH či FeOH<sub>2</sub> (Samsuri, et al., 2013).

### 3.1. Využití LDH při modifikaci biocharu

Materiály typu LDHs dosahují nejvyšší efektivity sorpce ve spojení s materiály, které se vyznačují velkou plochou povrchu. Takovým materiálem je biochar (Wang, et al., 2016).

Prvním krokem vzniku kompozitu LDH-biochar je pyrolýza materiálu pro vznik biocharu. Ta má důležitou roli ve vlastnostech produktu pro sorpci polokovů.

K syntéze kompozitu LDH-biocharu může docházet před procesem pyrolýzy (fyzická adsorpce), nebo současně při procesu pyrolýzy (chemická adsorpce, aniontová výměna). Druhým krokem je pak proces částečného vysrážení LDHs na povrch biocharu.

Největší vliv na vlastnosti LDH-biocharu má typ LDHs a proces pyrolýzy materiálu pro vznik biocharu, kdy vyšší sorpční vlastnosti ukazují biochary pyrolyzované po procesu syntézy, čímž nedochází ke snížení specifického povrchu biocharu, oproti těm před pyrolyzovaným. Například při sorpci As(V) iontů je důležitá i sama pyrolýza (doba, teplota) (Ok, et al., 2019).

Základním mechanismem sorpce kovů a polokovů je aniontová výměna mezi mezivrstevnými anionty nacházejícími se v LDHs struktuře a povrchová komplexace. Největší roli při sorpci polokovů má elektrostatická přitažlivost a povrchová komplexace s hydroxylovými (OH) skupinami. Ke zvyšování sorpce dochází se snižováním pH. Bod nulového náboje se pohybuje okolo hodnoty 10 pH. I pro kovy s nižším pH roste sorpce, což může být způsobeno vyšším stupněm protonace OH skupin. Sorpce kovů rovněž závisí na počátečním množství kovu, kdy zvyšující se množství znamená zvyšující se sorpci na počátku procesu v důsledku vyšších dávek kovu na povrchu kompozitu LDH-biochar. Kompozit LDH-biochar ukazuje sorpci kationtů kovů až 147 g/kg (PbII) (tab.3). Pro sorpci aniontů polokovů není dostatek prací zabývajících se touto tématikou (Wang, et al., 2016; Wang, et al., 2018).

Tabulka 3. Retence kovů a polokovů pomocí LDHs a kompozitu LDH-biochar (Tian, et al., 2016; Wen, et al., 2013; Zhao, et al., 2011; Ding, et al., 2016; Van Vinh, et al., 2014)

	Cd (II)	Cr (VI)	Cu (II)	Ni (II)	Pb (II)	Zn (II)	As (III)	As (V)	Se (VI)
LDHs	-	-	-	-	75,1 g/kg	-	109,42 g/kg	180,26 g/kg	179,9 g/kg
dřevěné biochary modifikované LDH	0,98 g/kg	-	17,9 g/kg	0,89 g/kg	19,1 g/kg	1,83 g/kg	-	4,38 g/kg	-
biochary ze zemědělského odpadu modifikované LDH	-	102,66 g/kg	74,07 g/kg	-	147 g/kg	-	0,007 g/kg	-	-

## 4 Důlní vody jako bodové zdroje kontaminace životního prostředí

V důsledku průmyslové revoluce došlo v 1. polovině 20. století celosvětově k velkému rozvoji těžby kovů, polokovů a uhlí.

Vzhledem k tomu, že se zpravidla jednalo o hlubinou těžbu, bývala narušena hladina podzemní vody. Podzemní voda musela být odváděna, aby nedošlo k zatopení těžebních prostorů. Následně byla nejlépe samovolně odváděna na povrch, odkud se napojovala na říční síť nebo vsakovala do okolní půdy a zpět do podzemních vod. Ke kontaminaci životního prostředí a překračování povolených limitů kovů a polokovů v povrchových vodách dochází při vyvádění důlních vod. Jelikož byla většina těžebních prostorů po jejich uzavření ponechána bez kontroly a možnosti zabezpečení, neustále vytékající důlní vody představují nadále kontinuální zdroj kontaminace As, Sb, Pb, Cr, Zn a mohou ohrozit zdroje pitné vody a následně i zdraví člověka (Ochieng, et al., 2010; Razo, et al., 2003).

V České republice se těžba kovů a polokovů soustředila především na oblasti Příbramska, Frýdecko-Místecka, Karviné a Krušných hor (tab.4).

Tabulka 4. Těžební aktivity na území ČR (MŽP, 2017)

<i>místo těžby</i>	<i>aktuální těžba</i>	<i>ukončená těžba</i>
Krkonoše	-	Cu
Příbramsko	-	Pb, Zn
Kutnohorský území	Mn, Cu, Pb, Zn	-
Jeseníky	Cu, Pb, Zn	-
Krušné hory (Karlovarsko)	Sn	Sn, Cu, Pb, Zn
Ústecko	Sn	-

Ve Slovenské republice se těžily kovy (Cu, Mn, Pb, Sn, Zn) především na lokalitách: Pezinok, Banská Štiavnica, Kremnica, Špania Dolina, Dúbrava, Novoveská Huta, Rudňany-Poráč, Slovinky a Rožňava (MŽPSR, et al., 2013).

Veškeré doly ve Slovenské republice (Pezinok, Dúbrava, Medzibrod, Poproč, Čučma), které se zabývaly těžbou As, Sb, jsou od 90. let 20. století uzavřeny

a opuštěny, ovšem jejich dlouhodobě nekontrolované vystavování okolí vodám bohatých na Sb ohrožuje životní prostředí (Fláková, et al., 2013).

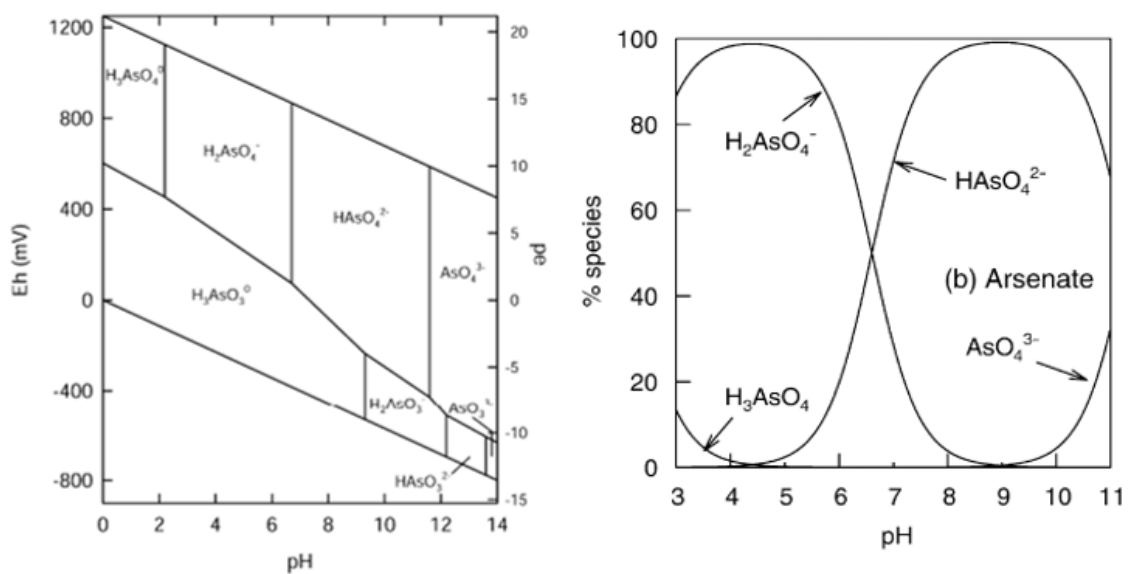
#### 4.1. Přehled základních poznatků o výskytu, zdrojích a formách As a Sb ve vodách

**Arsen** (As) se v přírodě nachází v oxidačních stavech As(V), As(III), As(0) a As(-III), nejčastěji jako As(V) a As(III). Patří mezi málo rozšířené prvky, nejčastěji se vyskytuje v anorganické formě, může být ale navázán i na organické látky (Benešová, et al., 2002) a do životního prostředí se dostává především jako kontaminant z různých antropogenních zdrojů (pesticidy, fertilizace půd, popel ze spalování fosilních paliv, likvidace průmyslového a živočišného odpadu). Zdroji As v životním prostředí jsou také minerály po těžbě a zpracování rud (arsenopyrit), průmyslová barviva a laky ( $H_3AsO_4$ ), průmyslová hnojiva ( $As_2O_3$ ), které mohou způsobit kontaminaci vod při haváriích či nesprávném uskladnění (Jain, et al., 2000). Mezi přírodní zdroje arsenu patří arsenidy, sulfidy, oxidy arsenu, či zvětrávání podložních hornin a vulkanická činnost (Smedley, et al., 2002). Vzhledem k rozsáhlé těžbě hnědého uhlí, které obsahuje sulfidy, ve kterých se váže As, se jeho výskyt ve vodách v České republice soustředí především do oblasti Mostecká, Chomutovska a Sokolovska. Vzhledem k bývalé těžební činnosti ho lze nalézt i na Příbramsku (Nriagu, et al., 2007). Arsen je toxický prvek, který může zvyšovat riziko výskytu rakoviny kůže. Akutní intoxikace byla zaznamenána při požití 1200-21000  $\mu\text{g/l}$  lidským organismem (Euroclean, 2018; Pomykačová, et al., 2010). Akutní otrava končící smrtí nastává při dávce 60000  $\mu\text{g/l}$ . Obecně se arsen v ČR pohybuje v koncentracích 1-2  $\mu\text{g/l}$ . V oblastech s přírodními zdroji až 12000  $\mu\text{g/l}$  (UČV, 2018).

V podzemních vodách v oblastech zvodní a v oblastech zasažených geotermální, důlní či industriální činností, kde dochází k oxidaci za vysokého pH, nebo redukci, se mohou koncentrace As pohybovat od <0,5 až po 5000  $\mu\text{g/l}$ . Podobné koncentrace As jsou dosahovány i u geotermálních zdrojů vod či oblastí zasažených průmyslovou či těžební činností. Nejvyšších koncentrací

(až 5000 µg/l) je dosahováno u přírodních zdrojů As. Zdroje spojené s lidskou činností jsou lokálního charakteru a mohou dosahovat v extrému až 850 000 µg/l.

Arsen je náchylný ke snadné mobilizaci za pH hodnot běžných podzemní vodě (6,5-8,5) jak za oxidačních, tak i redukčních podmínek (Mohan, et al., 2007). V přírodních vodách se běžně vyskytuje jako oxyaniont As(III) či As(V). Organické formy vznikají v důsledku reakcí povrchové vody As s biologickými činiteli, pouze však za nízkého množství. Svou významnou roli hrají organické formy až při reakcích za průmyslového znečištění.



Obrázek 1- Eh-pH diagram pro druhy As ve vodním prostředí v systému As-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O při 25°C a tlaku 1 bar (Smedley, et al., 2002).

Redoxní potenciál (Eh) a pH jsou hlavními faktory výskytu As. Za oxidačních podmínek je dominantním  $H_2AsO_4$  (pH 2-7), zatímco za vyšších pH (7-12) se stává dominantní forma  $HAsO_4$ . Za extrémně kyselých podmínek se As vyskytuje jako  $H_3AsO_4$  (pH 0-2), za extrémně zásaditých pH (12-14) jako  $AsO_4$  (Smedley, et al., 2002; Li, et al., 2009) (obr.1).



Limitní hodnoty pro koncentrace As ve vodách jsou dány vyhláškami v ČR (vyhláška 135/2004 Sb.), (Nařízení vlády č. 401/2015 Sb.), na Slovensku (vyhláška č. 252/2004 Zb.), (Nariadenie vlády č. 269/2010 Z. z.) (tab.5). Limity koncentrace As v pitných vodách se na světě liší (tab.6). Pro kojenecké a balené vody na Slovensku 5 µg/l. Pro balené minerální vody na Slovensku 10 µg/l. Denní příjem As z pitné vody obecně nedosahuje více jak 10 µg (Pomykačová, et al., 2010). Jako indikátor arsenu v podzemní vodě se udává 0,045 µg/L. V ČR jsou ovšem vzhledem ke geochemickým podmínkám běžné vyšší hodnoty. Proto jsou za indikační hodnoty často považovány až koncentrace v závislosti na specifických lokálních podmínkách (MŽP, 2013).

Limity pro důlní vody bývají stanoveny na 1000 µg/l a méně. As se v důlních vodách vyskytuje za vysoce kyselých podmínek, někdy i při pH nižším 0. Často je vázán při oxidaci Fe a společně s ním vyváděn na povrch. V České a Slovenské republice jsou limity pro důlní vody stanoveny na 50 µg/l (Smedley, et al., 2002).

Arsen může být z vod odstraňován celou škálou remediačních technik jako: oxidační technologie, fytoremediace, koagulace-fluktuace, elektrokoagulace, elektro-chemická remediace, adsorpce, iontová výměna, elektrokonetika, membránové technologie (Singh, et al., 2014).

*Tabulka 5-Výčet limitů As pro vody v České a Slovenské republice (ČR vyhláška 135/2004 Sb.)(SR vyhláška č. 252/2004 Zb.)(SR vyhláška MZP 3/1996 Zb.) (Euroclean, 2018; MŽP, 2013)*

typ limity	množství
kojenecké a balené vody SR	5 µg/l
balené minerální vody SR	10 µg/l
podzemní vody	50 µg/l

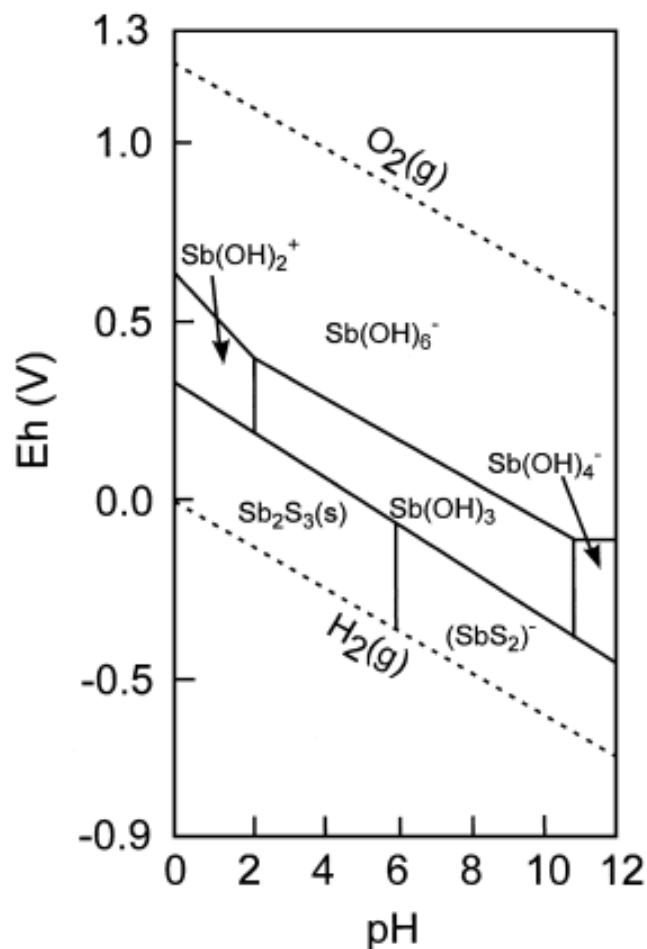
Tabulka 6- Limitní hodnoty pro As v pitných vodách vybraných států a kontinentů (WHO 2018)

stát/světadíl	množství
ČR, Slovensko	10 µg/l
Evropská unie	10 µg/l
Afrika	50 µg/l
Austrálie	7 µg/l
Čína	50 µg/l
Indie	25 µg/l
Jižní Amerika	50 µg/l
Kanada	25 µg/l
USA	25 µg/l

**Antimon** (Sb) je za normálních podmínek pevný prvek řadící se mezi polokovy (Benešová, et al., 2002). Ve vodě se Sb vyskytuje v oxidačním stavu jako Sb (III) a Sb (V). Do životního prostředí se může dostávat skrz antropogenní zdroje jako automobilový průmysl (automobilové brzdy, polovodiče), léky, odpadní vody z metalurgického průmyslu, gumárenský průmysl ( $Sb_2S_5$  "zlatá síra" k barvení kaučuku) a těžební průmysl (antimonit), také se využívá při výrobě plastů ( $Sb_2O_3$ ). Prostřednictvím těchto zdrojů se může dostávat při nehodách či nevhodném nakládání/uložení do vod. V přírodě patří mezi málo rozšířené prvky. Vyskytuje se převážně jako součást sirných rud. Jeho výskyt je často spojený s jinými prvky, jako například arsen nebo bismut, s nimiž se může rovněž dostávat do vod mineralogickými procesy (Zhu, et al., 2011). Antimon může být uvolňován přirozeným procesem ze sirného minerálu (stibnit). Stibnit se snadno rozpouští ve vodě za oxických podmínek a může způsobovat vysoké koncentrace Sb ve vodách. V Hilgrove v Austrálii byly

například naměřeny koncentrace Sb až 55 000 ug/L (Fl'aková, et al., 2013). Oproti arsenu je v přírodě méně převládajícím prvkem (Ungureanu, et al., 2015). Dle US EPA a Evropské agentury pro životní prostředí byl antimon zařazen mezi primární polutanty. Při působení ve větších dávkách na lidský organismus může způsobit rakovinu. Řadí se mezi látky skupiny 2b-možné karcinogenní pro lidi, dle WHO (Světová zdravotní organizace). Dále může způsobovat imunotoxicitu a mutagenезi. Při vystavení lidského organismu nižším dávkám působí antimon skrze žaludeční problémy, poškození plic a srdce (Sundar, et al., 2010).

