

Česká zemědělská univerzita v Praze
Fakulta životního prostředí

**Katedra vodního hospodářství a environmentálního
modelování**



Vanad a nikl jako zátěž životního prostředí

Bakalářská práce

Vedoucí práce: Ing. Petra Sychová, Ph.D.
Bakalant: Kateřina Kosová

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Kateřina Kosová

Územní technická a správní služba

Název práce

Vanad a nikl jako zátěž životního prostředí

Název anglicky

Vanadium, nickel and their environmental impacts

Cíle práce

Předkládaná bakalářská práce si klade za cíl vytvoření literární rešerše shrnující poznatky týkající se vlastností niklu a vanadu a jejich vlivu na životní prostředí. Důraz je kladen na posouzení jednotlivých sloučenin těchto kovů z pohledu možné kontaminace životního prostředí při zpracování ropy a uhlí a z pohledu důsledků jejich využívání.

Metodika

Bakalářská práce bude zpracována formou literární rešerše dle „Metodických pokynů pro zpracování bakalářské práce FŽP ČZU v Praze“. Vycházet bude z odborné literatury tuzemské, zahraniční a z ověřených internetových zdrojů. Kromě obecného zhodnocení nebezpečných vlivů na životní prostředí se bude zabývat i porovnáním obou prvků z hlediska jejich nebezpečnosti pro lidské zdraví, vzniku sloučenin a jejich transportu v životním prostředí.

Doporučený rozsah práce

40 stran textu

Klíčová slova

Vanad, nikl, kontaminace životního prostředí, fosilní paliva, polutanty

Doporučené zdroje informací

EARNSHAW, A. – GREENWOOD, N N. – JURSIK, F. *Chemie prvků. Svazek 2*. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-85427-38-9.

LINHART, I. – HORÁK, J. – PALEČEK, J. *Toxikologie a bezpečnost práce v chemii*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1996. ISBN 80-7080-266-9.

PAŠEK J. Uhlíkaté suroviny. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1996. ISBN 80-7080-249-9

PENDIAS, H. – KABATA-PENDIAS, A. *Trace elements in soils and plants*. Boca Raton: CRC, 2001. ISBN 0-8493-1575-1.

Předběžný termín obhajoby

2015/16 LS – FŽP

Vedoucí práce

Ing. Petra Sychová, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra vodního hospodářství a environmentálního modelování

Elektronicky schváleno dne 24. 3. 2016

prof. Ing. Pavel Pech, CSc.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 24. 3. 2016

prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.

Děkan

V Praze dne 03. 04. 2016

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci "Vanad a nikl jako zátěž životního prostředí" jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autorka uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušila autorská práva třetích osob.

V Praze dne 9. dubna 2016

.....

Poděkování

Ráda bych touto cestou poděkovala Ing. Petře Sychové, Ph.D. za odborné vedení práce a své rodině za nekonečnou trpělivost.

V Praze dne 9. dubna 2016

.....

Vanad a nikl jako zátěž životního prostředí

--

Vanadium, nickel and their environmental impacts

Souhrn

Nikl a vanad jsou dva environmentálně nebezpečné kovy. Tyto kovy díky svým chemickým vlastnostem mohou snadno vytvářet komplexní sloučeniny s organickými látkami obsaženými v ropě a uhlí. Takto vázané kovy pak vstupují do procesu zpracování fosilních paliv. Cílem předkládané práce je literární rešerše, která mapuje vlastnosti těchto dvou kovů, jejich přeměnu při využití fosilních paliv a následný transport do životního prostředí.

Sloučeniny vanadu a niklu obsažené v ropě a uhlí jsou komplexní sloučeniny, kde organickou částí molekuly jsou porfíny, které byly součástí chlorofylu. V porfínových cyklech pak byl hořčík nahrazen buď niklem, nebo vanadem. Zjištění přítomnosti těchto sloučenin v ropě podpořilo tvrzení, že ropa je biogenního původu.

Takovéto sloučeniny obsažené v ropě se při jejím zpracování již dále nepřeměňují a díky velmi vysokému bodu varu končí v silničních asfaltech. Ze silničních asfaltů se takto vázané kovy nevolňují a nepředstavují pro životní prostředí riziko.

V případě energetického využití uhlí jsou však tyto organické látky převedeny na oxidy, které se z popílku a škváry snadno vyluhovávají do podzemních vod, čímž dále kontaminují zdroje pitné vody.

Klíčová slova: nikl, vanad, životní prostředí, fosilní paliva, toxicita

Summary

Nickel and vanadium are two environmentally hazardous metals. These metals due to their chemical properties can easily create complex compounds with organic substances contained in crude oil and coal. Thus bound metals then enter the processing of fossil fuels. The aim of this study is a literature review mapping of the properties of these two metals, their transformation in processing of fossil fuels and their transport into the environment.

Compounds of nickel and vanadium contained in the crude oil and coal are complex compounds wherein the organic part of the molecule is porphine, which were part of the chlorophyll. In porphine system was magnesium replaced by nickel or vanadium. Detect the presence of these compounds in the oil, supported the claim that oil is a biogen origin.

Such compounds contained in the crude oil during processing are no converted, and thanks to a very high boiling point these compounds remain in road asphalt. The metals bounded in bitumen are not released in the environment.

In the case of energy use of coal, these organic compounds are converted to oxides. These oxides can be easily extracted form ash into the groundwater, thereby further contaminate drinking water supplies.

Keywords: nickel, vanadium, environment, fossil fuels, toxicity

Obsah

_Toc447985034

1.	Úvod.....	1
2.	Cíle práce	2
3.	Literární část.....	2
3.1.	Nikl.....	2
3.1.1.	Historie využití a zpracování niklu	2
3.1.2.	Základní fyzikálně-chemické vlastnosti niklu	3
3.1.3.	Výskyt a rozšíření niklu na Zemi	3
3.1.4.	Výroba niklu	4
3.1.5.	Použití niklu	5
3.1.6.	Sloučeniny niklu	6
3.1.6.1.	Anorganické sloučeniny niklu	7
3.1.6.2.	Komplexní sloučeniny niklu	8
3.1.6.3.	Organické sloučeniny niklu	9
3.1.7.	Toxicita niklu a jeho sloučenin	11
3.1.7.1.	Zdroje expozice niklem.....	11
3.1.8.	Environmentální nebezpečnost niklu a jeho sloučenin	12
3.2.	Vanad	14
3.2.1.	Historie využití a zpracování vanadu	14
3.2.2.	Základní fyzikálně-chemické vlastnosti vanadu	14
3.2.3.	Výskyt a rozšíření vanadu na Zemi.....	15
3.2.4.	Výroba vanadu	15
3.2.5.	Použití vanadu.....	16
3.2.6.	Sloučeniny vanadu	17
3.2.6.1.	Anorganické sloučeniny vanadu	17
3.2.6.2.	Komplexní sloučeniny vanadu	20
3.2.6.3.	Organické sloučeniny vanadu	21
3.2.7.	Toxicita vanadu a jeho sloučenin.....	23
3.2.7.1.	Zdroje expozice vanadem	25
3.2.8.	Environmentální nebezpečnost vanadu a jeho sloučenin.....	25
3.3.	Nikl a vanad obsažený v ropě a uhlí	26
3.4.	Zpracování ropy - přechod niklu a vanadu do produktů a odpadů	29
3.5.	Zpracování uhlí - přechod niklu a vanadu do produktů a odpadů.....	31
3.6.	Uvolňování niklu a vanadu z asfaltu do životního prostředí.....	32
3.7.	Uvolňování niklu a vanadu z popílku do životního prostředí.....	32
4.	Závěr	34
5.	Použitá literatura	35
6.	Seznam obrázků a tabulek.....	40

1. Úvod

Neustále rozvíjející se průmyslovou činností dochází k postupnému znečišťování životního prostředí. Znečišťující látky produkované průmyslem představují pro naše životní prostředí značnou zátěž. Jelikož značná část průmyslových polutantů je pro ekosystém těžko a pomalu odbouratelná, je našim společným cílem minimalizovat kontaminaci životního prostředí. K efektivní a účelné minimalizaci znečištění je nejprve nutné zjistit zdroj takového znečištění a popsat a monitorovat cesty a procesy, kterými dochází k zanášení nebezpečných látek do životního prostředí.

Velkým rizikem v současné době je vypouštění nebezpečných látek, které jsou ve velmi malé koncentraci přítomny ve fosilních palivech. Obsah takovýchto látek je v původním materiálu značně nízký a nepředstavuje pro životní prostředí vážnější riziko. Vlivem zpracování fosilních paliv a jejich čištění však dochází k postupnému zakoncentrování nebezpečných polutantů. Při tomto způsobu zpracování rovněž může docházet k přeměně málo nebezpečných prekursorů polutantů na více nebezpečnou formu sloučeniny (obvykle se zvyšuje rozpustnost této látky ve vodě). Takto zakoncentrované a průmyslově přeměněné nebezpečné látky pak mohou mít vážný vliv na náš ekosystém.