Za oxidačních podmínek a blízko neutrálního pH se Sb vyskytuje ve vodách v pětimocné formě Sb (V) jako oxyaniont  $\text{Sb(OH)}_6$ , a proto jeho adsorpce klesá s rostoucím pH, stejně jako tomu je u As(V). Velice podobné sorpční vlastnosti Sb a As naznačují jejich provázanost při adsorpčních procesech (Fl'aková, et al., 2012). Antimon je ve vodní prostředí nemobilní za oxidačních podmínek. V přirozených vodách s dostatkem kyslíku se vyskytuje jako  $\text{Sb(OH)}_6$ , v systémech s nedostatkem kyslíku pak jako  $\text{Sb(OH)}_3$ . Při redukčních podmínkách se vyskytuje za nízkých až středních pH (0-6) jako  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  v pevné fázi, za vyšších pH (6-12) je nahrazen  $\text{SbS}_2$  (obrázek 2). Přirozeně se vyskytuje s prvky jako S, Cu, Pb, Ag, Au. Jeho chování je velice podobné vlastnostem As, je ovšem vyššího atomového čísla, což ho dělá více metalickým polokovem. Nízké aktivity dosahuje ve vodním prostředí za oxických podmínek při Eh menším 200 mV (Asaoka, et al., 2012). Do vodního prostředí se běžně dostává zvětráváním hornin, vulkanickou činností či rozpouštěním solí, ale také důlní a průmyslovou činností. Jedná se o oxyaniont, který je mobilní v alkalickém prostředí v důsledku desorpce z negativně nabytého povrchu fází Fe(III) (Fl'aková, et al., 2013).



Obrázek 2- Eh-pH diagram pro druhy Sb ve vodním prostředí v systému Sb-S-H<sub>2</sub>O při koncentraci Sb 10<sup>-8</sup> mol/l a koncentraci síry 10<sup>-3</sup> mol/l (Filella, et al., 2002)

Limity pro pitnou vodu v ČR (vyhláškou 135/2004 Sb.) a na Slovensku (vyhláškou 252/2004 Sb.). Celosvětově jsou jeho limity pro koncentrace v pitných vodách stejné (tab.7). V České republice se ve vodách koncentrace pohybuje běžně v hodnotách 25 µg/l ve formě  $\text{Sb}^{3+}$  (Registrpovinnosti, 2018) (tab.8). Jako indikátor znečištění se udává pro podzemní vody 6 µg/l (MŽP, 2013). Koncentrace Sb se ve vodě pohybuje běžně v koncentracích okolo 1,1 ug/L (Asaoka, et al., 2012).

Tabulka 7- Výčet limitů Sb pro pitné vody vybraných států a kontinentů (Ungureanu, et al., 2015)

stát/světadíl	množství
ČR, Slovensko	5 µg/l
Evropská unie	5 µg/l
USA	6 µg/l

Tabulka 8- Výčet limitů pro vody v České a Slovenské republice (ČR vyhláška 135/2004 Sb.) (SR vyhláška 252/2004 Sb.) (Registrpovinnosti, 2018; MŽP, 2013)

typ limity	množství
běžná koncentrace ve vodách	1,1 µg/l ve formě Sb <sup>3+</sup>
podzemní vody	25 µg/l

## **Praktické využití kompozitu LDH-biochar při dočišťování důlních vod**

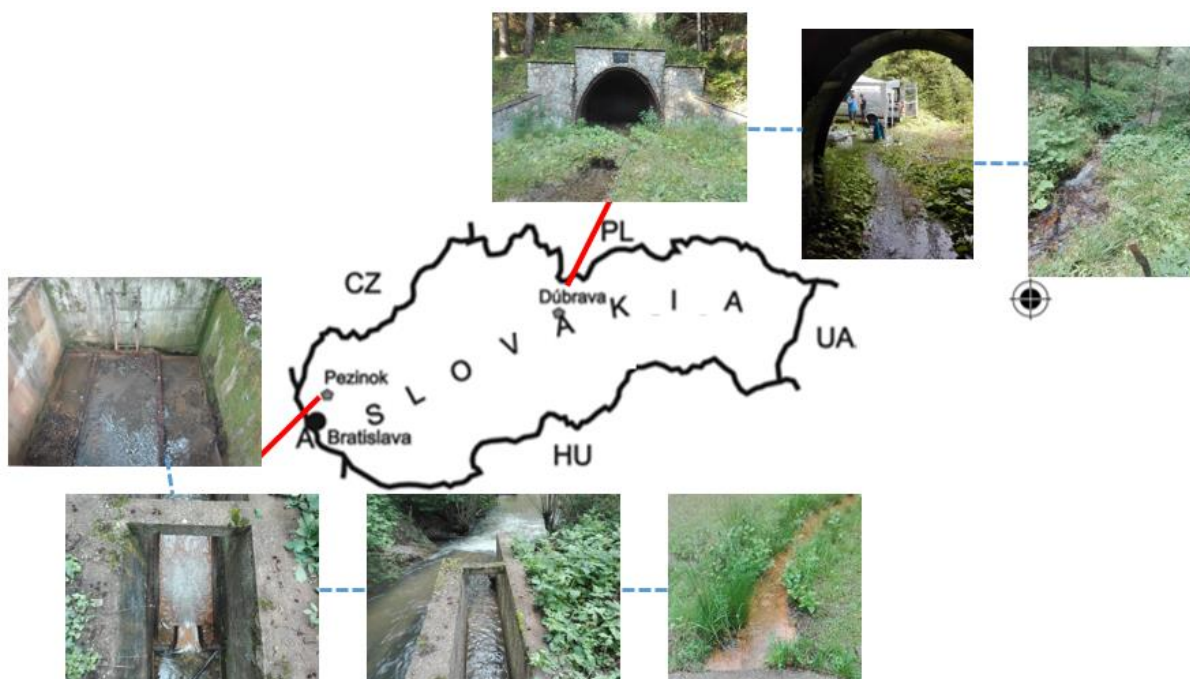
Předkládána diplomová práce byla vypracována jako součást projektu TAČR Zéta č. TJ01000015 s názvem Aplikace odpadních modifikovaných bio materiálů pro čištění důlních vod. Hlavním cílem projektu byl vývoj, výroba a praktické posouzení funkčnosti nového sorpčního materiálu na bázi biocharu v rámci terénní aplikace na lokalitách kontaminovaných As a Sb na Slovensku.

Diplomová práce byla zaměřena na část projektu zabývající se kinetikou sorpce As a Sb na nově syntetizovaný kompozit LDH-biochar. Tento materiál byl vytvořený jako potencionální řešení pro odstraňování polokovů z důlních vod na vybraných lokalitách Pezinok a Dúbrava na Slovensku pomocí zařízení sorpčních tlakových kolon. Efektivita kompozitu LDH-biochar byla porovnána s běžně využívanými sorpčními materiály v remediačních aktivitách (aktivní granulované uhlí, nano uhlík, biochar) a různě modifikovanými biochary (kalový biochar, AMOchar, magnetický biochar).

## 5 Metodika

### 5.1. Studované lokality – zdroje důlních vod

Pro účely ověření retenční kapacity LDH-biocharu byly vybrány důlní vody z dvou lokalit na Slovensku: Pezinok a Dúbrava (obr.3). Vzorky důlních vod byly odebrány z již uzavřených objektů bývalé těžební činnosti.



Obrázek 3- Umístění lokalit Pezinok a Dúbrava v rámci Slovenské republiky (Lalinská-Voleková, et al., 2012), foto Filip Šmat

**Pezinok** (48°19'14.2"N 17°14'19.0"E) (obr.3) se nachází v Malých Karpatech. V 18.století se zde těžily pyrito-pyrothínové minerály (pyrit ( $\text{FeS}_2$ ), arsenopyrit ( $\text{FeAsS}$ )). Antimon zde byl těžen mezi lety 1790 až 1992 (antimonit ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ), berthierit ( $\text{FeSb}_2\text{O}_4$ ), gudmundit ( $\text{FeSbS}$ ), kermesit ( $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$ ), valentinit ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ )). V současné době je těžba ukončena. Území se skládá ze dvou celků- Pezinok I ve správě ŠGÚDŠ Bratislava a Pezinok II ve správě Rudné Bane š. p. Bánská Bystrica. Území rovněž spadá do CHLÚ (chráněné ložiskové území), které zabezpečuje METAL- ECO SERVIS spol. s r.o. Pezinok.

V rámci rekultivačních procesů zde proběhly opakované likvidační práce a od roku 2008 dochází k monitoringu vod v rámci ČMS GF VŤŽP. Aktuálním zdrojem kontaminace jsou důlní vody vyvěrající na povrch (Lalinská-Voleková, et al., 2012; MŽPSR, et al., 2013).

Z post těžebního prostoru vytéká voda ze štol, která protéká odkalištěmi a hromadí se v recipientu, ze kterého dále teče odvodným korytem a vlévá se do potoka Blatina. Tato voda je považována za kontaminovanou, neboť v ní dochází k překročení hodnot ukazatelů kvality povrchových a bánských vod s požadavkem na kvalitu povrchové vody vycházející z vyhlášky 252/2004 Sb. Slovenské republiky. Dochází zde k překročení limitů pro pitné vody u arsenu a antimonu, vápníku a hořčíku (tab.9). Voda je také klasifikována jako radioaktivní, protože obsahuje izotop radonu <sup>226</sup>Ra. Limity arsenu jsou překročeny až 7,8 krát a antimonu až 7,7 krát. Koncentrace v post těžebním prostoru Pezinok dosahují až 90 mg/l As, a to v podobě As(V). Hlavním zdrojem As je zde arsenopyrit. Koncentrace Sb v post těžebním prostoru dosahují až 7,5 mg/l a hlavním zdrojem je stibnit (Fl'aková, et al., 2012; MŽPSR, et al., 2013).

**Dúbrava** (48°58'31.0"N 19°30'33.7"E) (obr.3) se nachází poblíž stejnojmenné obce ve Slovenské republice. Těžilo se zde od počátku 18. století s hlavním rozmachem v letech 1944 až 1991. V devadesátých letech devatenáctého století zabezpečovala těžba Sb na vícero slovenských ložiscích (**Dúbrava**, Medzibrod, **Pezinok**, Čučma, Poproč, Krásná Hora-Milešov) potřeby československého průmyslu. Hlavními minerály antimonu na lokalitě Dúbrava jsou antimonit a pyrit, v menší míře jsou zastoupeny i arsenopyrit, zinkenit, sfalerit a tetrahedrit. Území se nachází ve správě Rudné Bane š. p. Banská Bystrica. Proběhly zde rekultivační práce a od roku 2008 dochází ke státnímu monitoringu. Aktuálním zdrojem kontaminace jsou důlní vody vyvěrající na povrch (Lalinská-Voleková, et al., 2012; MŽPSR, et al., 2013).

Celý prostor bývalé těžby se skládá z hald, odkališť a výtoků ze štol. Voda zde vytéká celkem z pěti štol, které všechny ústí do potoka Paludžanka, kde dochází ke kontaminaci říčního sedimentu. Kontaminace, v důsledku problémů spjatých s těžbou Sb-Au, probíhá jak soustředěným odtokem, tak průsaky podpovrchovou vodou.



Blíže byl sledován výtok ze štoly Svätopluk, který se nachází ve spodní části těžebního prostoru. Průměrný průtok vytékající bánské vody dosahuje 20,5 l/s, koncentrace As a Sb v těchto vodách překračuje limity pro pitné vody (tab.9) (MŽPSR, et al., 2013).

Tabulka 9- Porovnání průměru reálných hodnot vybraných prvků v důlních vodách odebraných z oblasti Dúbrava, Pezinok, s limitními hodnotami vody (ČR (vyhláška 135/2004 Sb.), (Nařízení vlády č. 401/2015 Sb.)

sledovaná hodnota	As	Sb	Ca	Mg	Al	Fe
požadavek na kvalitu pitné vody (mg/l)	0,01	0,05	30,0	10,0	0,20	0,20
důlní voda Dúbrava (mg/l)	0,03	0,99	16,6	7,96	<DL	0,01
důlní voda Pezinok (mg/l)	0,48	0,44	165	73,5	<DL	0,09

(pozn. Hodnoty koncentrací prvků v důlních vodách byly naměřené na ICP-OES, Agilent Technologies 720 Series, FŽP ČZU v Praze)

Na obou lokalitách byly vzorky důlních vod odebírány v objemu 60-150 L vody vytékající ze štol (obr.4). Na místě byly změřeny parametry pH, Eh a teplota, a důlní vody byly převezeny v plastových kanystrech na analýzu do laboratoří ČZU a GEOtest, a.s..



Obrázek 4- Odběr důlních vod u štoly Svätopluk, Dúbrava (a) u sběrného místa průsakových vod ze skládek důlních vod ze štol, Pezinok (b) (časový interval duben 2018-srpen 2019), foto Pavel Šimek

## 5.2. Syntéza LDH-biocharu

Kompozit LDH-biochar představuje dřevěný biochar modifikovaný pomocí Mg-Fe LDH v molárním poměru 4:1., který byli syntetizovaný z Fe kalu z dědičné štoly po těžbě černého uhlí (obr.5, bod 1) a čistých chemikálií. Benefitem sekundárního zpracování odpadového Fe kalu je jeho využití při výrobě nového produktu, který má potenciál pro odstraňování As a Sb z důlních vod.

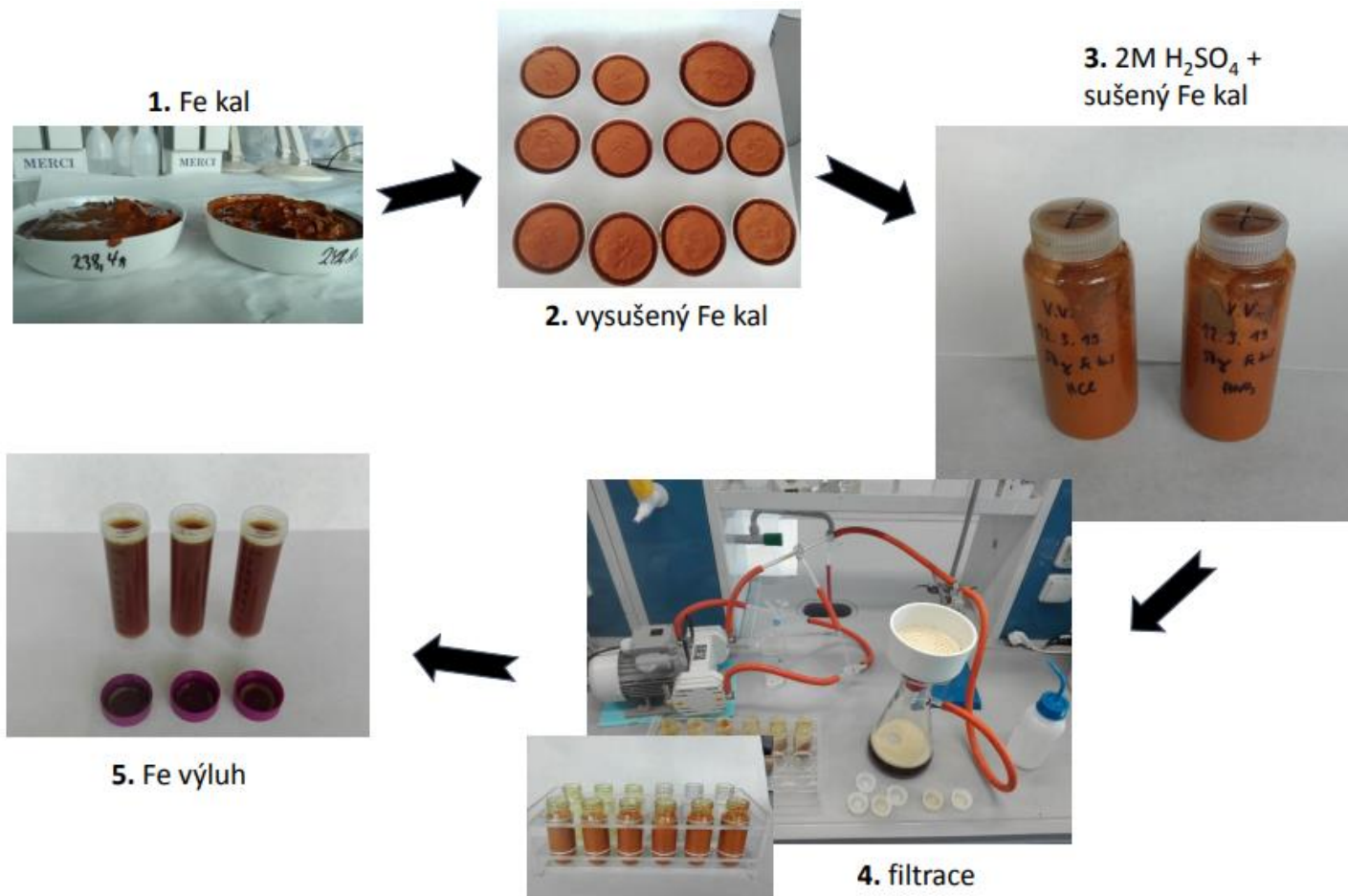
Fe kal byl vysušen při 120 a 600°C po dobu 12 hod (obrázek 5, bod 2). Pro další práci byl využit jen Fe kal vysušený při 120°C, protože obsahoval méně zbytkových Mn oxidů a Fe krystalických fází (pevná fáze charakterizována pomocí rentgenové difrakce XRD, obr.7). Při takovém to vysoušení dochází ke ztrátě objemu v důsledku úbytku vody z kalu až o 80%. Použitím pevného práškového materiálu Fe kalu do dalšího procesu syntézy LDH nebylo účinné, protože nevznikala struktura podvojného hydroxidu, ale zůstávaly stále stabilní reziduální Fe fáze pocházející z Fe kalu. Železitý kal byl následně zpracován kyselou hydrolyzou (obr.5, bod 3).

Kyselá hydrolyza je proces využívaný pro zpracování odpadních kalů s vysokým obsahem Al a Fe (Li, et al., 2007; Wei, et al., 2005). Při procesu kyselé hydrolyzy bylo využito 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> k rozkladu Fe kalu v poměru pevné fáze ku kapalné 1:5 za teploty 20-25°C po dobu 24 hodin. Poté byla suspenze odstředěna a přefiltrována (celulóza, 0,45 μm) (obr.5, body 4,5). V rámci zhodnocení účinnosti různých kyselin pro získání Fe do syntézy LDHs a za cílem získání více ekonomického a výrobně méně nákladného výluhu železa byla kyselá hydrolyza Fe kalu provedena kyselinami HNO<sub>3</sub>, HCl a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

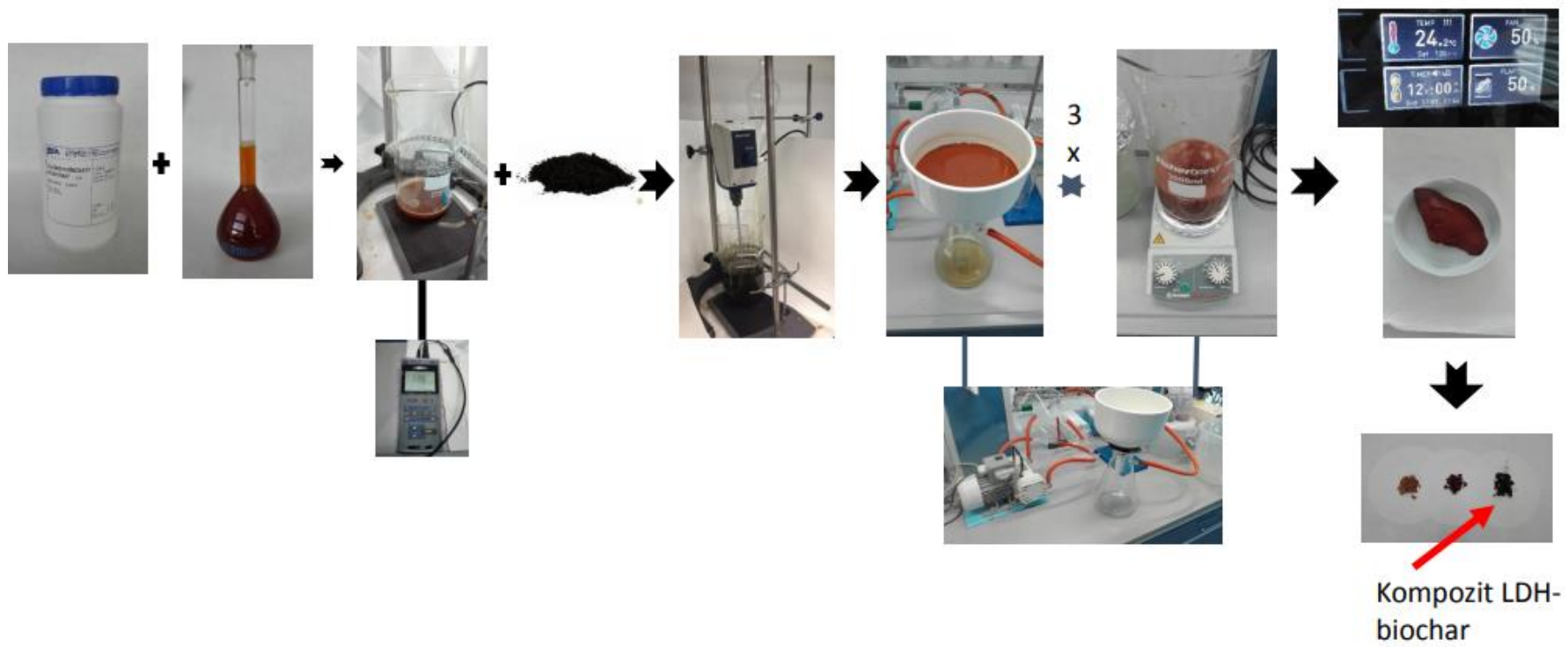
Po získání Fe výluhu jako zdroje Fe do syntézy se při výrobě LDH-biocharu postupovalo podle Seida et al. (2001) a Hudcová et al. (2018). Reakcí Fe výluhu s MgCl<sub>2</sub>.6 H<sub>2</sub>O byla zahájena koprecipitační fáze syntézy v alkalickém prostředí. Ke 100 ml kyselého výluhu bylo přidáno 100 ml deionizované vody. Do 200 ml objemu bylo rozpuštěno 30,49 mg MgCl<sub>2</sub>.6 H<sub>2</sub>O, což odkazuje k molárnímu poměru Fe a Mg v LDH 4:1 a mícháno po dobu cca 2 min na 1000 ot./min. Poté bylo přidáno biocharu (frakce < 0,5 mm) o množství 12,5 g (poměru

LDH:biochar = 2:1) a opět mícháno po dobu 2 min. Roztok byl následně upraven 2.5M roztokem KOH do dosažení pH 13,3 a míchán po dobu 24 hodin za teploty 20-25°C na 1000 ot./min. Po uplynutí 24 hod byla suspenze zfiltrována přes celulóznový papír a 3x promyta deionizovanou vodou za účelem odstranění nepatřičných chemikálií (Cl<sup>-</sup>). Pevná fáze byla sušena po dobu 12 hod na 120°C ve vyhřevné peci. Finální produkt byl podrcen na práškovou frakci. Tímto způsobem byl připraven kompozit LDH-biochar z odpadního Fe kalu (obr.6). Detailní popis procesu přípravy kompozitu LDH-biochar popisuje metodika č. M049/M/2019, celkový výtěžek finálního kompozitu LDH-biochar činil 35 g (Veselská, et al., 2019).

Syntetizovali jsme i samotné LDHs, tj. syntéza byla prováděna bez přidání biocharu. Pro tyto LDHs vytvořené z Fe kalu se testovaly různé koncové hodnoty pH během syntézy (tj. precipitace v alkalických podmínkách při pH 10 a pH 13,3).



Obrázek 5- Schéma zpracování Fe kalu po Fe výluh při přípravě syntézy kompozitu LDH-biochar (foto Filip Šmat)



Obrázek 6- Schéma syntézy kompozitu LDH-biochar (foto Filip Šmat)

### 5.3. Mineralogicko-geochemická charakteristika kompozitu LDH-biochar

Za účelem posouzení mineralogicko-geochemických vlastností kompozitu LDH-biochar bylo využito rentgenové difrakční analýzy (XRD) a skenovací elektronové mikroskopie (SEM) (ve spolupráci s Geologickým ústavem AVČR, Praha). Pomocí metody zpětně odrážených elektronů (backscattered electron (BSE)) byly získány obrazy pro práškové vzorky LDH-biochar kompozitu poskytující informaci, jak o topografii vzorku, tak o jeho materiálovém složení. Obrazy BSE byly získány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu Tescan Vega 3XMU s EDS detekcí RTG záření. Podmínky měření: urychlovací napětí 15 kV, čas 60 s. Mineralogické složení kompozitu LDH-biochar a potvrzení vzniku podvojného hydroxidu v procesu syntézy byly realizovány pomocí rentgenové difrakční analýzy (XRD) za užití difraktometru Bruker D8 DISCOVER s  $\text{Cu K}\alpha$  1 radiací, X-ray optikou a detektorem LynxEye. Měření byla vykonána ve skenovacím módu 4-400° 2 $\theta$ , s délkou kroku 0.02° 2 $\theta$  a s časovým krokem 300 až 900 s (Veselská, et al., 2019).

### 5.4. Kinetické „batch“ experimenty

Ke stanovení retenční účinnosti (kompozitu LDH-biochar a podvojných vrstevnatých hydroxidů syntetizovaných při různých hodnotách pH, tj.-LDH 10 a LDH 13,3) v čase byly vykonány kinetické nádobkové experimenty na důlních vodách z oblastí Pezinok a Dúbrava.

Produkty syntézy a další pevné materiály, uvedené v tabulce 10, byly připraveny v poměru 1g/l v nádobách o objemu 500 ml. Míchání suspenze s důlními vodami probíhalo za podmínek 550 ot./min po dobu 24 hodin bez regulované kontroly pH. Vzorky suspenze byly odebírány ve stanovené časy (0,1,3,5,10,15,20,30,60,90,120,180,360,480,1440 min). Vzorky byly okamžitě přefiltrovány 0,45  $\mu\text{m}$  (celulóza). Vzorky byly okyseleny 2%  $\text{HNO}_3$  a uskladněny v chladícím zařízení, než proběhlo změření koncentrace As a Sb (ICP-OES,

Agilent Technologies 720 Series). Retenční účinnost byla spočítána jako rozdíl mezi počáteční a koncovou (ustálený stav sorpce) koncentrací As a Sb ve vodním prostředí.

Materiály testované během kinetických experimentů byly: materiály syntetizované z Fe kalu jako (podvojně Fe-Mg hydroxidy při různých hodnotách pH (LDH 10, LDH 13,3) a kompozit LDH-biochar), LDH syntetizované standardním postupem bez využití Fe kalu, železitý kal, kompozit LDH-biochar připravený po kyselé hydrolýze Fe kalu pomocí HNO<sub>3</sub>, HCl a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> při frakci biocharu 25 mm, AMOchar (AB), biochar připravený z odpadních kalů (KB), magneticky modifikovaný biochar (MB), nano uhlík (NC), granulované aktivní uhlí (GC), dřevěný biochar ve frakci <0,5 (B1) a biochar ve frakci 0,5-2mm (B2) (tab.10).

Tabulka 10- Seznam materiálů užitých při kinetických experimentech

Značení materiálu	Popis materiálu
kompozit LDH-biochar	finální kompozit Mg-Fe LDH z Fe kalu a dřevěného biocharu (frakce 0,5-2mm) syntetizovaný při pH 13,3
LDH 10	Mg-Fe LDH z Fe kalu (syntetizované při pH 10)
LDH 13,3	Mg-Fe LDH z Fe kalu (syntetizované při pH 13,3)
LDH	Mg-Fe LDH syntetizované standardním postupem (Hudcová, et al., 2017; Hudcová, et al., 2018)
kompozit LDH-biochar (HNO <sub>3</sub> )	kompozit Mg-Fe LDH z Fe kalu (výluh HNO <sub>3</sub> ) a dřevěného biocharu (frakce 2-5 mm) syntetizovaný při pH 13,3

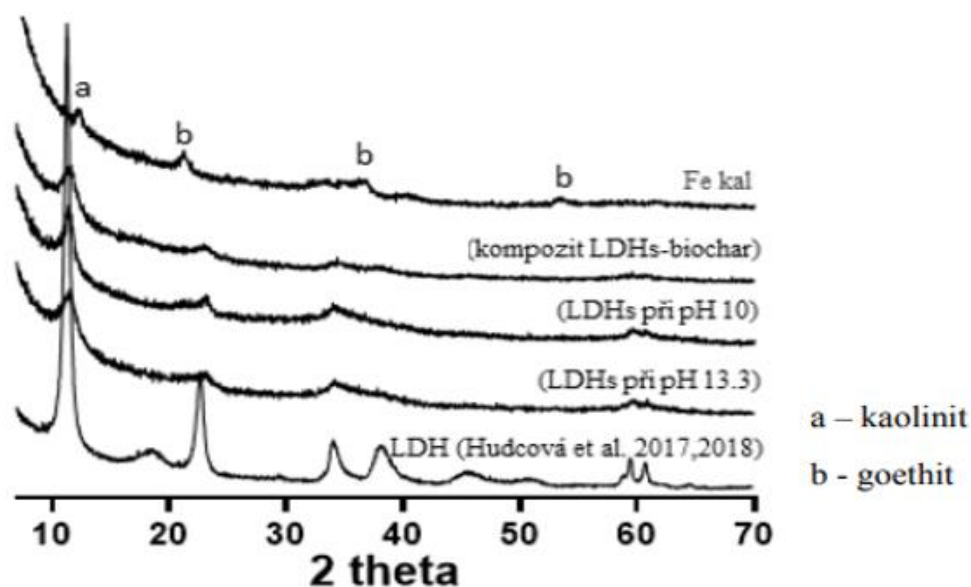
kompozit LDH-biochar (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	kompozit Mg-Fe LDH z Fe kalu (výluh H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) a dřevěného biocharu (frakce 2-5 mm) syntetizovaný při pH 13,3
kompozit LDH-biochar (HCl)	kompozit Mg-Fe LDH z Fe kalu (výluh HCl) a dřevěného biocharu (frakce 2-5 mm) syntetizovaný při pH 13,3
AB	AMOchar – biochar modifikovaný oxidy Mn
FeK	železitý kal tepelně vysušený při 120°C
KB	biochar připravený z odpadních kalů
MB	magneticky modifikovaný biochar
B1	dřevěný biochar o frakci < 0,5 mm
B2	dřevěný biochar o frakci 0,5-2 mm
NC	nano uhlík
GC	granulované aktivní uhlí



## 6 Výsledky a Diskuze

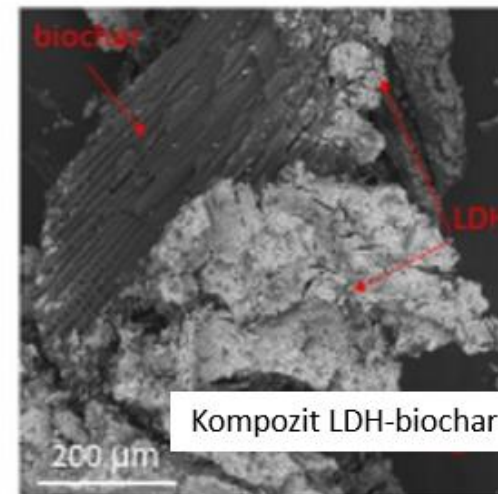
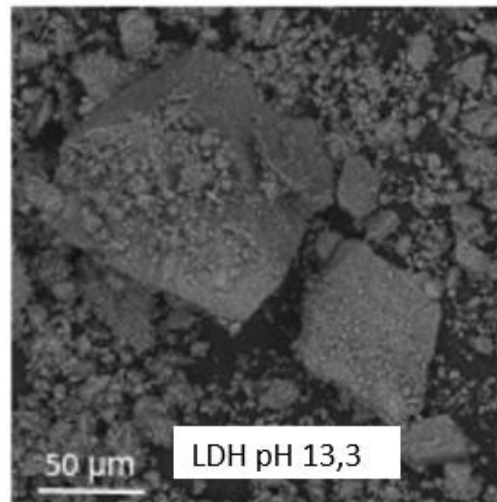
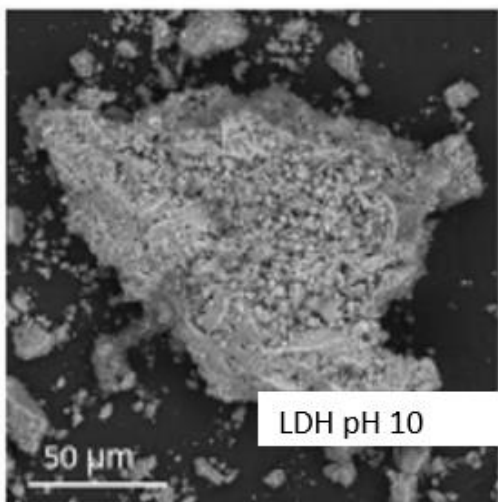
### 6.1 Charakteristika finálního kompozitu Mg-Fe LDH-biochar

Výsledné produkty syntézy (kompozit LDH-biochar, LDH 10 a LDH 13,3) byly popsány rentgenovou difrakční analýzou (XRD) a skenovací elektronovou mikroskopií (SEM). Metoda XRD potvrdila úspěšný proces syntézy LDH a LDH-biochar. Na difraktogramech čistých LDHs (Hudcová, et al., 2017) lze vidět charakteristické difrakční píky, které odpovídají daným intenzitám (obr.7). Produkty jsou málo krystalické a vyznačují se malou intenzitou píků o správné pozici (Veselská, et al., 2019).