Některé kovy, které se mohou ve větší než obvyklé míře dostávat do životního prostředí, představují pro naši společnost závažný problém. Takovéto sloučeniny jsou velmi těžko odbouratelné a zůstávají v zemině značnou dobu. Sloučeniny těchto kovů se pak dostávají do podzemních vod, které slouží jako zdroje pitné vody. Rovněž jsou sloučeniny těchto kovů obsaženy v polétavém prachu, čímž se dostávají přes dýchací orgány do těl živočichů.

Díky svým vlastnostem dokáží některé kovy velmi snadno vytvářet organokovové sloučeniny, čímž se stávají dobře rozpustnými v uhlovodících. Takovéto sloučeniny jsou pak obsaženy v ropě a rovněž malou měrou i v uhlí. Zpracování těchto dvou základních surovin na paliva a jejich spálením jsou tyto kovy uvolněny do životního prostředí.

Příkladem takovýchto kovů je hlavně nikl a vanad. Nikl je možné zařadit k jedněm z nejnebezpečnějších kovů ohrožujícím životní prostředí. Vanad má značně nižší toxicitu nežli nikl, ale vzhledem k tomu, že se v životním prostředí vyskytuje velmi málo, může jeho zvyšující se koncentrace vyvolávat v ekosystému nežádoucí jevy.

Tyto dva kovy jsou průmyslovým zpracováním ropy a uhlí zakoncentrovány v některých produktech rafinérského průmyslu a rovněž jsou spalováním převedeny do popílku, který je dále zapracováván do stavebních hmot, nebo deponován na skládce. Hlavní výrobky obsahující sloučeniny těchto kovů jsou silniční asfalty, popílkové tvárnice a sádrokartonové desky. Z těchto produktů a skládkovaného materiálu se kovy mohou dále uvolňovat do ekosystému a zvedat tak koncentrace těchto kovů v životním prostředí.

Z důvodu zmapování této problematiky je zajímavé zjistit koncentrace těchto kovů v uhlovodíkových surovinách, jednotlivých meziproduktech, produktech a odpadech. Ucelený pohled na problematiku pak může pomoci v odhadu rostoucí kontaminace a poskytnout podklady pro posouzení možností uvolňování těchto kovů z výrobků a skládek.

2. Cíle práce

Předkládaná bakalářská práce si klade za cíl vytvoření literární rešerše shrnující poznatky týkající se vlastností niklu a vanadu. Důraz je v rešerši kladen na posouzení jednotlivých sloučenin těchto kovů z pohledu možnosti znečištění životního prostředí při zpracování ropy a uhlí. Dále budou prozkoumány cesty kontaminace životního prostředí sloučeninami vanadu a niklu pocházejících ze spalování a zpracování ropy a uhlí.

3. Literární část

Literární část předkládané bakalářské práce se zabývá shrnutím poznatků o vlastnostech niklu a vanadu. Těžiště informací je pak voleno s ohledem na environmentální charakteristiky těchto kovů a jejich sloučenin.

3.1. Nikl

Nikl je chemický prvek, bílý, feromagnetický kov. Jeho chemická značka je Ni. Vzhledem k jeho fyzikálním vlastnostem je dlouhá léta využíván jako materiál, ať již čistý, nebo ve formě slitin. [1]

3.1.1. Historie využití a zpracování niklu

První použití niklu jako materiálu je možné vysledovat již 3500 let př. n. l. Nalezené předměty byly vyrobeny z meteoritické slitiny niklu a železa.[2] Tento materiál pak byl v těchto místech využíván i v pozdější době (stará Čína 2000 let př. n. l.)[1]. V Evropě se s niklovými rudami setkávali horníci při těžbě měděných rud, za které byly niklové minerály rovněž chybně považovány.[1] Kovový, nepřilíš čistý nikl pak izoloval ze Švédských rud roku 1751 A. F. Cronstedt, ten rovněž ztotožnil nikl s rudami doprovázejícími oxid měďný. Rovněž pojmenoval prvek niklem – název odvozený od dřívějšího pojmenování jeho rudy. V čistší formě pak byl získán až v roce 1804 J. B. Richterem, který rovněž prozkoumal jeho fyzikální vlastnosti.[1]

3.1.2. Základní fyzikálně-chemické vlastnosti niklu

Nikl je typický kovový feromagnetický prvek. Patří mezi přechodové kovy. Ve sloučeninách se vyskytuje především v mocenství Ni^{+2} , v menší míře také Ni^{+1} , Ni^{-1} , Ni^{+3} a rovněž Ni^{+4} . Ve zředěných kyselinách se rozpouští, ale hůře než železo. V koncentrovaných kyselinách se rozpouští obtížně a v případě oxidujících kyselin se pasivuje.[2] Nepůsobí na něj suché halogenovodíky, za normální teploty je vůči působení kyslíku a vzdušné vlhkosti poměrně stálý. V práškové formě je pyroforický.[3]

Základní charakteristiky jsou uvedeny v tabulce č.1.

Tabulka č. 1 Chemické a fyzikální vlastnosti niklu [3]

<i>Relativní atomová hmotnost</i>	58,6934
<i>Elektronová konfigurace</i>	$[Ar] 3d^8 4s^2$
<i>Krystalová struktura</i>	<i>Krychlová, plošně centrovaná</i>
<i>Hustota</i>	8,908 kg/dm ³
<i>Tvrdość</i>	4,0 Mohsovy stupnice
<i>Magnetické chování</i>	<i>Feromagnetický</i>
<i>Teplota tání</i>	1455°C
<i>Teplota varu</i>	2913°C

3.1.3. Výskyt a rozšíření niklu na Zemi

Nikl je sedmým nejrozšířenějším přechodným kovem a dvacátým druhým prvkem co do obsahu v zemské kůře (99 ppm). V přírodě se vyskytuje jak ryzí, tak ve formě rud, z nichž největší význam mají laterity a sulfidy. Ostatní rudy mají dnes již podružný význam.[1]

Nejdůležitější naleziště samotného niklu je u Sudbury v Kanadě, které bylo objeveno v roce 1883. Naleziště sestává ze sulfidických výhozů rozložených okolo ohromné prohlubně pravděpodobně meteorického původu.[1]

Vzhledem k těmto poznatkům a ke skutečnosti, že některé typy meteoritů jsou tvořeny slitinou železa a niklu předpokládají geologové, že velká část niklu přítomného na Zemi je soustředěna v oblasti zemského jádra.[3]

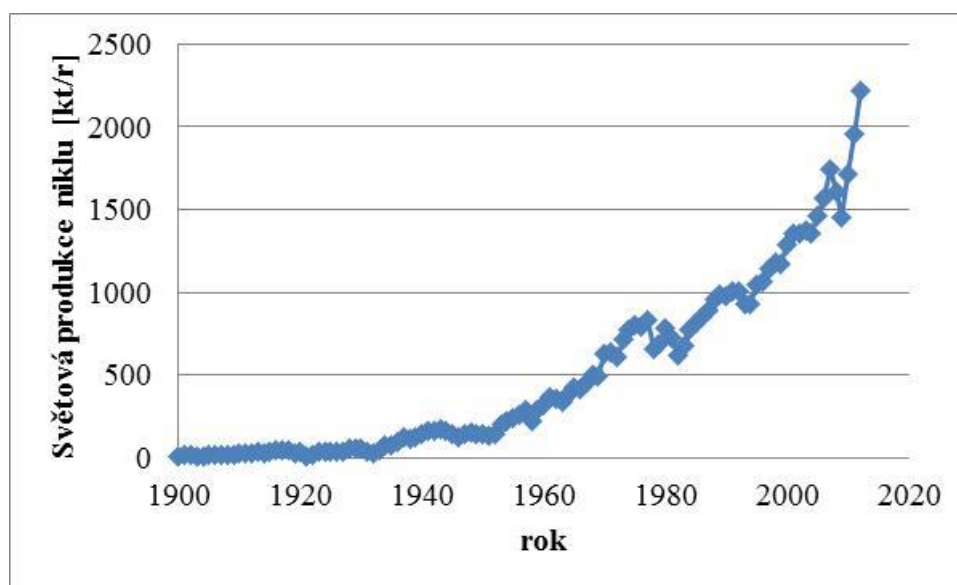
3.1.4. Výroba niklu

Více než čtvrtina světové produkce niklu pochází ze Sudbury, kde se při výrobě postupuje tak, že se ke koncentrátu Ni/Cu přidává křemen a takto upravený koncentrát se praží a taví. Během těchto operací se převede sulfid na oxid, ten dále na křemičitan, který se nakonec odstraní v podobě strusky, čímž se dosáhne potřebného snížení železa v koncentrátu. Vzniklý lech sulfidů niklu a mědi se nechá několik dní chladnout. Sulfidy niklu, mědi a slitina Ni/Cu vytvoří oddělené fáze. Ty se od sebe dají mechanicky oddělit.[1] Získaný sulfid niklu se pražením převede na oxid, který se buď přímo použije pro výrobu ocelí, nebo se redukuje na kov, který se následně rafinuje.[1]