Obrázek 7- Porovnání difraktogramů kompozitu LDH-biochar oproti syntetizovaným LDHs (pH 10 a pH 13,3) a oproti běžnému LDHs a Fe kalu.

Metoda SEM prokázala nehomogenní rozšíření LDHs po povrchu biocharu v procesu spolu vysrážení za většího množství přítomného Fe, než je tomu u běžně využívaných LDHs pro stejné účely (obr.8) (Veselská, et al., 2019).



Obrázek 8- Skenovací elektronová mikroskopie SEM produktů (kompozit LDH-biochar, LDH 10 a LDH 13,3)

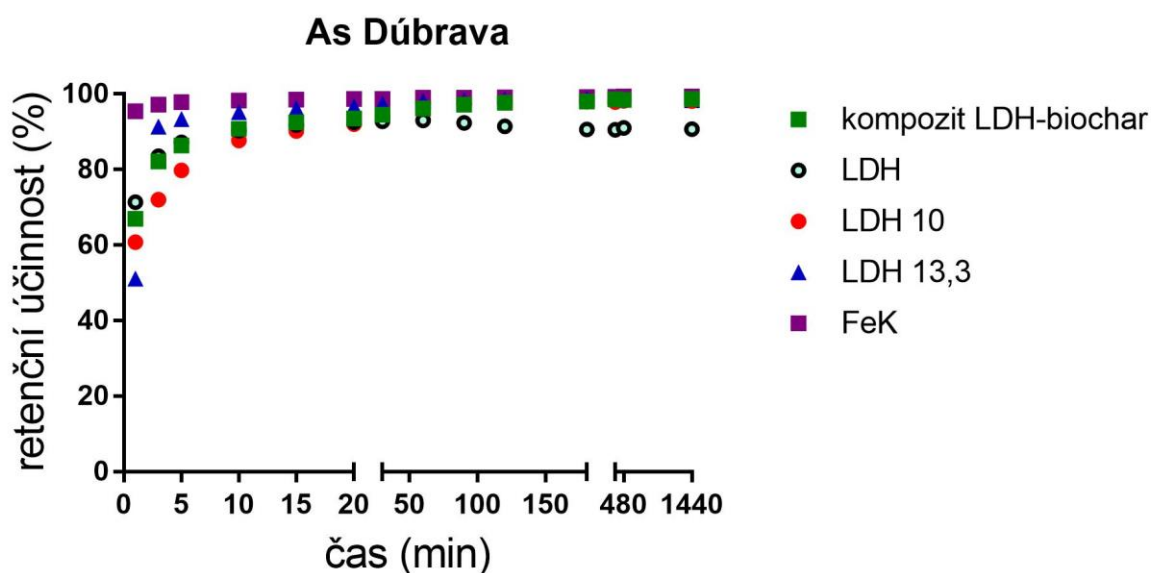
## 6.2. Kinetické „batch“ experimenty

Při kinetických „batch“ experimentech byla sledována rychlost zadržení As a Sb jednotlivými materiály, přičemž byla jejich retenční účinnost, stanovená z rozdílu mezi počáteční koncentrací As (V), Sb (V) (čas 0 min) a reálnou koncentrací v různých časech kontaktu materiálů s důlními vodami Pezinok, Důbrava (interval 1-1440 min). Hlavním cílem bylo porovnat retenční účinnost nově vytvořeného kompozitu LDH-biochar s:

- 1) materiály na bázi LDH a FeK, ze kterého kompozit LDH-biochar vychází (proces syntézy)
- 2) materiály k sorpci kovů/polokovů na bázi biocharu
- 3) dalšími materiály standardně užívanými k sorpčním experimentům kovů/polokovů NC a GC.

Dále bylo také provedeno porovnání retenčních účinností kompozitů LDH-biochar vytvořených z různých typů kyselin ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$ ) za účelem porovnání účinnosti kyselin pro extrakci Fe a porovnání nákladů spojených se syntézou kompozitu LDH-biochar.

### 6.2.1 Vyhodnocení retenční účinnosti (kompozit LDH-biochar, LDH, LDH 10, LDH 13,3 a FeK) pro As a Sb



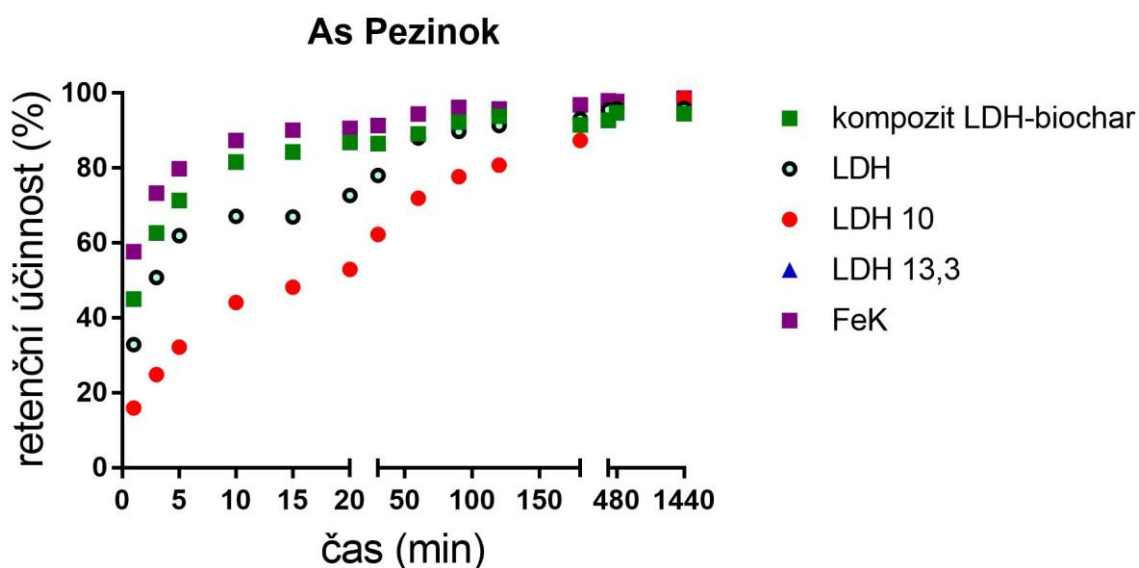
Obrázek 9- Graf znázorňující retenční účinnost kompozitu LDH-biochar v porovnání s LDH 10, LDH 13,3, LDH a Fe kalem pro As na vodu odebranou v lokalitě Důbrava

Retenční účinnost kompozitu LDH-biochar pro As (důlní voda z lokality Důbrava) dosahovala v první minutě 67%. Okolo desáté minuty experimentu se začala ustalovat při hodnotách nad 90% s maximem 99% retenční účinnosti po 24 hodinách.

Železitý kal (FeK) potvrdil 95% účinnost od první minuty, s rychlým dosáhnutím 99% po 10 minutách, což je v souladu s (Li, et al., 2009), který potvrdil dosáhnutí 95% odstranění As při pH 4-7 z laboratorního roztoku  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (pH našeho experimentu 8, viz tab.11). Fe oxidy obsažené v železitých kalcích (ferrihydrit-  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ , goethite-  $\alpha\text{-FeOOH}$ ) mají vysokou afinitu k As (Lalinská-Voleková, et al., 2012; Hiller, et al., 2011).

V porovnání s kompozitem LDH-biochar mělo rychlejší retenční účinnost po první minutě i čisté LDH, které dosáhlo 71% v první minutě s ustálením na 93% po 50 minutách. Tyto naměřené hodnoty odpovídají výsledkům podle (Chetia, et al., 2011), který potvrdil 99% účinnost odstraňování As z vodního roztoku při pH 7,5 pomocí kalcinovaného Mg-Al LDH po 90 minutách (pH našeho experimentu 8,5, viz tab.11). Nižší maximum kompozitu LDH-biochar oproti (Chetia, et al., 2011), by mohlo být zapříčiněno vyšším pH, které neodpovídá ideálnímu pH (7,5) k maximální retenci, kdy za hodnot pH vyšších 8 způsobuje přebytek  $\text{OH}^-$  iontů z alkalického prostředí tvorbu jiných fází LDHs, než  $\text{AsO}_3$  iontů v mezivrstvě.

Materiály LDH 10 i LDH 13,3 měly pomalejší retenční účinnost oproti kompozitu LDH-biochar v prvních minutách. U obou materiálů rostla účinnost s časem experimentu a vyrovnala se kompozitu LDH-biochar ve svém maximu v 98% (obr.9).



Obrázek 10- Graf znázorňující retenční účinnost kompozitu LDH-biochar v porovnání s LDH 10, LDH 13,3, LDH a Fe kalem pro As na vodu odebranou v lokalitě Pezinok (znaky LDH 13,3 jsou překryty znaky kompozitu LDH-biochar)

Pomalejší průběh retence As u všech materiálů (kompozit LDH-biochar, FeK, LDH, LDH 10 a LDH 13,3) na důlní vodě z Pezinku souvisí s vyššími

koncentracemi As (0,45 mg/L), které jsou až 15 krát vyšší jako iniciální koncentrace As v důlních vodách u lokality Dúbrava (0,03 mg/L, viz tab.9). Po 24 hodinách však byla u kompozitu LDH-biochar dosáhnuta účinnost 95%, což je porovnatelné s vodami z lokality Dúbrava.

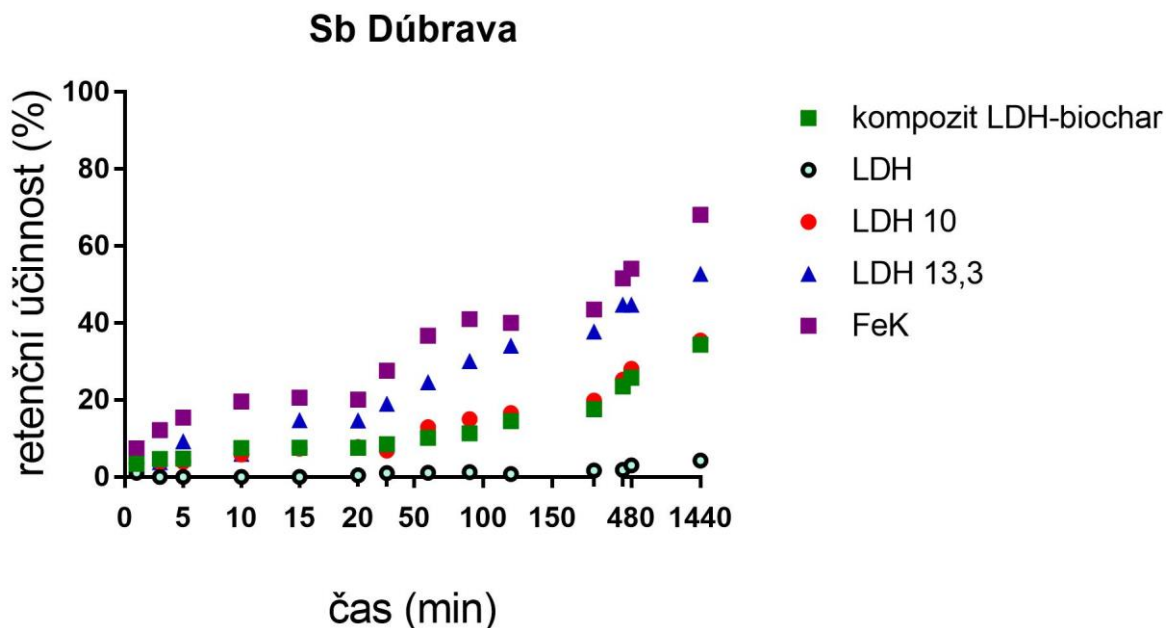
Kompozit LDH-biochar měl právě v důsledku vyšších koncentrací As pro důlní vodu z lokality Pezinok nižší počáteční retenční účinnost, která se zvyšovala od 44% v první minutě po své maximum, které se ustálilo v čase 100 min na 95% retenční účinnosti (obr.10).

Stejného trendu a vývoje rychlosti nárůstu retenční účinnosti potvrdil i železitý kal (FeK), který byl po první minutě na 57% retenční účinnosti s růstem do maxima v 99% účinnosti, což je v souladu s maximem odstranění As u (Li, et al., 2009) za užití červeného kalu při laboratorních podmínkách ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) a u (Qi, et al., 2017) za užití ferrihydritu v laboratorních podmínkách ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ).

Materiál LDH měl oproti kompozitu LDH-biochar nižší retenční účinnost 32%. Jeho účinnost se v čase navyšovala do svého maxima po 24 hodinách- 96%.

Retenční účinnost LDH 10 byla ze všech zmiňovaných materiálů nejpomalejší. V prvních minutách dosáhla 16% a rostla do svého maxima ve 24 hod na 98%. Retenční účinnost LDH 13,3 byla totožná s retenční účinností kompozitu LDH-biochar po celou dobu experimentu.

Retenční účinnost pro As u LDHs (LDH, LDH 10 a LDH 13,3) po 24 hodinách se příliš neliší od kompozitu LDH-biochar a dosahují průměrně 96% (obr.10).



Obrázek 11- Graf znázorňující retenční účinnost kompozitu LDH-biochar v porovnání s LDH 10, LDH 13,3, LDH a Fe kalem pro Sb na vodu odebranou v lokalitě Dúbrava

Antimon je v důlních vodách z lokality Dúbrava přítomný v množství cca 1 mg/l (tab.9), tudíž na rozdíl od důlní vody z lokality Pezinok představuje hlavní kontaminant. Průběh zachycování Sb materiály LDHs a kompozitu LDH-biochar má podobně rostoucí trend, Fe kal je v porovnání s nimi účinnější, což platí stejně tak pro As.