Rafinaci je možno provádět buď elektrolyticky nebo Mondovým procesem. Při elektrolytické rafinaci se nejdříve oxid redukuje uhlíkem a z takto získaného znečištěného kovu se zhotoví anoda. Jako elektrolyt slouží vodný roztok NiSO_4 nebo NiCl_2 , katodu tvoří desky z čistého niklu. Během elektrolýzy se nikl obsažený v anodě rozpouští a vylučuje se na katodě. Získá se kov o čistotě 99,9 %.[1]

Mondův proces byl vyvinut v roce 1889 a poprvé byl použit v Clydachu ve Skotsku. Jeho podstatou je vytvoření těkavého komplexu $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$. Takto vzniklý karbonyl niklu se potom rozloží vedením přes tablety z čistého niklu při teplotě 230°C a vzniklý CO se vede zpět do procesu.[1] Nikl získaný Mondovým procesem má čistotu 99,95 %.[1]

Produkce niklu neustále roste. Růst výroby niklu je uveden v grafu na obrázku č. 1.



Obrázek č. 1 Růst světové produkce niklu[5]

3.1.5. Použití niklu

Nikl má řadu technického využití. Většinou je využívána jeho nízká reaktivita a odolnost vůči běžným chemikáliím a vlivům okolního prostředí. Mezi hlavní obory využití niklu jsou antikorozi ochrana, v metalurgickém průmyslu pro výrobu slitin, pro výrobu galvanických článků a katalyzátorů (v metalurgickém průmyslu přibližně 80% z jeho celkové produkce).

Na výrobu slitin s železem a nerez ocelí je průměrně spotřebováno 46 % jeho produkce. Takovéto materiály mají široké použití, především pro výrobu chemicky odolné oceli, nebo jako surovina pro výrobu konstrukčních dílů v průmyslu, či surovina pro výrobu předmětů běžného použití. Dále jsou tyto oceli a slitiny používány díky feromagnetitě niklu pro výrobu magnetů. Vzhledem k minimální roztažnosti některých slitin niklu a jejich vhodnému elektrickému odporu jsou tyto materiály využívány k výrobě topných elementů a elektrických výkonových součástí.[4]

Pro výrobu neželezných slitin je pak využíváno 34 % produkce niklu. Tyto slitiny mají využití ve speciálních aplikacích, v chemickém průmyslu, nebo ve výrobě korozně problematických dílů. Velkou výhodou těchto slitin je jejich vysoká teplotní odolnost a proto je možné je používat pro výrobu hnacích kol turbín proudových motorů a dalších tepelně namáhaných dílů různých strojů.[4]

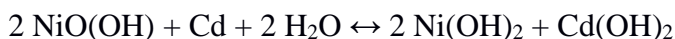
Vzhledem ke značné chemické odolnosti jsou tyto slitiny používány rovněž jako mincovní kovy a kovy pro výroby šperků. Mezi takto používané slitiny patří niklové stříbro (10- 30 % Ni, 55 – 60 % Cu, bal. – Zn), a dále slitiny 80 % Cu a 20% Ni.[1] Jednou z nejpoužívanějších slitin pro výrobu mincí je pak alpaka, která obsahuje 40 - 70 % Cu, 5 -40 % Zn a 10 – 20 % Ni.[3]

Nikl je často využíván k ochraně předmětů z méně ušlechtilých nebo více reaktivních kovů pro dané prostředí. Niklování je jedním z nejstarších způsobů galvanického pokovování a používá se již více než 150 let.[5] Niklování se provádí na železe, oceli, mědi a jejích slitinách, na zinku i na hliníku. Dobře provedené niklové povrchy jsou odolné, dají se dobře leštit a je možné je dále i chromovat. Nevýhodou takto vytvářených povrchů je však fakt, že po delším čase ztrácejí svůj lesk [6]. Poniklované předměty jsou hlavně využívány jako dílenské nástroje a nářadí, např. šroubováky, montážní klíče atd. [3]

Jednou z dosti diskutovaných aplikací niklování je použití při povrchových úpravách mincí. V dnešní době ražené české mince hodnoty 1, 2, a 5 Kč jsou z oceli, jsou však poniklované. Nikl se tak dostává do častého kontaktu s pokožkou.[3] Uvolňování niklu z těchto mincí bylo studováno v souvislosti s uvolňováním niklu z 1 a 2 € mincí, u kterých bylo zjištěno, že emitují zvýšené množství niklu a představují tak jisté riziko pro uživatele. Zkoumáním bylo zjištěno, že důvodem je použití dvou kovů vedle sebe (tzv. dvoubarevné mince), čímž vzniká elektrický článek, který rozpouští niklovou vrstvu.[7]

Jako nevhodné použití niklu je pak zcela jistě pokovování šperků, jako jsou náušnice, řetízky a v neposlední řadě rovněž pearsing. Takto pokovené předměty jsou v intenzivním styku s kůží a velmi často vyvolávají alergii na nikl.[6]

V minulých letech byla značná část niklu používána pro výrobu galvanických článků. Tyto články pracovaly na principu popsaném rovnicí: [3]



Tyto články bylo možné znovu nabíjet a používat opakovaně. Vzhledem k tomu, že takovéto články byly značně toxické a používaly dva environmentálně nebezpečné kovy, bylo od jejich používání ustupováno. Příchodem nových technologií pro výrobu akumulátorů a galvanických článků pracujících na bázi lehkých kovů bylo od další výroby až na výjimky pak zcela upuštěno.[3][4]

Nikl má vynikající katalytické vlastnosti. Jelikož je ze skupiny platinových kovů, má obdobné chemické vlastnosti jako palladium a platina. Nikl a jeho sloučeniny jsou proto hojně používány v průmyslu jako aktivní složka katalyzátorů.[8] Pro takovéto použití hovoří vysoká aktivita (oproti kovům ze stejné skupiny) a rovněž i značně nižší cena. Nevýhodou je pak vyšší afinita vůči sírným sloučeninám.[9] Jako katalyzátor byl nikl používán již od roku 1930.[9] Vzhledem ke své vyšší reaktivitě oproti platině a palladiu je jakožto katalyzátor pro hydrogenační procesy výrazně aktivnější a efektivnější. Z těchto důvodů je pak v katalýze nikl hojně využíván. Katalyzátory na bázi niklu jsou využívány hlavně pro hydrogenace v rafinérském a petrochemickém průmyslu, environmentálních aplikacích (likvidace NO_x a odsíření), k výrobě vodíku pomocí parního reformingu, k aplikacím ve výrobě chemických specialit a farmaceutických přípravků.[9] V státech EU je dnes provozováno více než 50 typů procesů používající niklový katalyzátor. Tyto procesy pak vyrábějí výrobky, jejichž prodejem vzniká ročně obrát přibližně 155 miliard €. [9]

Niklové katalyzátory jsou rovněž hojně používány v potravinářském průmyslu, kde slouží k hydrogenaci olejů na vícenasycené tuky s vyšším bodem tání.[3]

Nevhodnost těchto katalyzátorů již byla řešena (kontaminace produktu nikelnatými sloučeninami), ovšem vzhledem k dosti nízkým provozním nákladům jsou technologie na bázi niklu dále využívány.[10]

3.1.6. Sloučeniny niklu

Nikl tvoří širokou řadu anorganických, komplexních a organických sloučenin, ve kterých se vyskytuje v oxidačních stavech od Ni^{-1} do Ni^{+4} , přičemž v záporných stavech se jedná o organokovové sloučeniny, v kladných stavech je nejstabilnější Ni^{+2} a vyšší stavy se běžně nevyskytují, jelikož se na vzduchu i ve vodě rozkládají.[3]

3.1.6.1. Anorganické sloučeniny niklu

V anorganických sloučeninách se nikl vyskytuje převážně ve formě nikelnatých sloučenin. Tvoří oxidy, halogenidy, chalkogenidy, minerálních kyselin, kyanidy, rhodanidy a další. Nikl tvoří velmi velké množství anorganických sloučenin, z nichž mnoho má technický význam.[1]

Základním oxidem niklu je oxid nikelnatý NiO. Ten je možné připravit zahříváním uhličitanu nikelnatého NiCO₃, hydroxidu nikelnatého Ni(OH)₂ nebo dusičnanu nikelnatého Ni(NO₃)₂. Oxid nikelnatý je zelený a má strukturu chloridu sodného.[1] Díky své nízké reaktivitě není možné NiO připravit spalováním čistého niklu v proudu kyslíku.

Takovýmto postupem vznikají i jiné oxidy niklu, jejichž šedá až černá barva je známkou nestechiometrické povahy.[1] NiO je nerozpustný ve vodě a hydroxidech, ale snadno rozpustný v kyselinách na nikelnaté soli.[3]

Oxid niklitý Ni₂O₃ je šedý až černý prášek, nerozpustný ve vodě, rozpustný v kyselinách. V kyselině chlorovodíkové se rozpouští za vzniku chloru a nikelnaté soli, v kyslíkatých kyselinách se rozpouští za vzniku kyslíku a nikelnaté soli. Oxid niklitý se připravuje opatrnou oxidací uhličitanu nikelnatého nebo dusičnanu nikelnatého za teploty 300 °C.[3]

Hydroxid nikelnatý Ni(OH)₂ je zelená látka, kterou je možné získat ve formě sraženiny z vodných roztoků nikelnatých solí přísadou alkalických hydroxidů. Je stejně jako NiO zásadité povahy a snadno se rozpouští v kyselinách.[1]

Nikl tvoří širokou škálu sloučenin se sírou. Mezi sulfidy patří NiS₂, krystalizující se strukturou pyritu Ni₃S₄, vytvářející spinelové struktury a černý, na nikl deficitní, Ni_{1-x}S, který je možné vysrážet z vodných roztoků nikelnatých solí pomocí sirovodíku.[1] Mezi sulfidy existuje také mnoho kovových fází, jejichž složení se pohybuje mezi NiS a Ni₃S₂. [1]

Jak již bylo zmíněno výše, nikl tvoří také halogenidy. Fluorid nikelnatý (NiF₂) je světle zelená krystalická látka. Na vzduchu je stejně jako většina fluoridů stálý. Fluorid nikelnatý, díky své stálosti, pasivuje povrch kovového niklu před fluorem i kyselinou fluorovodíkovou. Z tohoto důvodu jej nelze získat prostým sloučením prvků. Pro přípravu fluoridu nikelnatého se používá reakce fluoru s chloridem nikelnatým.[11]

Jednou z nejčastěji používaných nikelnatých solí je chlorid nikelnatý (NiCl₂). Vyrábí se loužením nikelnatých rud kyselinou chlorovodíkovou. Bezvodý chlorid nikelnatý je žlutá krystalická látka. Ze svého okolí snadno pohlcuje vodu a vytváří hexahydrát, který je zelený. Chlorid nikelnatý je často používán v průmyslu pro přípravu katalyzátorů a rovněž pokovovacích lázní. [12]

Bromid nikelnatý (NiBr_2) je modrozelená krystalická látka, která může být připravena reakcí oxidu, uhličitanu, nebo hydroxidu s kyselinou bromovodíkovou. Používá se v syntetické chemii jako zdroj bromu.[13]

Jodid nikelnatý (NiI_2) je černá pevná paramagnetická látka, která pohlcuje vodu za tvorby tmavozelených hydrátů. Snadno se rozpouští ve vodě, kdy s vodou vytváří komplexní sloučeniny. Může být připraven reakcí oxidu, uhličitanu, nebo hydroxidu s kyselinou jodovodíkovou.[14]

3.1.6.2. Komplexní sloučeniny niklu

Nikl tvoří komplexní sloučeniny, v nichž je zastoupen v oxidačním stavu 0 až IV.

Komplexní sloučeniny, ve kterých má nikl uvedené oxidační číslo, a které se až doposud podařilo charakterizovat, jsou oktaedrické, diamagnetické s centrálním atomem.[1]

Červený $\text{K}_2[\text{NiF}_6]$ lze připravit jednoduše fluorací směsi chloridu draselného a nikelnatého. Tento komplex vykazuje silné oxidační účinky a v přítomnosti vody se redukuje za současného vývinu kyslíku. Tmavočervené komplexy typu $[\text{Ni}^{\text{IV}}\text{L}](\text{ClO}_4)_2$ (H_2L = šestimocný oxim) jsou-li uchovány ve vakuu, jsou prakticky neomezeně stábe, jakmile přijdou do kontaktu s vzdušnou vlhkostí, okamžitě se rozkládají.[1]

Ve třetím oxidačním stupni nikl vytváří rovněž komplexní sloučeniny. Jsou jimi například $\text{K}_3[\text{NiF}_6]$. Tuto fialovou krystalickou látku je možné připravit fluorací směsi chloridu draselného a nikelnatého za zvýšené teploty a zvýšeného tlaku. V této sloučenině má aniont $[\text{NiF}_6]^{3-}$ tvar protaženého tetraedru. (vlivem Jahn Tellerova efektu). Tato sloučenina je na vzduchu nestálá a reaguje s vzdušnou vlhkostí za vývinu kyslíku.[1]

Další komplexní sloučeninou s centrálním atomem niklu ve třetím oxidačním stupni je $[\text{NiBr}_3(\text{PEt}_3)_2]$ s trigonálně bipyramidální geometrií.[1]

Skutečnost, že se u niklu nesetkáváme s žádným vyšším oxidačním stavem, jež by byl srovnatelně stálý s Ni^{II} , naznačuje, že tyto sloučeniny jsou až na výjimky vůči oxidaci odolné. Ni^{II} tvoří soli prakticky se všemi anionty a ve vodném roztoku, pokud není přítomen žádný ligand se silnými koordinačními vlastnostmi, existuje v podobě zeleně zbarveného kationtu $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Ni^{II} dosahuje v komplexních sloučeninách obvykle nejvyššího koordinačního čísla 6 a případy, kdy toto číslo překračuje, jsou vzácné.[1]

Základní uspořádání nikelnatých komplexů jsou oktaedrická (6) a čtvercová (4). Méně časté konformace jsou trigonálně bipyramidální (5), čtvercově pyramidální (5) a tetraedrická (4). Pokud má nikl možnost vybrat si mezi tetraedrem a čtvercem, uplatňuje díky stabilizační energii ligandového pole v nízkospinových komplexech čtvercové ligandové pole. Ve vysokospinových komplexech záleží na druhu ligandu, v případě ligandu s velkými molekulami nebo atomy vznikají čtvercové ligandové pole a v případě ligandů s malými atomy nebo molekulami vzniká tetraedrické ligandové uspořádání.

V případě velkého nadbytku komplexních částic v roztoku je nikl schopen uplatnit koordinační číslo 5 a to také v závislosti na velikosti ligandu. Rozměrné ligandy se váží v podobě čtvercové pyramidy a malé v podobě trigonální bipyramidy.[3]

Nikl vytváří přednostně komplexní sloučeniny s dusíkatými ligandy, např. NH_3 , ethylendiamin, bipyridyl, fenanthrolin, NCS^- a NO_2 . Amoniakáty mají při plném nahrazení molekul vody v nikelnaté soli na hexaamminnikelnatý kation $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ obvykle fialovou barvu. Pokud nejsou nahrazeny všechny molekuly vody, má látka obvykle modrou až tmavě modrou barvu.

Amoniakáty se připravují převáděním amoniaku přes bezvodé nikelnaté soli nebo se k hydratovaným solím přidává roztok amoniaku. Roztok amoniakátů je modrý, protože ve vodě dochází k částečné výměně molekul amoniaku za molekuly vody.[3]

Čtvercové konformace tvoří komplexy $[\text{NiX}_4]^{2-}$, tetrakyanonikelnatany jsou zlatožluté, tetrahydroxonikelnatany světle zelené (oktaedrické $[\text{Ni}(\text{SCN})_6]^{4-}$ jsou však modré), tetrachloro-, tetrabromo- a tetrajodonikelnatany jsou modré.[3]

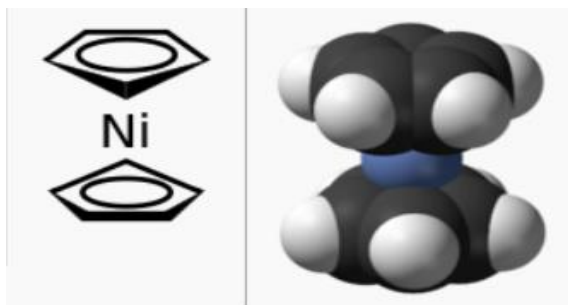
Mezi komplexní sloučeniny, kde je nikl obsažen v oxidačním stavu 0, patří tetrakarbonyl niklu $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$. Tato sloučenina, která byla připravena již v roce 1888 (Monde), má značný technický význam, jelikož na tvorbě a rozkladu této látky jsou založeny rafinační postupy pro výrobu čistého niklu. Tato nažloutlá kapalina je značně těkavá (bod varu $42,2^\circ\text{C}$) a vysoce toxická. Vyrábí se prováděním oxidu uhelnatého přes materiál obsahující kovový nikl. Teplota reakce je obvykle v rozmezí od 50 do 130°C . [3]

3.1.6.3. Organické sloučeniny niklu

Nikl vytváří řady organických sloučenin, mezi hlavní skupiny patří nikelnaté komplexy, nikelnaté soli organických kyselin a metaloceny.