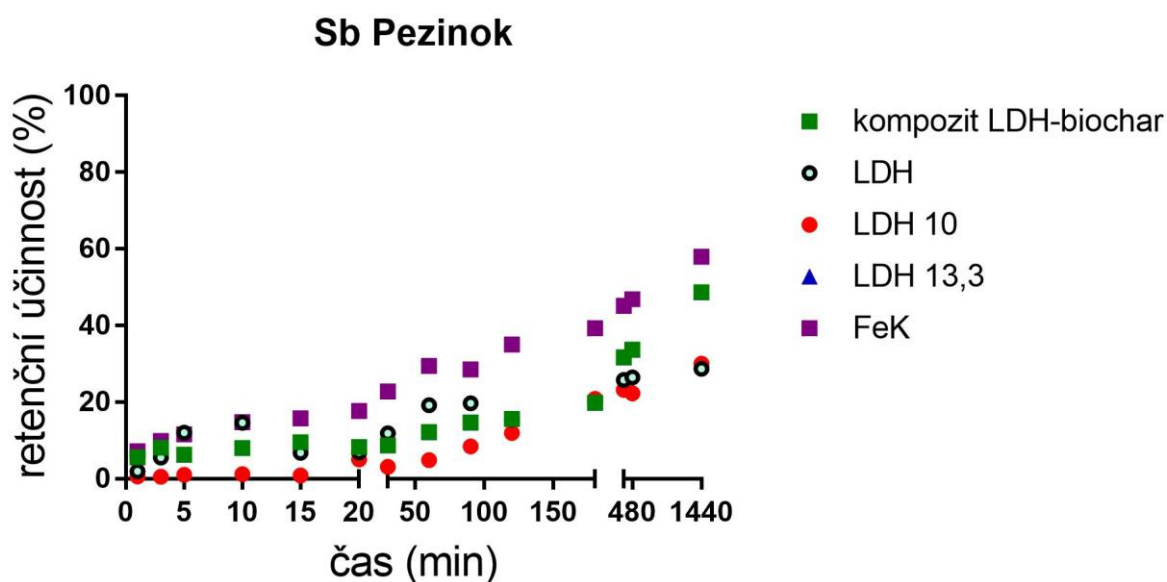
Retenční účinnost kompozitu LDH-biochar pro Sb (důlní voda z lokality Dúbrava) započala na 4%. Následně se zvyšovala do svého maxima 34% po 24 hodinách.

Železitý kal (FeK) svého maxima dosáhl po 24 hod na 68% retenční účinnosti. Navzdory předpokladu silné sorpce Sb na Fe oxyhydroxidy či jílové minerály (Hiller, et al., 2011), nebyl železitý kal dostatečně účinný k odstranění veškerého Sb z vody, což může být zapříčiněno jednak kompetitivním chováním Sb a As (Qi, et al., 2017), nebo důsledkem vyššího pH (v experimentu 8, viz tab.11), kdy se za nejúčinnější udává pH 5-7 (Sekula, et al., 2018). Maximální retenční účinnost 68% Fe kalu použitého v této diplomové práci je nižší v porovnání s výsledky dosaženými u (Li, et al., 2015)- 90% za užití

červeného kalu v laboratorních podmínkách ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) a u (Sekula, et al., 2018)- 84% za užití železitých pilin na reálných důlních vodách.

Materiál LDH byl v porovnání s kompozitem LDH-biochar neúčinný a jakákoli retence v průběhu experimentu (24 hod) neproběhla. K vyšší míře odstraňování Sb z vodního prostředí dochází v důsledku mechanismu aniontové výměny v mezivrstvách za vysokých koncentrací Sb (cca 10 mg/l) a nízkého pH (< 5,5), (Hudcová, et al., 2017), (Rakshit, et al., 2011). Při nízkých koncentracích Sb a vysokého pH (>8,5) probíhá retence Sb mechanismem povrchového vysrážení, které je doprovázeno nižšími retenčními vlastnostmi LDHs. To potvrzuje (Kameda, et al., 2012), který za užití Cu-Al LDHs dosáhl 90% odstranění Sb mechanismem aniontové výměny při koncentraci Sb(V) 25 mg/l za pH 4. Hodnoty pH našeho experimentu se pohybovaly v rozmezí 8,1-8,7. (viz tab.11). Zároveň mohl nižší retenci Sb způsobit vyšší obsah Sb v důlní vodě z lokality Dúbrava oproti důlní vodě z lokality Pezinok (tab.9).

Retence u LDH 10 probíhala po celou dobu experimentu totožně s retenční účinností kompozitu LDH-biochar, kdy bylo maxima dosaženo po 24 hod v 35%. Materiál LDH 13,3 prokázal vyšší retenci Sb oproti kompozitu LDH-biochar s 53% účinností.



Obrázek 12- Graf znázorňující retenční účinnost kompozitu LDH-biochar v porovnání s LDH 10, LDH 13,3, LDH a Fe kalem pro Sb na vodu odebranou v lokalitě Pezinok (znaky LDH 13,3 jsou překryty znaky kompozitu LDH-biochar)



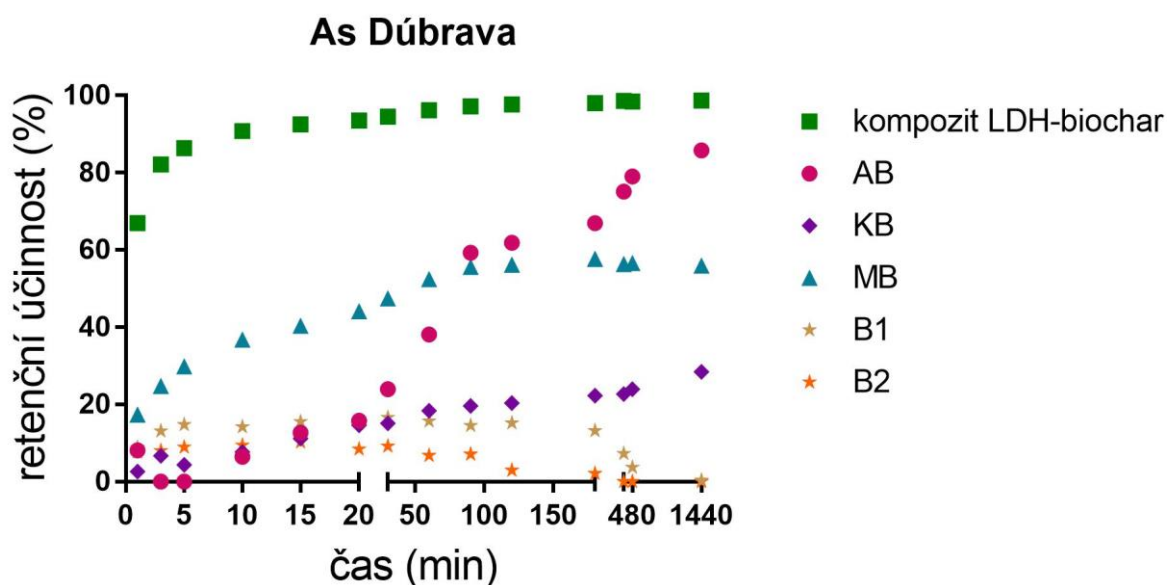
Kompozit LDH-biochar dosáhl maxima pro Sb za užití důlní vody Pezinok retenční účinnosti v 49% po 24 hodinách.

Železitý kal (FeK) byl oproti kompozitu LDH-biochar účinnější s maximem v 73% po 24 hodinách. Materiál opět nedokázal odstranit veškerý Sb z vody, stejně jako při experimentu s vodou Dúbrava, a to nejspíše z důvodů kompetitivního chování Sb a As (Qi, et al., 2017), nebo důsledkem vyššího pH (v experimentu 8, viz tab.11), kdy se za neúčinnější udává pH 5-7 (Sekula, et al., 2018). Maximální retenční účinnosti FeK se není ve shodě s výsledky (Li, et al., 2015)- 90%, (Sekula, et al., 2018)- 84%.

Materiál LDH měl v porovnání s kompozitem LDH-biochar menší účinnost s maximem po 24 hod v 29%. Důvody jsou diskutované u obrázku 11. U materiálu LDH 10 započala retence shodně jako u kompozitu LDH-biochar, avšak dosáhla nižšího maxima v 31%. Materiál LDH 13,3 měl totožný průběh retenční účinnosti s kompozitem LDH-biochar s maximem po 24 hod v 48%.

Ani pro jednu vodu neprokázal kompozit LDH-biochar dostatečnou retenční účinnost v odstraňování Sb z vod. Křivky retenčních účinností na jednotlivé materiály v porovnání s kompozitem LDH-biochar ukázaly, že účinnost se liší, kdy nejvyšší účinnosti dosahoval FeK a LDH 13,3, oproti kompozitu LDH-biochar s vyšší účinností až o 30%, nicméně všechny materiály se ukázaly jako nedostatečně efektivní při retenci Sb z vod Pezinok, Dúbrava.

## 6.2.2 Vyhodnocení retenční účinnosti (kompozit LDH-biochar, AB, KB, MB, B1 a B2) pro As a Sb



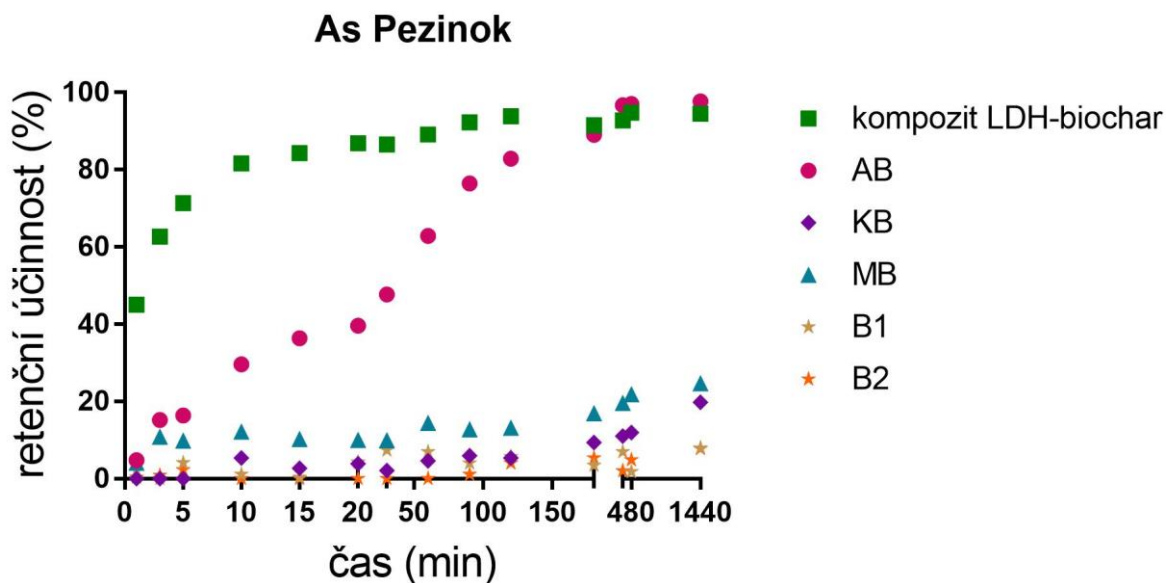
Obrázek 13- Graf znázorňující retenční účinnost kompozitu LDH-biochar v porovnání s AB, KB, MB, B1 a B2 pro As na vodu odebranou v lokalitě Dúbrava

Retenční účinnost AMOcharu (AB) pro As za užití důlní vody Dúbrava ukázala (obr.13) maximum v 86% po 24 hodinách. Výsledky jsou ve shodě s (Trakal, et al., 2018), kde bylo dosaženo maxima odstranění As v rozmezí 64-91%, při ustálení po 8 hodinách, za laboratorních podmínek s užitím  $\text{NaHASO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Nižší retence oproti kompozitu LDH-biochar (maximum 99%) může být zapříčiněna snižováním pH v průběhu experimentu (tab.11) v důsledku uvolňování Mn z AB do vody. Hodnota pH pak klesá pod bod nulového náboje (8,3) a tím se mění náboj povrchu AB, což zapříčiňuje nižší retenci při koprecipitaci As na birnessite a Mn oxidy na povrchu AB. AMOchar se také vyznačuje nižšími hodnotami BET povrchu oproti biocharům, protože povrch je u nich zaplněn Mn oxidy.

Kalový biochar (KB) dosáhl maxima po 24 hod na 28%. Kalové biochary nejefektivněji sorbují anionty polokovů při pH vyšším 9, v okolí hodnoty 11, z důvodu deprotonace povrchu zapřičiňující negativní nabytí (Zhang, et al., 2015), což může být důvodem nižší sorpční účinnosti oproti kompozitu LDH-biochar při pH batch experimentů (8, viz tab.11).

Retenční účinnost magneticky modifikovaného biocharu (MB) měla trvalý růst po maximum v 55%. Nižší retence oproti kompozitu LDH-biochar může být způsobena jiným mechanismem vázání As na povrch materiálu, kdy u magneticky modifikovaných materiálů k vázání dochází elektrostatickými interakcemi, kdežto u kompozitu LDH-biochar aniontovou výměnou a povrchovou komplexací. Rovněž mohlo mít vliv pH, kdy se pH nulového náboje magneticky modifikovaných biocharů pohybuje okolo 7,5, kdežto pH po dobu experimentu bylo v rozmezí 8-8,4 (Wang, et al., 2015) (tab.11). Výsledky nejsou v souladu s (Braghiroli, et al., 2020), kteří dosáhli 97% pro reálnou důlní vodu a 75% pro laboratorní  $\text{HAsNa}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  za pH 7.

Biochar (B1) dosáhl svého maxima retenční účinnosti po 50 minutách na 18%. Biochar (B2) dosáhl svého maxima ve stejný čas jako B1 na 11%. Od 480. minuty retence neprobíhala. Naším dosaženým výsledkům se nejvíce blíží (Kalderis, et al., 2014) s maximem retence 23% za užití biocharu pyrolyzovaného ze zemědělských a odpadních materiálů v laboratorních podmínkách s užitím  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Ten uvažuje, že nižší retenci oproti jiným materiálům (železité oxidy, GAC), způsobila limitace biocharu na As, kdy odstraňování As probíhá lépe za vysokých koncentrací As (v mg/l). Rovněž doplňuje, že nižší retenci způsobila desorpce As zpět do vody. Při experimentech (Braghiroli, et al., 2020) dosáhla účinnost 63% pro reálné důlní vody a 2% pro laboratorní  $\text{HAsNa}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  za pH 7.



Obrázek 14- Graf znázorňující retenční účinnost kompozitu LDH-biochar v porovnání s AB, KB, MB, B1 a B2 pro As na vodu odebranou v lokalitě Pezinok

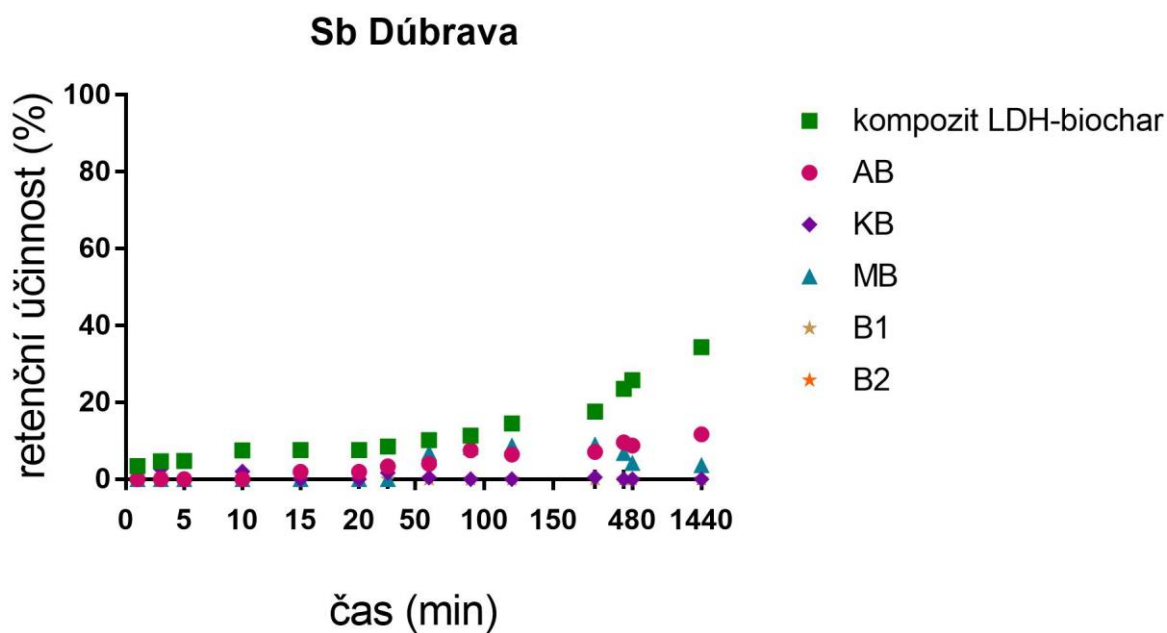
AMOchar (AB) měl oproti kompozitu LDH-biochar pro As za užití důlní vody Pezinok pomalejší růst retenční účinnosti (obr.14), maxima dosáhl po 24 hod v 97% účinnosti. Oproti retenční účinnosti pro důlní vodu Dúbrava dosáhl vyššího maxima, opět shodně s (Trakal, et al., 2018), kdy v obou případech ho bylo dosaženo po 8 hodinách experimentu. AMOchar (AB) dosáhl podobné účinnosti pro As na konci experimentu v porovnání s kompozitem LDH-biochar. To jednoznačně prokazuje účinnost a význam modifikace biocharu pomocí LDHs, stejně jako oxidy manganu, kdy dosahují až o 70% vyšší retenční účinnosti, než samotný biochar.

Účinnost kalového biocharu (KB) dosáhla maxima po 24 hod v 22%. Možným důvodem je nižší pH našeho experimentu oproti ideálnímu (>9) pH pro retenci polokovů (Zhang, et al., 2015). Výsledky retence As pro důlní vodu Pezinok jsou shodné s výsledky za užití důlní vody Dúbrava.

Stejnou tendenci měla i retenční účinnost magneticky modifikovaného biocharu (MB), s maximem po 24 hod v 31%. Zde je rozdíl mezi maximem retence pro důlní vodu Dúbrava (55%) a Pezinok, která je nejspíše zapříčiněna rozdílnou koncentrací As ve vodách (tab.9). Nižší retence As mohla být

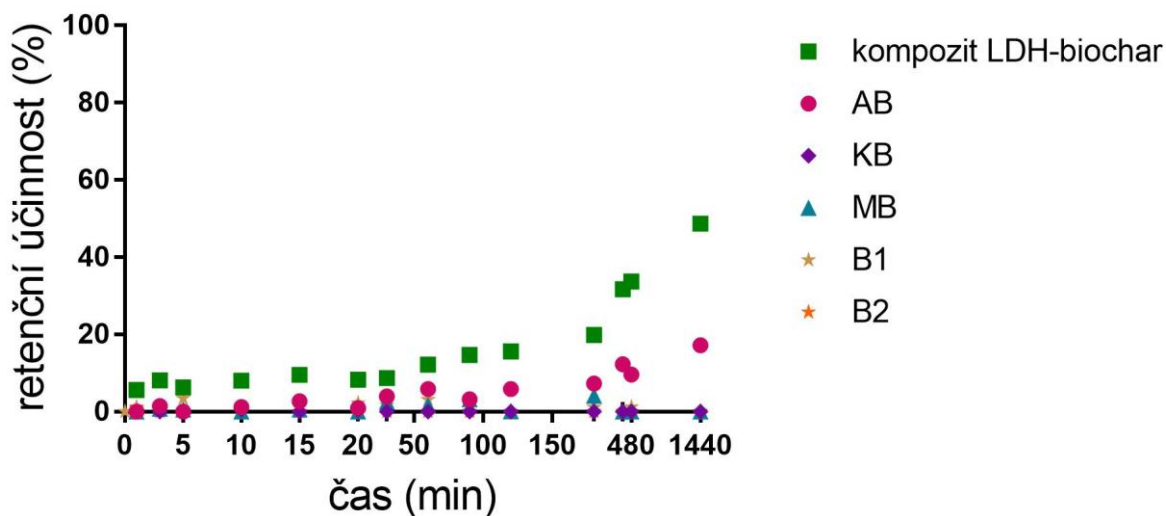
zapříčiněna mechanismem vázání As či v důsledku pH (Wang, et al., 2015), jak je diskutováno u obrázku 13.

Retence biocharů (B1 a B2) se pohybovala s maximem do 10% po celou dobu experimentu. Zde opět neplatí shoda s výsledky (Kalderis, et al., 2014)- 23%, (Jin, et al., 2014)- 71%, kde užíli biochar ze zemědělských zbytků v laboratorních podmínkách s roztokem  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4$ , (Braghiroli, et al., 2020)- 63% pro reálné důlní vody a 2% pro laboratorní roztok  $\text{HAsNa}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  Možné vysvětlení podává (Jin, et al., 2014) v tom, že BC má oproti modifikovaným BC menší velikost povrchu a pórů a také jiné mechanismy vázání s komplexy na povrchu BC (karboxylové a fenolové skupiny, oproti hydroxylovým skupinám u kompozitu LDH-biochar).



Obrázek 15- Graf znázorňující retenční účinnost kompozitu LDH-biochar v porovnání s AB, KB, MB, B1 a B2 pro Sb na vodu odebranou v lokalitě Dúbrava

## Sb Pezinok



Obrázek 16- Graf znázorňující retenční účinnost kompozitu LDH-biochar v porovnání s AB, KB, MB, B1 a B2 pro Sb na vodu odebranou v lokalitě Pezinok

Retenční účinnost AMOcharu (AB) dosáhla pro Sb za užití vody Dúbrava maxima po 24 hod v 12%, za užití důlní vody Pezinok pak 21% ve stejném čase. AMOchar se ukázal nepříliš efektivní při odstraňování Sb z důlních vod za přítomnosti obou polokovů (As, Sb) a není tak vhodným materiálem do remediačních technologií oproti kompozitu LDH-biochar.

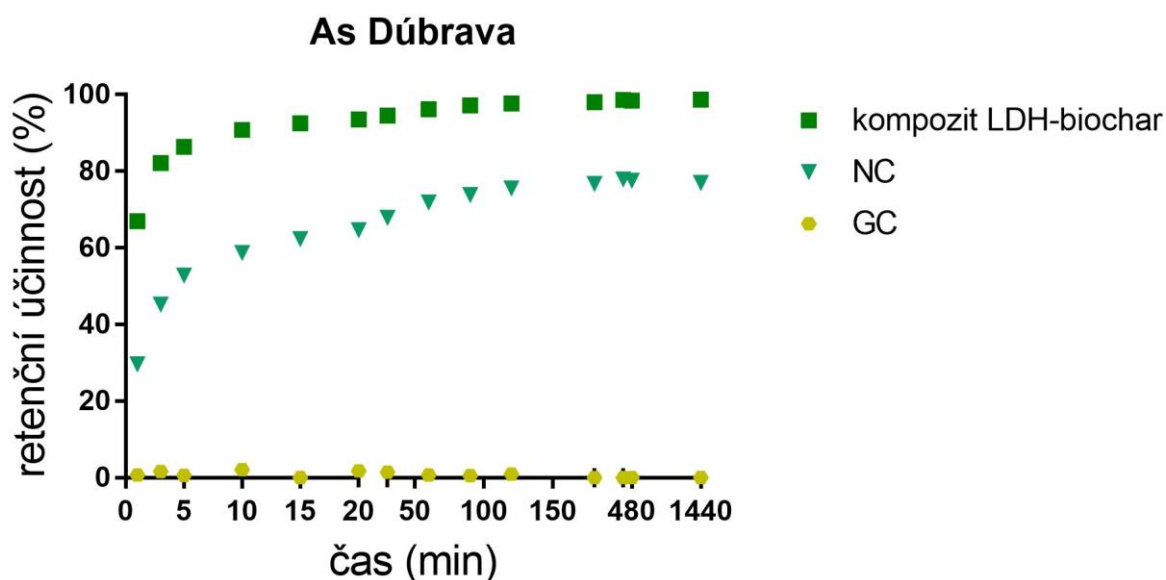
Obdobným průběh měla i retence magneticky modifikovaného biocharu (MB), kdy MB dosáhlo maxima pro důlní vodu Dúbrava po 180 min v 9%, za užití důlní vody Pezinok k retenci nedošlo.

Kalový biochar (KB), a biochary (B1 a B2) měly retenční účinnost nulovou či velice blízkou nule po celou dobu experimentu za užití obou důlních vod (obr.15,16). Pro diskuzi důvodů nízké retence AB, KB, MB a B1, B2 neexistuje dostatek prací zabývajících se touto tematikou, nicméně příčiny mohou být obdobné jako u diskuze retenčních účinností těchto materiálů pro As, kdy bylo dosaženo nižší retence v důsledku pH či mechanismů vázání polokovů na povrch materiálů (viz diskuze u obr.13,14).

Biocharové materiál (KB, MB, B1 a B2) nedosáhly retenční účinnosti kompozitu LDH-biochar při retenci Sb ani na jednu z vod, s výjimkou AB, které pro retenci

As dosáhlo po 8 hodinách experimentu podobného maxima jako kompozit. Ovšem stejně jako kompozit LDH-biochar se ukázaly všechny biocharové materiály jako nedostatečné při retenci Sb z vod Pezinok, Důbrava.

### 6.2.3 Vyhodnocení retenční účinnosti (kompozit LDH-biochar, NC a GC) pro As a Sb



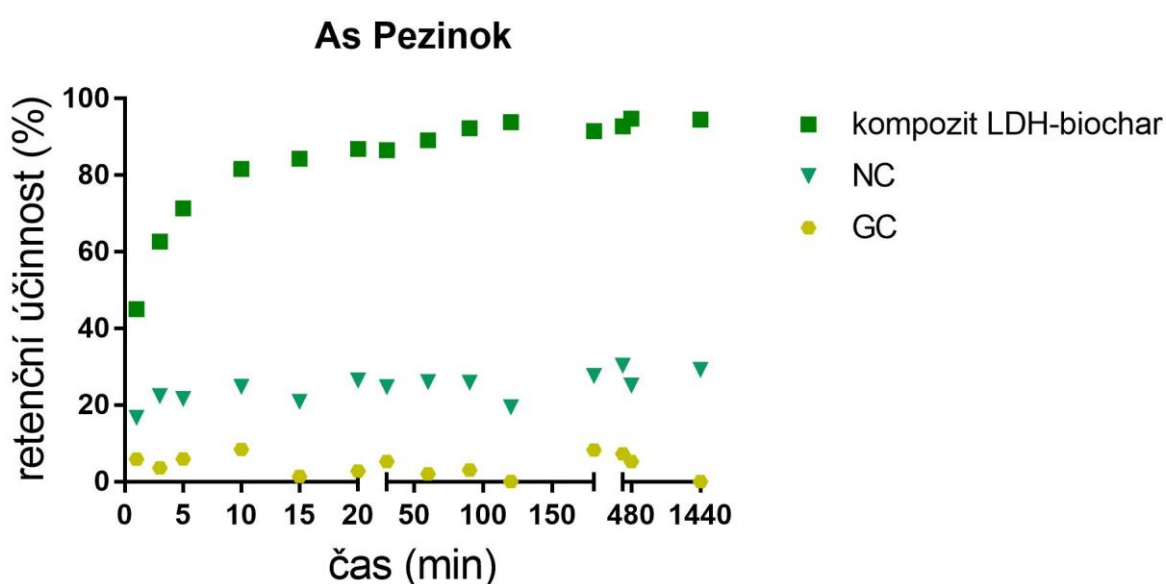
Obrázek 17 Graf znázorňující retenční účinnost kompozitu LDH-biochar v porovnání s NC a GC pro As na vodu odebranou v lokalitě Dúbrava

Pro posouzení retenční účinnosti běžně užívaných materiálů k odstraňování kovů/polokovů bylo užito v porovnání s kompozitem LDH-biochar materiálů bázi nano uhlíků a granulovaného aktivního uhlí, jelikož se jedná o komerčně dostupné a využívané materiály.

Retenční účinnost nano uhlíku (NC) pro As za užití důlní vody Dúbrava byla pomalejší oproti kompozitu LDH-biochar a svého maxima dosáhla po 24 hodinách v 77% (obr.17). Nižší retence na NC oproti kompozitu může být zapříčiněna rozdílným maximem výměny aniontů mezi vodou a povrchem v důsledku pH, kdy nejvyšší retence je u NC dosahováno při pH 4, jak udává (Chandra, et al., 2018). Maximální retence As je ve shodě s (Mishra, et al., 2011), kde dosáhli maxima 64% při užití NC v podobě grafenu v laboratorních podmínkách za užití  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  jako zdroje As při pH 7.



Pro granulované aktivní uhlí (GAC) retence neproběhla. To může být také způsobeno pH, kdy retence GC je pH závislá a maxima je dosahováno při pH 5 (Driehaus, et al., 1998; Chuang, et al., 2005). Maximum retence odpovídá (Hrdlička, et al., 2016), kde bylo dosaženo retence As 2,6% z reálných odpadních vod, naopak neodpovídá (Braghioli, et al., 2020), kdy nízká retence As na aktivní biochar je zapříčiněna negativně nabytým povrchem. Při experimentu dosáhli 43,5% pro reálné důlní vody a 10% pro laboratorní  $\text{HAsNa}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  za pH 7.



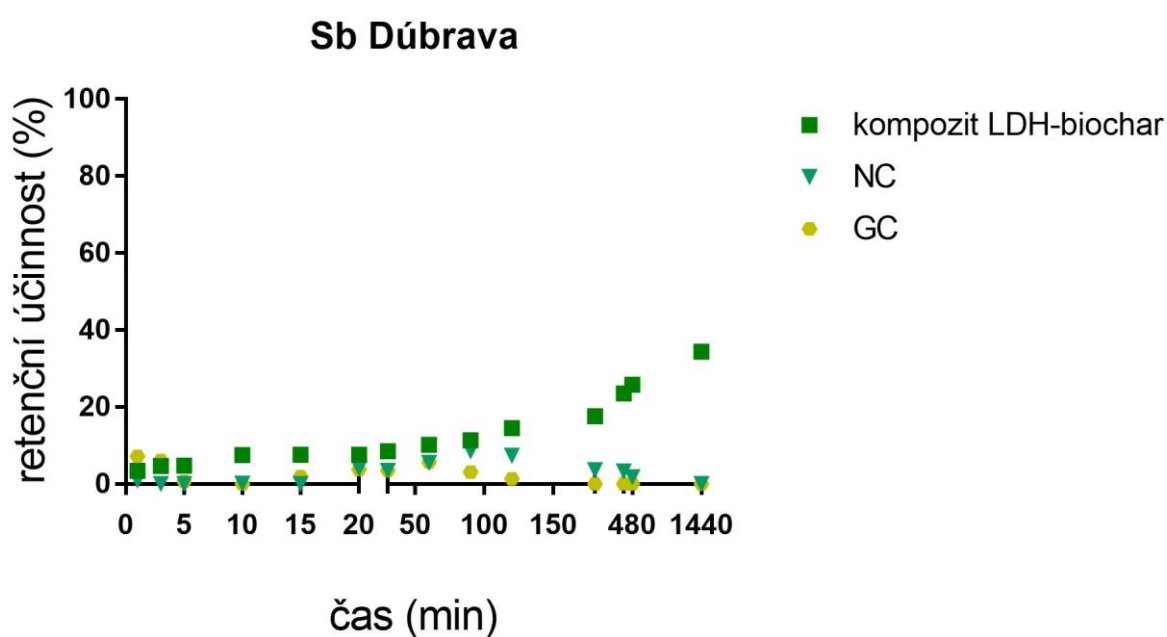
Obrázek 18 Graf znázorňující retenční účinnost kompozitu LDH-biochar v porovnání s NC a GC pro As na vodu odebranou v lokalitě Pezinok

Retenční účinnost nano uhlíku (NC) pro As za užití důlní vody Pezinok dosáhla svého maxima v 34%. To může být opět zapříčiněno pH vody Pezinok (tab.11), nebo v důsledku vyšší koncentrace As (0,45 mg/L) u vody této důlní vody oproti vodě z lokality Důbrava (0,03 mg/L, viz tab.9).

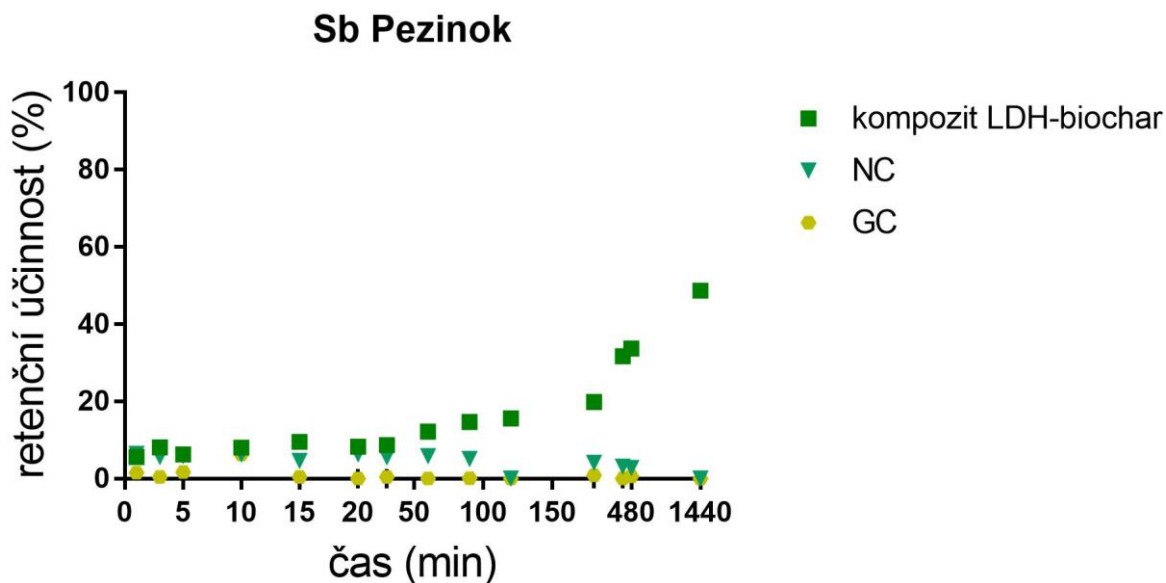
Podobně jako pro důlní vodu Důbrava, i za užití důlní vody Pezinok, vzrostla retenční účinnost granulovaného aktivního uhlí (GC) maximálně do 10%. Nízká retence odpovídá (Hrdlička, et al., 2016) v důsledku pH při našem experimentu (tab.11), oproti pH maximální retence (pH 5, (Driehaus, et al.,

1998). Nesouhlasí však s (Braghiroli, et al., 2020) pro aktivní biochar, kteří dosáhli 10% pro syntetický roztok  $\text{HAsNa}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  za pH 7, ovšem za užití reálných důlních vod dosáhli 43,5% odstranění v důsledku negativně nabytého povrchu materiálu.