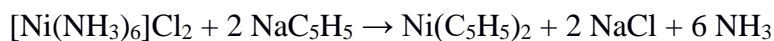
Nikelnaté soli organických kyselin jsou díky povaze niklu relativně hojné. Nikl ochotně tvoří sloučeniny s jednosytnými i vícesytnými organickými kyselinami. Příprava takovýchto látek je většinou založena na rozpouštění uhličitanu nikelnatého v organické kyselině nebo jejím roztoku.[15] Mezi hlavní zástupce patří mravenčan nikelnatý, octan nikelnatý a šťavelan nikelnatý.[15]

Metaloceny jsou organické sloučeniny, jež obsahují ve své molekule atom niklu ve formálním oxidačním stupni 2^+ . Organickou část molekuly reprezentují dvě a více molekul cyklopentadienu. Metalocen s niklem ve svém středu je nazýván nickelocen.[16] Nickelocen je světlezelená pevná paramagnetická látka. Vzorec a její struktura jsou uvedeny na obrázku č. 2.



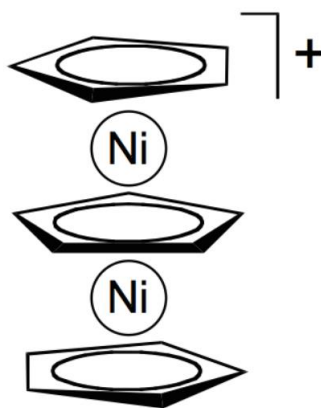
Obrázek č. 2 Struktura nickelocenu [16]

Tato sloučenina může být připravena následující reakcí:



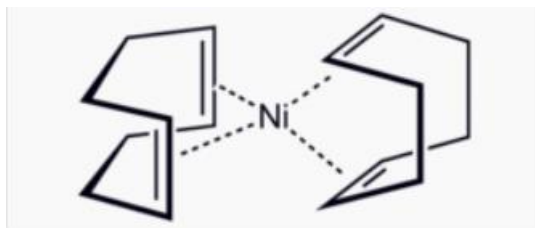
Nikl v této své formaci používá pro vazbu všech svých 20 valenčních elektronů.[16] Tato látka, podobně jako další organokovové látky, je na vzduchu méně stálá a snadno podléhá oxidaci vzdušným kyslíkem.[16]

Nikl může vytvářet další podobné sloučeniny. Jedna molekula cyklopentadienu může být navázána na další atom niklu a vznikne pak struktura uvedená na obrázku č. 3.



Obrázek č. 3 Struktura "Nickel double-decker sandwich complex" [17]

Podobné sloučeniny rovněž může nikl vytvářet s dalšími nenasycenými cyklickými uhlovodíky a aromáty.[17] Jako další případ takovéto sloučeniny může být Bis(cyclooctadiene)nickel(0). Struktura této sloučeniny je uvedena na obrázku č. 4.



Obrázek č. 4 Struktura " Bis(cyclooctadiene)nickel(0)" [18]

Bis(cyclooctadiene)nickel(0) je žlutá pevná látka, která je na vzduchu snadno oxidována.[18]

Všechny metallocenové sloučeniny niklu jsou toxické a jejich toxicita odpovídá nikelnatým sloučeninám.[16]

3.1.7. Toxicita niklu a jeho sloučenin

Nikl je zastoupen v organismu ve stopových množstvích. Doposud však není známa jeho biologická funkce. Z toxikologického hlediska je zařazen mezi významné jedy.[19] Prach sulfidu nikelnatého a oxidu nikelnatého jsou stejně jako ostatní nikelnaté sloučeniny řazeny mezi látky podezřelé z karcinogenity.[4] Při velkých anebo pravidelně zvýšených dávkách niklu a jeho sloučenin se silně zvyšuje riziko vzniku rakoviny a nikl je dnes řazen i mezi teratogeny, tedy látky mimo jiné schopné negativním způsobem ovlivnit vývoj lidského plodu.[3]

Při kontaktu kůže způsobuje nikl a jeho sloučeniny vznik vyrážek - takzvaný niklový svrab.[19] V běžném životě se však poměrně často setkáváme s kožní alergií na nikl. Projevuje se u 6 – 10 % obyvatelstva a doprovází ji nejprve zarudnutí kůže a později až vznik kožních ekzémů při trvalém styku s předměty z niklu. Alergická reakce rovněž výjimečně může vyústit v otoky hlavy a astmatické záchvaty.[4]

Akutní otrava nikelnatými sloučeninami má za následek poškození zažívacího traktu, cév, ledvin, srdce a CNS. Mezi chronické otravy lze zařadit onemocnění pokožky, alergie, rakovinu plic, nosní přepážky a vzácněji i hltanu.[19]

3.1.7.1. Zdroje expozice niklem

Do lidského těla se nikl může z okolního prostředí dostávat třemi způsoby. Jednak ze vzduchu, nebo ústy s pitnou vodou nebo potravinami.

Průměrný člověk za den vydýchá 20 m³ vzduchu, čímž dostane do těla průměrně 0,1 až 0,8 µg/den, pokud se jeho koncentrace v okolním vzduchu pohybuje v rozmezí 5 – 40 ng/m³. [20]

Nikl je obsažen ve vzduchu v různých velkých prachových částicích. Dle provedené studie WHO [20] bylo zjištěno, že přibližně 50 % celkové dávky niklu v dýchacím traktu pochází z částic o přibližné velikosti větší než 2 µm. Přibližně 40 % z celkové dávky niklu odpovídá zdroji prachových částic o velikosti v rozmezí 2µm až 0,5 µm. Zbývajících 10 % z celkové dávky niklu pak pochází z částic menších.

Přibližně 50 % vdechnutého niklu bylo zachyceno v horní části dýchacích cest, zbylá polovina pak v plicích. [20]

Koncentrace niklu v pitné vodě se v Evropě pohybuje v rozmezí od 2-13 µg/l. Průměrná hodnota je pak 9 µg/l a nejvyšší naměřená hodnota byla zaznamenána v Německu a to 34 µg/l. V oblastech, kde je prováděna těžba niklu byly nalezeny v pitné vodě hodnoty až 200 µg/l.[20]

V USA je průměrná hodnota koncentrace niklu v pitné vodě 4,8 µg/l. Průměrný příjem člověka pak je 2 litry pitné vody denně, což odpovídá příjmu 10 -20 µg/den.[20]

Ve většině potravin je obsah niklu pod hodnotou 0,5 mg/kg, avšak některé potraviny, jako je kakao a ořechy mohou obsahovat 3 až 10 mg/kg.[20]

Výzkumné studie zabývající se příjmem niklu pak uvádějí denní přijatou dávku z potravin v rozmezí 200 až 300 µg/den, kde přibližně 15 % niklu obsaženého v potravě přejde z trávicího traktu do organismu.

Jednotlivé příjmy niklu do organismu z okolí jsou uvedeny v tabulce číslo 2. Nejvýznamnějším zdrojem niklu jsou potraviny, významný podíl niklu se dostává do organismu kuřáků, což je velmi zřejmé v tabulce č. 2

Tabulka č. 2 Denní příjem niklu z různých zdrojů [20]

<i>Zdroj / cesta příjmu</i>	<i>Denní příjem niklu [µg]</i>	<i>Absorbováno do těla [µg]</i>
<i>Potraviny</i>	< 300	45 (<15%)
<i>Pitná voda</i>	< 20	3 (<15%)
<i>Okolní vzduch (obyvatel města)</i>	< 0,8	0,4 (50%)
<i>Okolní vzduch (kuřák)</i>	< 23	12 (50%)

3.1.8. Environmentální nebezpečnost niklu a jeho sloučenin

Environmentální nebezpečí niklu spočívá v jeho toxicitě pro člověka, živočichy, (obzvláště vodní) a některé rostliny. Velkým nebezpečím niklu je jeho značná stabilita. Nikelnaté sloučeniny nejsou již nijak dále přeměňovány a zůstávají v životním prostředí, kde jsou trvale deponovány.

Nikl se v prostředí vyskytuje přirozeně a poměrně hojně. Lze ho nalézt v půdě, vodě a biomase. Velké množství niklu se uvolňuje kupříkladu při sopečných erupcích. V prostředí ho lze najít v kombinaci s arsenem, sírou a antimonem. Na mořských dnech jsou rovněž uloženy velké zásoby tohoto kovu.[21]

Antropogenním zdrojem niklu v prostředí je hlavně spalování uhlí a dalších fosilních paliv. Do ovzduší se uvolňuje nikl též při procesech těžby a zpracování niklových rud, z ocelářského průmyslu, z galvanických procesů či jen prostým spalováním komunálního odpadu. Při spalování pohonných hmot se nikl dostává do ovzduší.[21]

Pomocí vzdušného proudění jsou přenášeny prachem jemné částičky niklu. Suchou a mokrou depozicí se následně nikl a jeho sloučeniny dostávají do ostatních složek prostředí, jako je voda a půda. Nikl obsažený v půdě se může postupným vymýváním dostávat až do podzemních vod.[21]

Přirozeně se nikl vyskytuje v povrchových vodách, kam se dostává zvětráváním podloží s jeho obsahem. Zde podléhá různým fyzikálním a chemickým procesům, které mají vliv na jeho další výskyt v prostředí. Pokud nastanou běžné podmínky, reaguje velmi dobře s dosti zastoupenými částicemi hořčíku a železa. Z tohoto důvodu můžeme velké množství niklu nalézt v půdě a sedimentech.[21]

Co se týče vlivu niklu na ekosystémy, tak lze opět uvést, že určité množství tohoto kovu je nezbytné pro normální růst a rozmnožování některých živočichů. Nicméně je dobře známo, že nikl a jeho sloučeniny vykazují pro vodní organismy vysokou akutní a chronickou toxicitu. Míra toxicity niklu je přitom značně závislá na tvrdosti vody – čím je voda měkčí, tím větší je riziko způsobené kontaminací niklem. Pokud jde o vliv niklu a jeho sloučenin na rostliny a suchozemské organismy, tak zatím není dostatek dat k dostatečnému posouzení jeho toxicity. Podle současných znalostí o niklu nemá tento kov tendenci se akumulovat v živých organismech.[21]

3.2. Vanad

Vanad je tvrdý šedobílý kov s vysokými teplotami tání a varu. V přírodě se vyskytuje pouze ve sloučeninách, a pokud je uměle připraven jako čistý, vytváří na povrchu tenkou vrstvu oxidu, která ho pasivuje.[22] Chemicky je poměrně značně odolný jak vůči běžným kyselinám tak alkáliím.[23] V přírodě se vanad vyskytuje ve dvou izotopech, stabilním ^{51}V a radioaktivním ^{50}V s poločasem rozpadu $1,5 \times 10^{17}$ let. Procentuální zastoupení obou izotopů je 99,75 % ^{51}V a 0,25 % ^{50}V . [22]

3.2.1. Historie využití a zpracování vanadu

V roce 1801 oznámil A. M. del Rio, že ve vzorku mexické olovené rudy našel dosud neznámý prvek 23, který, vzhledem k tomu, že působením kyseliny dával sůl červené barvy, nazval erythronium.[1] Když v roce 1805 objevil rozporoval Francouz H. V. Collet-Descotils, A. M. del Rio od svého objevu ustoupil. V roce 1830 byl prvek znovu objeven chemikem N. G. Sefstömem v některých švédských rudách.[1] Ten mu přiřadil chemickou značku V, jelikož toto písmeno nebylo přiřazeno žádnému prvku. Ke značce pak přiřadil název Vanadium dle skandinávské bohyně Vanadis.[22]

Vanad byl z počátku získáván společně při výrobě jiných rud, které doprovázel. Jeho první použití bylo jako přísada do ocelí, kde zvyšoval jejich mechanické vlastnosti. První výroba spočívala pouze v přidávání minerálů obsahující vanad do procesu zpracování železa.[22]

První komerční využití vanadu bylo při výrobě automobilů a to v automobilce Ford - model T. Zde byla použita ocel s přísadkou vanadu z důvodu snížení hmotnosti karoserie.[22]

3.2.2. Základní fyzikálně-chemické vlastnosti vanadu

Chemicky je vanad poměrně značně odolný jak vůči běžným kyselinám tak alkáliím.[22] Za normálních podmínek reaguje pouze s kyselinou fluorovodíkovou a lučavkou královskou. Za zvýšené teploty však poměrně snadno podléhá oxidaci vzdušným kyslíkem. Vanad se za tepla slučuje také s dusíkem, uhlíkem, křemíkem, arsenem a dalšími prvky.[22]

V chemických sloučeninách se vyskytuje v řadě mocností od mocnosti V+2 po V+5. V některých komplexech se vyskytuje s oxidačním číslem V+I a V-I. Podrobněji jsou základní chemické a fyzikální charakteristiky vanadu uvedeny v tabulce č. 3.

Tabulka č. 3 Chemické a fyzikální vlastnosti vanadu [21]

<i>Relativní atomová hmotnost</i>	<i>50,9415</i>
<i>Elektronová konfigurace</i>	<i>[Ar] 3d³ 4s²</i>
<i>Krystalová struktura</i>	<i>Krychlová</i>
<i>Hustota</i>	<i>6,0 kg/dm³</i>
<i>Tvrdoost</i>	<i>6,7 Mohsovy stupnice</i>
<i>Magnetické chování</i>	<i>Paramagnetický</i>
<i>Teplota tání</i>	<i>1909,85°C</i>
<i>Teplota varu</i>	<i>3406,85°C</i>

3.2.3. Výskyt a rozšíření vanadu na Zemi

Vanad je na Zemi relativně hojně rozšířen, jedná se o 19. nejrozšířenější prvek na Zemi. V zemské kůře je jeho průměrný obsah 136 ppm. V mořské vodě je pak jeho koncentrace 0,002 mg/l.[22]

Kovový vanad se v přírodě nenalézá, je přítomen pouze ve sloučeninách. Vanad je obsažen přibližně v 65 minerálech. [1] Ekonomický význam však mají jen tři a to: patronit (VS₄), vanadinit (Pb₅(VO₄)₃Cl), a carnotit (K₂(UO₂)₂(VO₄)₂·3H₂O). [22]

Přestože je obsah vanadu v zemské kůře relativně vysoký, existuje na světě jen několik bohatších ložisek. Nyní se ve větší míře vanadové rudy těží jen v Jižní Africe, severozápadní Číně a v Rusku. V roce 2013 tyto tři země vyprodukovaly 97 % ze světové roční produkce (79 000 tun).[22] Zásoby vanadu v rudách se odhadují na 850 000 t.[1]

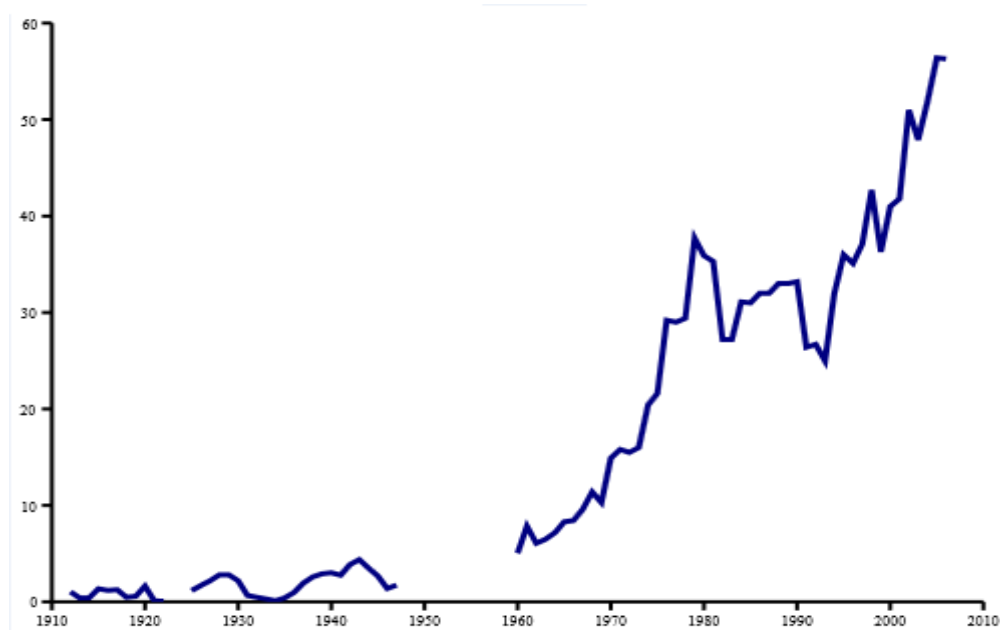
Značná množství vanadu jsou uložena ve fosilních palivech, především v ropě, uhlí a ropných píscích. V některých ropách obsah vanadu dosahuje i hodnot kolem 1200 ppm.[22]