Ani jeden materiál (NC, GC) neprokázal ve srovnání s kompozitem LDH-biochar dostatečnou retenční účinnost. Nano uhlík (NC) funguje při retenci As z důlních vod lokality Důbrava, to ovšem souvisí s malými koncentracemi As ve vodě.



Obrázek 19 Graf znázorňující retenční účinnost kompozitu LDH-biochar v porovnání s NC a GC pro Sb na vodu odebranou v lokalitě Důbrava



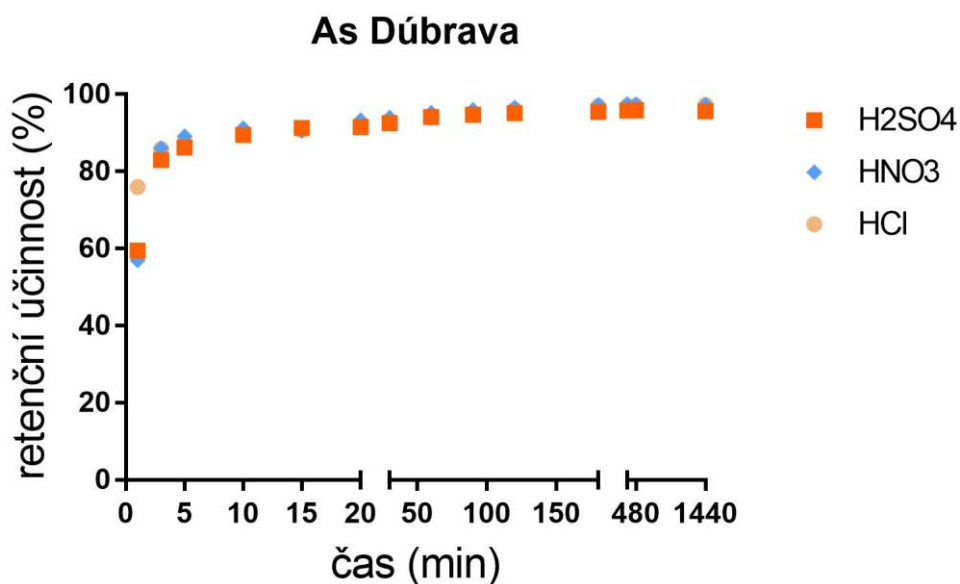
Obrázek 20 Graf znázorňující retenční účinnost kompozitu LDH-biochar v porovnání s Nc a GC pro Sb na vodu odebranou v lokalitě Pezinok

Retenční účinnost nano uhlíku (NC) a granulovaného aktivního uhlí (GC) pro Sb za užití důlních vod Dúbrava, Pezinok neproběhla. Nano uhlík dosáhl maxima pro obě vody v 9%, GC v 7% (obr. 19,20). Pro posouzení vlivů zapříčiňujících nízkou retenci Sb na obě vody v porovnání s kompozitem LDH-biochar neexistuje dostatečné množství prací, stejně jako pro porovnání našich výsledků.

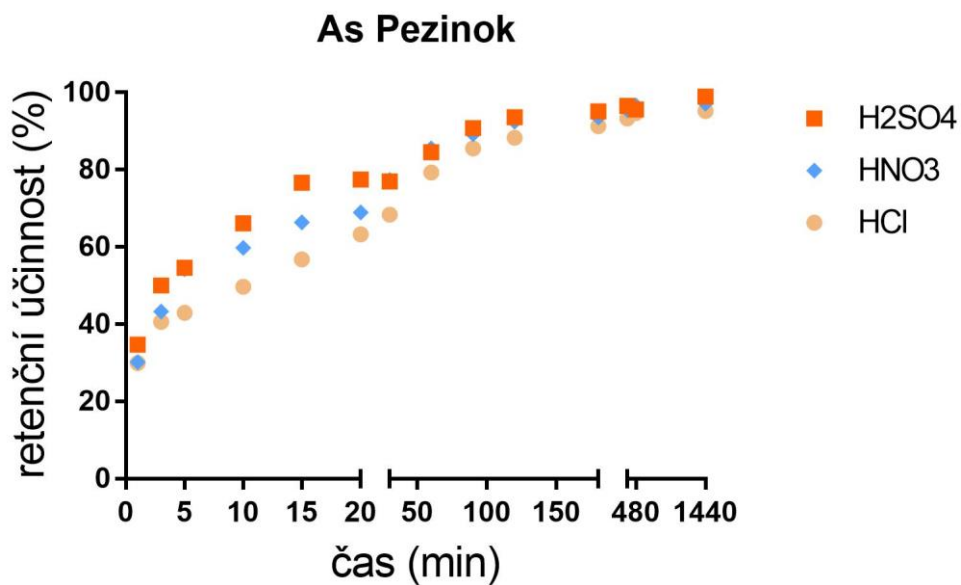
Ani jeden z materiálů (NC, GC) neprokázal dostatečnou retenční účinnost pro Sb z vod Pezinok, Dúbrava.

#### 6.2.4 Vyhodnocení retenční účinnosti kompozitů LDH-biochar za využití rozličných kyselin ( $H_2SO_4$ , HCl a $HNO_3$ ) pro As a Sb

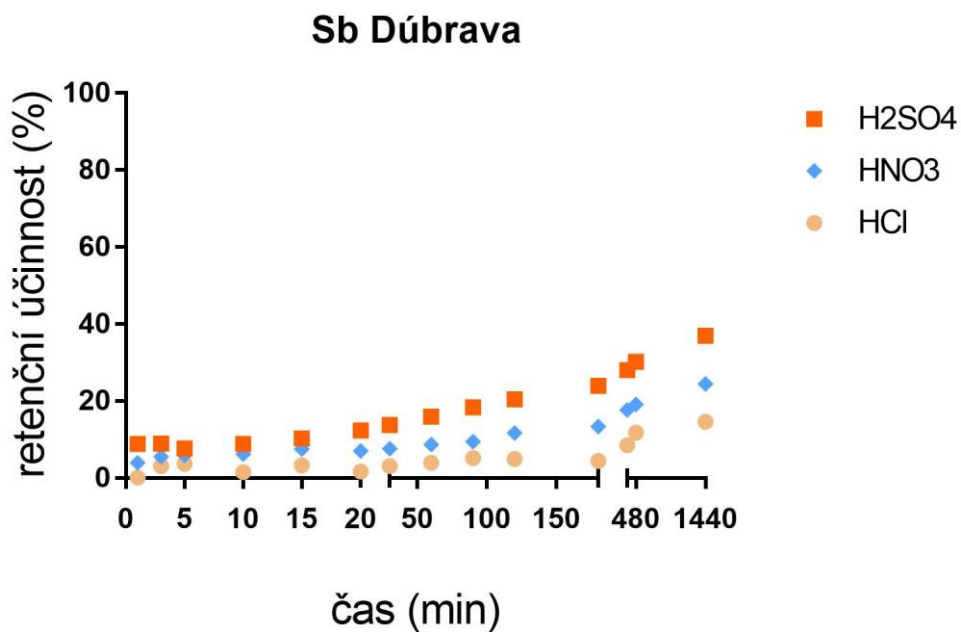
Porovnání vývoje křivek retenčních účinností, za účelem zhodnocení efektivnosti materiálů při retenci As, Sb za užití vod Dúbrava, Pezinok jednotlivých kompozitů LDH-biochar za využití rozličných kyselin ( $H_2SO_4$ , HCl a  $HNO_3$ ) při procesu syntézy, bylo provedeno za cílem vybrání nejvhodnější kyseliny k danému postupu. Jednotlivé retenční účinnosti měly podobný průběh, kdy se retence As okamžitě dostala do hodnoty 57 až 76%, kdy nejrychlejší retenční účinnost mělo HCl. Maxima dosáhly všechny materiály v rozmezí 96-97% pro As, pro Sb docházelo k retenci pomaleji a pozvolna, nejlépe u  $H_2SO_4$ . Po zhodnocení všech kritérií, i kvůli efektivitě retence Sb, byla zvolena kyselina  $H_2SO_4$  jako nejvhodnější kandidát pro proces kyselé hydrolýzy (obr.21-24).



Obrázek 21 Graf znázorňující retenční účinnost kompozitů LDH-biochar za využití kyselin ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  a HCl) k porovnání jejich efektivity pro využití v procesu kyselé hydrolýzy pro As na vodu odebranou v lokalitě Dúbrava

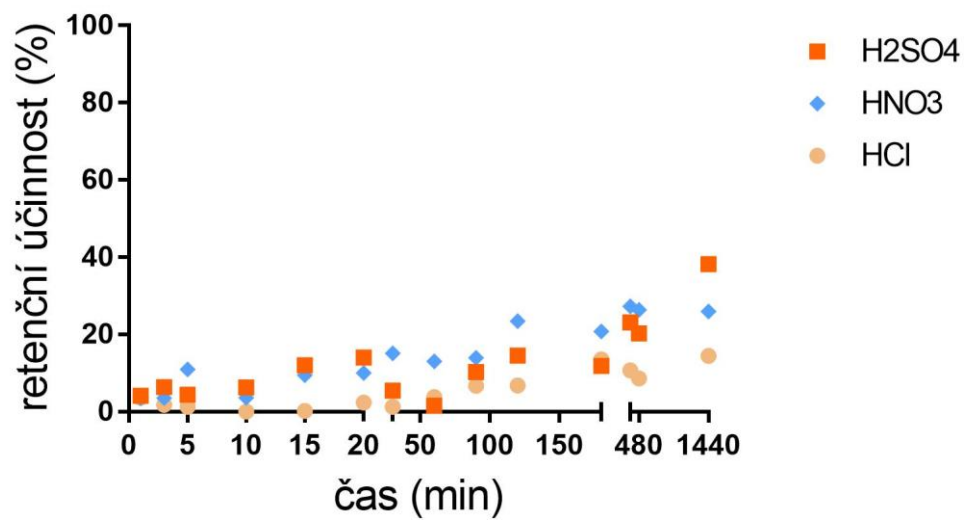


Obrázek 22 Graf znázorňující retenční účinnost kompozitů LDH-biochar za využití kyselin ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  a  $HCl$ ) k porovnání jejich efektivity pro využití v procesu kyselého hydrolyzy pro As na vodu odebranou v lokalitě Pezinok



Obrázek 23 Graf znázorňující retenční účinnost kompozitů LDH-biochar za využití kyselin ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  a  $HCl$ ) k porovnání jejich efektivity pro využití v procesu kyselého hydrolyzy pro Sb na vodu odebranou v lokalitě Dúbrava

## Sb Pezinok



Obrázek 24 Graf znázorňující retenční účinnost kompozitů LDH-biochar za využití kyselin ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  a  $HCl$ ) k porovnání jejich efektivity pro využití v procesu kyselé hydrolyzy pro Sb na vodu odebranou v lokalitě Pezinok

Tabulka 11- Seznam materiálů s informacemi o pH vody před jejich aplikací (pH 0 min) a po jejich aplikaci v intervale 1-1440 min (začátek a konec experimentu)

	kompozit LDH- biochar	LDH	LDH 10	LDH 13,3	FeK	AB	KB	MB	B1	B2	NC	GC
pH 0 min	7,9	8,1	7,9	7,9	8,1	8	7,95	7,85	7,9	7,95	8	7,9
pH 1 min	8,5	8,9	8,3	8,55	8,05	8,3	8,15	8,05	8,4	8,35	8,05	7,95
pH 1440 min	8,65	8,7	8,8	8,8	8	7,95	8,15	8,2	8,15	8,25	8,15	8,2

## Závěr

Antropogenní aktivity a kontaminace vod anorganickými látkami (kovy, polokovy) mají výrazný vliv na krajinu a životní prostředí okolo nás. Je proto zcela nezbytné sledovat nejenom původ škodlivin, ale i znát jejich chování a charakteristiky. Mezi významné bodové zdroje znečištění povrchových vod patří důlní vody z míst bývalé těžby rud, které obsahují mimo jiného i polokovy jako As a Sb. Uzavřená ložiska bývalé těžby rud se stávají ekologickou zátěží a je nutná jejich rekultivace a remediace. Arsen a antimon jsou z těchto ložisek vyplavovány a mohou způsobovat nejen kontaminaci okolí, okolních vod, ale i negativně působit na zdraví člověka. V remediačních technologiích je k jejich odstraňování využívána celá škála komerčních materiálů jako aktivované uhlí, nano uhlík či jílové materiály. V posledních letech také vzrostl zájem o modifikované oxidy kovů, kalové materiály nebo materiály vzniklé z biomasy- biochar. Biochar může být modifikován oxidy manganu, magneticky pomocí oxidu železa nebo podvojných vrstevnatých hydroxidů (LDHs). Právě LDHs tvoří významnou skupinu vrstevnatých materiálů, které umožňují efektivní využití za cílem remediačních mechanismů při sanaci kontaminovaných vod. Nově vznikající materiály musí splňovat podmínky sorpční efektivity, musí být ekonomicky výhodné a zároveň komerčně zajímavé.

Cílem práce bylo vytvoření materiálu, který by byl primárně využitelný při dočišťování důlních vod po bývalé důlní činnosti ve Slovenské republice a při odstraňování kontaminantů v podobě polokovů. Dalším krokem bylo zakomponování kompozitu LDH-biochar do stávajících sanačních metod vedoucích k jejich zvýšené efektivity a ekonomické dostupnosti, což bylo realizované ve spolupráci s firmou GEOtest a.s..

Podmínky remediace As a Sb na nově vytvořený kompozit LDH-biochar a jiné materiály využívané k sorpci kovů/polokovů byly sledovány za cílem posouzení efektivity retence za užití reálných důlních vod z oblastí Pezinok, Dúbrava ve Slovenské republice.



Výsledky retenčních účinností kinetických experimentů ukázaly, že při odstraňování As z důlních vod byly neúčinnější materiály na bázi LDHs a kompozitu LDH-biochar, společně s železitým kalem (FeK), které dosáhly pro obě vody retenční účinnosti 96-98%. Z biocharových materiálů dokázal kompozit LDH-biochar konkurovat při odstraňování As pouze AMOchar s maximem 97%. Zbylé materiály: železitý biochar (MB), kalový biochar (KB), biochar (B1, B2), nano uhlík (NC) a granulované aktivní uhlí (GC) se ukázaly jako neefektivní.

Oproti tomu výsledky retenčních účinností kinetických experimentů při odstraňování Sb z obou důlních vod ukázaly, že ani jeden ze studovaných materiálů nebyl dostatečně efektivní. Nejvyšší účinnosti dosáhl železitý kal (FeK) a LDH 13,3 s maximem 68%, kdy byly oproti kompozitu LDH-biochar (max 34%) účinnější až o 30%. Materiál LDH 10 dosáhl stejné účinnosti jako kompozit LDH-biochar, ostatní materiály: železitý biochar (MB), kalový biochar (KB), biochar (B1, B2), nano uhlík (NC) a granulované aktivní uhlí (GC) ukázaly účinnost oproti kompozitu LDH-biochar mnohem nižší, nebo žádnou.

Výše uvedené výsledky ukázaly, že námi nově vytvořený kompozit LDH-biochar je slibným materiálem při remediačních činnostech za cílem odstraňování As z důlních vod jako možných kontaminantů životního prostředí. Rovněž naznačil využitelnost při odstraňování Sb z důlních vod, nicméně je nutný další výzkum za cílem pochopení dosud málo popsaného chování Sb při remediačních činnostech pro důlní vody.