3.2.4. Výroba vanadu

Většina vyráběného vanadu je produkována jako legovací přísada do ocele. Z tohoto důvodu je vanad vyráběn společně se železem. K oxidům železa jsou přidávány rudy obsahující vanad a při redukci ve vysoké peci jsou převedeny v kovový vanad, který vytvoří při výrobě již hotovou slitinu s železem.[22] Podobným způsobem je možné v elektrické peci vyrábět ferovanad. Při tomto postupu je pak obsah rudy vanadu přibližně stejný jako obsah železných rud. Redukce je prováděna koksem. Takto získaný ferovanad je možné dále používat pro výrobu slitin.[1]

Čistý vanad se vyrábí pražením rozdrcené rudy nebo zbytků kovového vanadu s chloridem sodným nebo uhličitánem sodným při teplotě 850 °C. Tímto procesem vzniká vanadičnan sodný NaVO_3 , který se louží vodou. Okyselením získaného výluhu na pH 2–3 dojde k vysrážení polyvanadičnanu (červený koláč), z něhož je možno tavením při 700 °C získat černý technický oxid vanadičný.[1] Takto získaný oxid je možné redukovat uhlíkem (riziko vzniku karbidů), nebo lépe hliníkem, případně ferrosiliciem. [1]. Velmi čistý vanad se vyrábí redukcí chloridu vanadičného pomocí vodíku, hořčíku, nebo vápníku.[1]

Výroba vanadu v průběhu let neustále roste. Vývoj trendu výroby vanadu je uveden na grafu na obrázku č. 5 (v grafu nejsou uvedena data z období druhé světové války a několik let po ní, jelikož se průmysl nacházel ve stavu válečné ekonomiky)



Obrázek č. 5 Růst světové produkce vanadu [22]

3.2.5. Použití vanadu

Vanad a jeho sloučeniny jsou využívány ve třech hlavních odvětvích. Jednak je V a jeho sloučeniny využíván v metalurgii při výrobě speciálních slitin, dále v chemickém průmyslu pro výrobu katalyzátorů a v neposlední řadě je V používán k výrobě speciálních polovodičů, optických vrstev a keramických materiálů.

Největší část vanadu se spotřebuje k legování ocelí a litin.[24] V oceli tvoří vanad s uhlíkem karbid V_4C_3 . Ten se v oceli rozptýlí a tím zjemňuje zrnitou strukturu oceli, která je díky tomu odolnější proti opotřebení (především za vyšších teplot).[22] Přídavkem 0,15 až 0,25 % vanadu do oceli se značně zvyšuje její pevnost, pružnost, mez únavy, mez tečení i odolnost proti opotřebení.[24] Významnou výhodou vanadových slitin je pak jejich vysoká korozní odolnost.

Uvedené nerezové slitiny na bázi ocelí se využívají pro výrobu chirurgických nástrojů a dalších průmyslových komponent, které vykazují vysokou chemickou i mechanickou odolnost.[24]

Jiným příkladem železných speciálních slitin je například Vicalloy, obsahující 9,5 % vanadu, 52 % kobaltu a 38,5 % železa. Tato slitina se používá pro výrobu součástek s tvarovou pamětí. Obdobná slitina s obsahem 50 % kobaltu, 10 % vanadu a se zbytkem železa se používá pro výrobu trvalých magnetů.[24]

Jak již bylo řečeno, v chemickém průmyslu používá k výrobě katalyzátorů. Jako velmi dobré oxidační katalyzátory jsou používány oxidy vanadu. Používají se hlavně při oxidaci oxidu siřičitého na oxid sírový. Rovněž jsou používány pro oxidaci aromatických sloučenin na anhydrid kyseliny maleinové.[23]

Vanad a jeho oxidy mají mnoho dalších využití. Vanad a jeho oxidy jsou intenzivně zkoumány jako materiály pro elektrotechniku. Vanad je při teplotách pod 5,38°K supravodivý, a jeho oxidy se chovají při určitých teplotách jako polovodiče.[23] Například u nanokrystalického VO₂ dochází při teplotě kolem 70 °C ke skokové změně jeho vodivostních charakteristik z vodiče na polovodič elektrického proudu. Teplota přechodu může být navíc výrazně ovlivněna přísadami stopových množství dalších příměsí.[22]

Sloučeniny vanadu mohou být použity pro výrobu speciálních akumulátorů, keramických látek, nebo supravodivých elektromagnetů.[22]

3.2.6. Sloučeniny vanadu

Vanad vytváří celou řadu sloučenin. V těchto sloučeninách se vyskytuje v oxidačních stavech 2 až 5.

3.2.6.1. Anorganické sloučeniny vanadu

Vanad vytváří dvanáct binárních sloučenin s halogenidy.

Fluorid vanadičný VF₅ je za běžné teploty bezbarvá, těkavá kapalina, která při nižší teplotě přechází do polymerní struktury.[25] Připravena může být buď přímou reakcí prvků nebo disproportionací fluoridu vanadičitého.[1] Fluorid vanadičný snadno podléhá hydrolyze a je možné ho rozpouštět ve vodě, kde vytváří barevné komplexy.[25]

Fluorid vanadičitý VF₄ je žlutohnědá krystalická látka s polymerní strukturou. Tato látka je silně hyroskopická a na vzduchu se snadno rozkládá. Příprava je možná působením kyseliny fluorovodíkové na chlorid vanadičitý.[26]

Fluorid vanaditý VF_3 je žlutozelená krystalická látka, která může být připravena z oxidu vanaditého působením kyseliny fluorovodíkové.[27]

Fluorid vanadnatý VF_2 je modrá krystalická látka, která je značně hygroscopická, má silné redukční účinky a snadno vytváří levandulově zbarvené roztoky.[1]

Chlorid vanadičitý VCl_4 je paramagnetická světle červená kapalina, která má značné využití při přípravě ostatních sloučenin vanadu. Je to jedna z mála paramagnetických sloučenin, které jsou kapalné při pokojové teplotě. Připravuje se působením chlóru na kovový vanad. Chlor nemá dostatečný potenciál na to, aby zoxidoval vanad do vyššího oxidačního stupně. Chlorid vanadičitý má rovněž značné použití v organické syntéze a jako polymerační katalyzátor olefinů.[28]

Chlorid vanaditý VCl_3 je fialová krystalická látka, která je často používána pro přípravu vanaditých komplexních a organických sloučenin. Tato látka je paramagnetická a má dva volné elektronové páry. Připravuje se zahříváním chloridu vanadičitého v proudu inertní látky (například chlóru) na 160 až 170°C.[29]

Chlorid vanadnatý VCl_2 je jablkově zelená krystalická látka, která se připravuje termickým rozkladem chloridu vanaditého. Snadno se rozpouští ve vodě, kde vytváří fialový hexaaqua vanadnatý komplexní kationt.[30]

Bromid vanadičitý VBr_4 je nestálá červenofialová látka, která se při teplotách nad -23°C rozkládá na Bromid vanaditý a bróm. Z tohoto důvodu je nutné tuto látku připravovat v nadbytku brómu. Bromid vanadičitý byl dokonce i připraven zchlazením směsi par na -78°C.[1]

Bromid vanaditý VBr_3 je v pevném stavu šedohnědá polymerní látka. Je možné ji připravit působením brómu na chlorid vanadičitý, kdy vzniká bromid vanadičitý, který se okamžitě rozkládá na bromid vanaditý. Tato látka je ve vodě rozpustná a vytváří kationty $[\text{VBr}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$. [31]

Bromid vanadnatý VBr_2 je hnědooranžová sloučenina, která může být připravena opatrnou redukcí bromidu vanaditého za pomoci vodíku.[1]

Jodid vanaditý VI_3 je paramagnetická pevná látka, kterou je možno připravit přímým působením par jódu na kovový vanad při teplotě 500°C. Vzniklé černé krystaly jsou hygroscopické a při rozpouštění ve vodě vytvářejí zelené roztoky charakteristické pro vanaditý kationt. Reakce jódu s vanadem je vratná a tato reakce je používána pro rafinaci vanadu. [32]