## Citovaná literatura

**Agrafioti, E, et al. 2013.** Biochar production by sewage sludge pyrolysis. 2013.

**Ahmad, M, et al. 2013.** Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. 2013.

**Ahmed, M B, et al. 2016.** Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater. 2016.

**Arco, Margarita del, et al. 2004.** Synthesis and characterization of layered double hydroxides (LDH) intercalated with non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAID). 2004.

**Asaoka, S, et al. 2012.** Comparison of antimony and arsenic behavior in an Ichinokawa River water-sediment system. 2012.

**Bang, S, et al. 2005.** Chemical reactions between arsenic and zero-valent iron in water. 2005.

**Bates, Albert. 2010.** *The Biochar Solution*. s.l. : National Library of Canada, 2010. p. 116.

**Benešová, M and Satrapová, H. 2002.** *Odmaturuj z chemie*. s.l. : Didaktis, 2002.

**Braghiroli, F L, et al. 2020.** Efficiency of eight modified materials for As(V) removal from synthetic and real mine effluents. 2020.

**Brewer, C E. 2012.** Biochar characterization and engineering. 2012.

**Cardoso, L P and Valim, J B. 2006.** Study of acids herbicides removal by calcined Mg—Al—CO<sub>3</sub>—LDH. 2006.

**Das, J, et al. 2007.** Calcined Mg—Fe—CO<sub>3</sub> LDH as an adsorbent for the removal of selenite. 2007.

**Das, N N, et al. 2003.** Adsorption of Cr(VI) and Se(IV) from their aqueous solutions onto Zr<sup>4+</sup>-substituted ZnAl/MgAl-layered double hydroxides: effect of Zr<sup>4+</sup> substitution in the layer. 2003.

**Ding, Z, et al. 2016.** Removal of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel from aqueous solutions by alkali- modified biochar: Batch and column tests. 2016.

**Driehaus, W, Jekel, M and Hildebrandt, U. 1998.** Granular ferric hydroxide- a new adsorbent for the removal of arsenic from natural water. 1998.

**Euroclean. 2018.** <https://euroclean.sk/slovník-sk/arsen-ve-vode-jeho-odstraneni>. [Online] Euroclean s.r.o., 2018.

**Fan, G, et al. 2014.** Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives. 2014.

**Filella, M, Belzile, N and Chen, Y-W. 2002.** Antimony in the environment: a review focused on natural waters II. Relevant solution chemistry. 2002.

**Fláková, R, et al. 2012.** The behavior of arsenic and antimony at Pezinok mining site, southwestern part of the Slovak Republic. 2012.

—. 2011. The behavior of arsenic and antimony at Pezinok mining site, southwestern part of the Slovak Republic. 2011.

**Fláková, R, et al. 2013.** The Distribution of Antimony and Arsenic in Waters of the DA(0)brava Abandoned Mine Site, Slovak Republic. 2013.

**Gwenzi, W, et al. 2017.** Biochar-based water treatment systems as a potential low-cost and sustainable technology for clean water provision. 2017.

**Han, Y, et al. 2015.** Adsorption kinetics of magnetic biochar derived from peanut hull on removal of Cr (VI) from aqueous solution: Effects of production conditions and particle size. 2015.

**Harvey, O R, et al. 2011.** Metal interactions at the biochar-water interface: energetics and structure-sorption relationships elucidated by flow adsorption microcalorimetry. 2011.

**Hiller, E, et al. 2011.** Arsenic and antimony contamination of waters, stream sediments and soils in the vicinity of abandoned antimony mines in the Western Carpathians, Slovakia. 2011.

**Hrdlička, L, Prousek, J and Hájek, D. 2016.** Odstránenie arzénu z reálných odpadových vôd. 2016.

**Hudcová, B, et al. 2017.** Highly effective Zn(II) and Pb(II) removal from aqueous solutions using Mg-Fe layered double hydroxides: Comprehensive adsorption modeling coupled with solid state analyses. 2017.

**—, 2018.** Sorption mechanisms of arsenate on Mg-Fe layered double hydroxides: A combination of adsorption modeling and solid state analysis. 2018.

**Chandra, V, et al. 2018.** Water-Dispersible Magnetite-Reduced Graphene Oxide Composites for Arsenic Removal. 2018.

**Chen, B, Chen, Z and Lv, S. 2010.** A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate. 2010.

**Chetia, M, et al. 2011.** Arsenic removal from water using calcined Mg–Al layered double hydroxide. 2011.

**Chuang, C L, et al. 2005.** Adsorption of arsenic(V) by activated carbon prepared from oat hulls. 2005.

**Inyang, M, et al. 2011.** Enhanced Lead Sorption by Biochar Derived from Anaerobically Digested Sugarcane Bagasse. 2011.

**Jain, C K and Ali, Y. 2000.** Arsenic: Occurrence, toxicity and speciation techniques. 2000.

**Jakubíková, F and Kovanda, F. 2010.** Možnosti využitia podvojných vrstevnatých hydroxidů v medicálných aplikáciach. 2010.

**Jawad, A, et al. 2017.** Fe-MoS<sub>4</sub>: An Effective and Stable LDH-Based Adsorbent for Selective Removal of Heavy Metals. 2017.

**Jesenák, K. 2011.** Exkurzia po miestach ťažby a spracovania rudných surovín na slovenku. 2011.

- Jin, H, et al. 2014.** Biochar pyrolytically produced from municipal solid wastes for aqueous As(V) removal: Adsorption property and its improvement with KOH activation. 2014.
- Kalderis, D, Diamadopoulou, E and Agrafioti, E. 2014.** Arsenic and chromium removal from water using biochars derived from rice husk, organic solid wastes and sewage sludge. 2014.
- Kameda , T, Nakamura, M and Yoshioka, T. 2012.** Removal of antimonate ions from an aqueous solution by anion exchange with magnesium–aluminum layered double hydroxide and the formation of a brandholzite-like structure. 2012.
- Kloss, S, et al. 2012.** Characterization of Slow Pyrolysis Biochars: Effects of Feedstocks and Pyrolysis Temperature on Biochar Properties. 2012.
- Komárek, M, Vaněk, A and Ettler, V. 2013.** Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides – A review. 2013.
- Koretsky, C. 2000.** The significance of surface complexation reactions in hydrologic systems: a geochemist's perspective. 2000.
- Lalinská-Voleková, B, et al. 2012.** Mineralogy of weathering products of Fe-As-Sb mine wastes and soils at several Sb deposits in Slovakia. 2012.
- Lehmann, J and Joseph, S. 2009.** Biochar for Environmental Management. 2009.
- Li, J, et al. 2015.** Effective Sb(V) immobilization from water by zero-valent iron with weak magnetic field. 2015.
- Li, J, et al. 2007.** Extraction of aluminum and iron from boiler slag by sulfuric acid. 2007.
- Li, S S, et al. 2017.** Competitive adsorption behavior toward metal ions on nano-Fe/Mg/Ni ternary layered double hydroxide proved by XPS: Evidence of selective and sensitive detection of Pb(II). 2017, 1-10.
- Li, Y, et al. 2009.** Arsenic removal from aqueous solution using ferrous based red mud sludge. 2009.

- Lu, H, et al. 2011.** Relative distribution of Pb<sup>2+</sup> sorption mechanisms by sludge-derived biochar. 2011.
- Mandal, B K and Suzuki, K T. 2002.** Arsenic round the world: a review. 2002.
- Mašek, O, et al. 2013.** Microwave and slow pyrolysis biochar—Comparison of physical and functional properties. 2013.
- Meng, Z, et al. 2016.** Simultaneous arsenate and alkali removal from alkaline wastewater by in-situ formation of ZnAl layered double hydroxide. 2016.
- Mishra, A K and Ramaprabhu, S. 2011.** Functionalized graphene sheets for arsenic removal and desalination of sea water. 2011.
- Mohan, D and Pittman Jr., Ch U. 2007.** Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. 2007.
- Mohan, D, et al. 2015.** Cadmium and lead remediation using magnetic oak wood and oak barkfast pyrolysis bio-chars. 2015.
- Mohan, D, et al.** Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – A critical review.
- Mostafa, M S, et al. 2016.** Water decontamination via the removal of Pb (II) using a new generation of highly energetic surface nano-material: Co+2Mo+6 LDH. 2016, 261-272.
- MŽP. 2013.** Metodické pokyny MŽP Indikátory znečištění. [Online] 2013.
- . 2017.** Surovinové zdroje České republiky- Nerostné suroviny. 2017.
- MŽPSR and ŠGÚDŠ. 2013.** Vplyv ťažby nerastov na životné prostredie, Správa za rok 2012. 2013.
- Nikolaidis, N P, Dobbs, G M and Lackovic, J A. 2003.** Arsenic removal by zero-valent iron: field, laboratory and modeling studies. 2003.
- Nriagu, J O, et al. 2007.** Arsenic in soil and groundwater: an overview. 2007.
- Ochieng, G M, Seanego, E S and Nkwonta, O I. 2010.** Impacts of mining on water resources in South Africa: A Review. 2010.

**Ok, Y S, et al. 2019.** *BIOCHAR FROM BIOMASS AND WASTE*. s.l. : Elsevier, 2019. Vol. 7. Biochar and Its Composites for Metal(loid) Removal From Aqueous Solutions. kapitola 7 strana 117.

**Pomykačová, I, et al. 2010.** Problematika arsenu v pitné vodě v České republice. 2010.

**Puppa, L D, et al. 2013.** Adsorption of copper, cadmium, lead and zinc onto a synthetic manganese oxide. 2013.

**Qi, P and Pichler, T. 2017.** Competitive adsorption of As(III), As(V), Sb(III) and Sb(V) onto ferrihydrite in multi-component systems: Implications for mobility and distribution. 2017.

**Rakshit, S, et al. 2011.** Antimony sorption at gibbsite–water interface. 2011.

**Ranjan, D, Talat, M and Hasan, S H. 2008.** Biosorption of arsenic from aqueous solution using agricultural residue ‘rice polish’. 2008.

**Razo, I, et al. 2003.** Arsenic and heavy metal pollution of soil, water and sediments in a semi-arid climate mining area in Mexico. 2003.

**Registrpovinnosti. 2018.** [Online] Registr práv a povinností, 2018. <http://www.registrpovinnosti.com/df23h54/voda/registrlegislative/Antimon.pdf>.

**Regmi, P, et al. 2012.** Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process. 2012.

**Sajjadi, B, Chen, W Y and Egiebor, N O. 2018.** A comprehensive review on physical activation of biochar for energy and environmental applications. 2018.

**Samsuri, A W, Sadegh-Zadeh, F and Seh-Bardan, B J. 2013.** Adsorption of As(III) and As(V) by Fe coated biochars and biochars produced from empty fruit bunch and rice husk. 2013.

**Seida, Y and Nakano, Y. 2001.** Removal of Phosphate in Dissolution-Coagulation Process of Layered Double Hydroxide. 2001.

- Sekula, P, et al. 2018.** Removal of antimony and arsenic from circum-neutral mine drainage in Poproč, Slovakia: a field treatment system using low-cost iron-based material. 2018.
- Shackley, S, et al. 2012.** Sustainable gasification–biochar systems? A case-study of rice-husk gasification in Cambodia, Part II: Field trial results, carbon abatement, economic assessment and conclusions. 2012.
- Shafique, U, et al. 2011.** Removal of arsenic from water using pine leaves. 2011.
- Singh, R, et al. 2014.** Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review. 2014.
- Sipickczki, M. 2013.** Functional materials-syntheses, characterisation and catalytic applications. 2013.
- Smedley, P L and Kinniburgh, D G. 2002.** A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. 2002.
- Steward, C E, et al. 2012.** Co-generated fast pyrolysis biochar mitigates greenhouse gas emissions and increases carbon sequestration in temperate soils. 2012.
- Sundar, S and Chakravarty, J. 2010.** Antimony Toxicity. 2010.
- Synáčková, M. 1996.** *Čistota vod.* 1996.
- Tan, X, et al. 2015.** Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. 2015.
- Tao, X, et al. 2017.** Controllable synthesis of starch-modified ZnMgAl-LDHs for adsorption property improvement. 2017.
- Tian, N, et al. 2016.** Superior capability of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for selenite removal from contaminated groundwater during its reconstruction of layered double hydroxides. 2016.
- Trakal, L, et al. 2018.** AMOchar: Amorphous manganese oxide coating of biochar improves its efficiency at removing metal(loid)s from aqueous solutions. 2018.



**Trakal, L, et al. 2011.** Biochar application to metal-contaminated soil: Evaluating of Cu, Cd, Pb and Zn sorption behavior using single- and multi-element sorption experiment. 2011.

**Trakal, L, et al. 2013.** Copper removal from aqueous solution using biochar: Effect of chemical activation. 2013.

**Trakal, L, et al. 2015.** Geochemical and spectroscopic investigations of Cd and Pb sorption mechanisms on contrasting biochars: Engineering implications. 2015.

**Trakal, L, et al. 2016.** Removing of metal(loid)s from aqueous solution using biochar and its modifications . 2016.

**UČV. 2018.** <https://www.ucv.cz/2016/02/15/arsen-ve-vode-jeho-ucinky-a-odstraneni>. [Online] Univerzální čistá voda a.s., 2018.

**Ungureanu, G, et al. 2015.** Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption. 2015.

**Van Vinh, N, et al. 2014.** Arsenic(III) removal from aqueous solution by raw and zinc-loaded pine cone biochar: equilibrium, kinetics, and thermodynamics studies. 2014.

**Veselská, V and GEOtest, a.s. 2018.** Odborná zpráva o postupu prací a dosažených výsledků za rok 2018. 2018.

**Veselská, V, et al. 2019.** Metodika postupu pro přípravu podvojných vrstevnatých hydroxidů z odpadních materiálů a jejich využití v modifikaci biocharu pro účely odstraňování kovů a metaloidů z důlních vod. 2019.

**Veselská, V, et al. 2019.** Metodika postupu pro přípravu podvojných vrstevnatých hydroxidů z odpadních materiálů a jejich využití v modifikaci biocharu pro účely odstraňování kovů a metaloidů z důlních vod: certifikovaná metodika. *Certifikovaná metodika*. s.l., Praha : Česká zemědělská univerzita v Praze, GEOtest Brno, a.s., 1. leden 2019.

**Vidali, M. 2009.** Bioremediation. An overview. 2009.

- Wang, S, et al. 2016.** Adsorptive removal of arsenate from aqueous solutions by biochar supported zero-valent iron nanocomposite: Batch and continuous flow test. 2016.
- Wang, S, et al. 2015.** Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and natural hematite. 2015.
- Wang, S, et al. 2016.** Sorption of arsenic onto Ni/Fe layered double hydroxide (LDH)-biochar composites. 2016.
- Wang, T, et al. 2018.** Biochar/MnAl-LDH composites for Cu (II) removal from aqueous solution. 2018.
- Wei, X, Viadero Jr., R. C. and Buzby, K M. 2005.** Recovery of Iron and Aluminum from Acid Mine Drainage by Selective Precipitation. 2005.
- Wen, T, et al. 2013.** One-Pot Synthesis of Water-Swellable Mg–Al Layered Double Hydroxides and Graphene Oxide Nanocomposites for Efficient Removal of As(V) from Aqueous Solutions. 2013.
- Xu, X, et al. 2012.** Removal of Cu, Zn, and Cd from aqueous solutions by the dairy manure-derived biochar. 2012.
- Youwen, Y, Vance, G F and Zhao, H. 2000.** Selenium adsorption on Mg–Al and Zn–Al layered double hydroxides. 2000.
- Zámotný, P and Kurc, L. 2011.** Vliv podmínek a složení suroviny na pyrolýzu dřevní hmoty. 2011.
- Zhang, W, Qiu, R and Tsang, D. 2015.** Sludge-Derived Biochar for Arsenic(III) Immobilization: Effects of Solution Chemistry on Sorption Behavior. 2015.
- Zhao , Y, et al. 2002.** Preparation of Layered Double-Hydroxide Nanomaterials with a Uniform Crystallite Size Using a New Method Involving Separate Nucleation and Aging Steps. 2002.
- Zhao, D, et al. 2011.** The adsorption of Pb(II) on Mg<sub>2</sub>Al layered double hydroxide. 2011.

**Zhu, J, et al. 2011.** Removal of antimony from antimony mine flotation wastewater by Removal of antimony from antimony mine flotation wastewater by. 2011.

**Zubair, M, et al. 2017.** Recent progress in layered double hydroxides (LDH)-containing hybrids as adsorbents for water remediation. 2017.