Jodid vanadnatý VI_2 je červenofialová látka. [1]

Vanad vytváří čtyři oxidy a to v oxidačních číslech II, III, IV a V.[1]

Oxid vanadičitý V_2O_5 je nejdůležitější sloučeninou vanadu.[1]

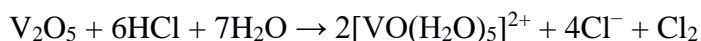
Jeho příprava je možná pomocí termického rozkladu metavanadičnanu amonného dle rovnice:[33]



Principiálně lze tento oxid připravit zahříváním mnoha sloučenin vanadu, a však získáme vždy produkt kontaminovaný nižšími oxidy.[1]

Je to amfoterní oxid a reaguje jak s kyselinami tak bázemi. Tento oxid je amfoterní, ve vodě se rozpouští pouze omezeně a vzniklý roztok reaguje kyselé. Rozpouštění můžeme podpořit okyselením roztoku. Tím získáme světle žlutý roztok kationtu dioxovanadičného $(\text{VO}_2)^+$. [33]

Tento oxid může být snadno redukován kyselinami na oxidační číslo IV. například kyselinou chlorovodíkovou dle následující rovnice. [33]



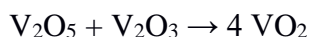
Oxid vanadičný může být snadno redukován za použití oxidu uhelnatého, siřičitého a kyseliny šťavelové na oxid vanadičitý.[33]

Oxid vanadičný je velmi důležitý průmyslový katalyzátor. Používá se pro výrobu kyseliny sírové, kde katalyzuje oxidaci oxidu siřičitého na oxid sírový. [33]

Dále je využíván pro selektivní redukci NO_x sloučenin v elektrárnách a při výrobě maleinanhydridu a ftalanhydridu.

Oxid vanadičitý VO_2 je černomodrá krystalická látka. Může být připraven reakcí oxidu vanadičného s oxidem vanaditým. Látka má využití zejména při výrobě senzorů infračerveného záření. [34]

Reakce probíhá při teplotách vyšších než 68°C dle následující rovnice:



Oxid vanaditý V_2O_3 je pevná černá látka, která je připravována z oxidu vanadičného redukcí vodíkem. Tento oxid je rozpustný ve vodě, kde snadno tvoří komplexní sloučeniny, v nichž je vanad ve III oxidačním čísle.[35]

Oxid vanadatý (VO) je jeden z mála oxidů vanadu, který je v této sloučenině přítomen v oxidačním stavu II. Tvoří krystalickou strukturu jakou má chlorid sodný. Snadno reaguje s kyslíkem a při ohřevu na vzduchu je samovznětlivý.[36]

Vanad díky své povaze tvoří mnoho dalších anorganických sloučenin. Tyto sloučeniny jsou buď oxihalogenidy, nebo sloučeniny, ve kterých v kationtu nebo v aniontu vystupuje vanad ve formě svého oxidu.

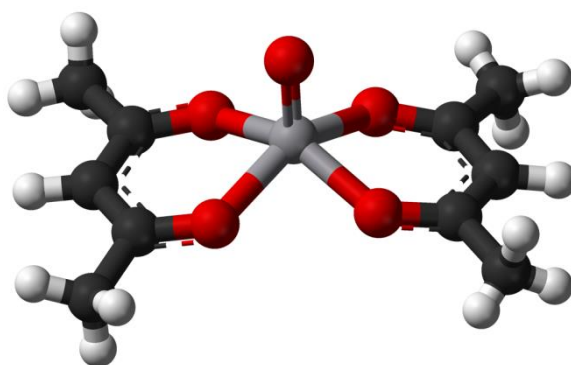
3.2.6.2. Komplexní sloučeniny vanadu

Vanad v oxidačním stavu V tvoří několik komplexů, z nichž patrně nejznámější jsou hexafluorvanadičnany $M[VF_6]$ vyznačující se mimořádnou citlivostí ke vzdušné vlhkosti.[1]

Jinými komplexními sloučeninami jsou rozličné peroxokomplexy vanadičné vznikající působením peroxidu vodíku na roztoky pětimocného vanadu. Jejich složení silně závisí na experimentálních podmínkách a hlavně pH. V neutrálním nebo alkalickém roztoku jsou přítomny žluté anionty dioxo-diperoxovanadičnanové (diperoxo-orthovanadičnanové) $[VO_2(O_2)_2]^{3-}$ a v silně kyselém roztoku převládají červenohnědé kationty peroxovanadičné $[V(O_2)]^{3+}$. Ty mohou přecházet dále na modré tetraperoxovanadičnany $M_3^I[V(O_2)_4] \cdot n H_2O$. [1]

Komplexní sloučeniny vanadu v oxidačním stavu IV a centrálním V atomem je možné připravit z halogenidů VX_4 které jako Lewisovy kyseliny poskytují s ligandy s nejrůznějšími donorovými atomy nerozpustné komplexní sloučeniny. Tyto sloučeniny jsou ve většině organických rozpouštědel nerozpustné, a tudíž se domníváme, že jde o látky polymerní povahy, ve kterých jsou atomy vanadu spojeny halogenidovým můstkem.[1]

V tomto oxidačním stavu vytváří vanad rovněž komplexní sloučeniny ve formě VO^{2+} a tyto sloučeniny patří k nejvíce prostudovaným. Vznikají nejen koordinací vhodných ligandů na VO^{2+} , ale rovněž hydrolyzou těch komplexů, které jsou odvozené od jednoduchého centrálního iontu V (IV). Jejich stereochemie nejčastěji odpovídá koordinačnímu číslu 5 s téměř výhradně tetragonálně pyramidálním uspořádáním koordinační sféry. Typickým příkladem komplexu s touto geometrií je komplex vanadyl acetylacetonát s chemickým vzorcem $VO[(C_5H_7O_2)_2]$. Jeho struktura je na obrázku č. 6.[1]



Obrázek č. 6 Struktura komplexu vanadyl acetylacetonátu

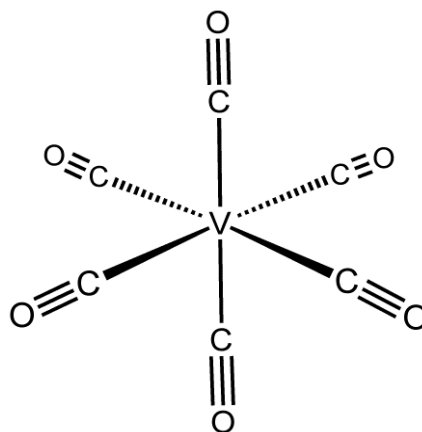
Podobného typu jako je $VO[(C_5H_7O_2)_2]$ jsou též komplexy čtyřvazných Shiffových bází.[1]

Vanad v oxidačním stavu III tvoří komplexy kationtové, aniontové a neutrální povahy.[1] Tyto komplexní sloučeniny jsou typu $[VL_6]^{3+}$, jejichž zástupcem je například $[V(H_2O)_6]^{3+}$, typu $[VL_4]^-$ jako jsou $[VCl_4]^-$ a $[VBr_4]^-$. Posledním typem je pak $[VX_7]^{4+}$ jehož představitelem je $K_4[V(CN)_7] \cdot 2 H_2O$. [1]

Vanadnaté komplexy se běžně připravují redukcí kyselých roztoků obsahujících vanad ve vyšších oxidačních stavech zinkem nebo elektrolyticky. Takto vzniklé modrofialové komplexy mají neobyčejně silné redukční účinky a případné redukcí vody zabraňuje pouze kyselé prostředí.[1]

Vedle řady solí a podvojných síranů obsahujících kationt $[V(H_2O)_6]^{2+}$ byly připraveny adukty VCl_2 typu $[VCl_2L_4]$ s ligandy L s různými kyslíkatými a dusíkatými donorovými atomy.[1]

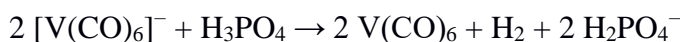
Jediným představitelem komplexu v oxidačním stavu 0 je vanad hexacarbonyl, jehož struktura je uvedena na obrázku č. 7.



Obrázek č. 7 Struktura komplexu vanad hexacarbonylu.[37]

Tato sloučenina je černá pevná látka, která při teplotě $50^\circ C$ sublimuje. Je značně nestálá a velmi snadno se redukuje.[37]

Příprava tohoto komplexu je možná dle reakce:



3.2.6.3. Organické sloučeniny vanadu

Vanad díky svým chemickým vlastnostem vytváří velké množství organických sloučenin. Variabilita jeho sloučenin je patrná z palety organických látek, které jsou v přírodě přítomny v mnoha organismech.

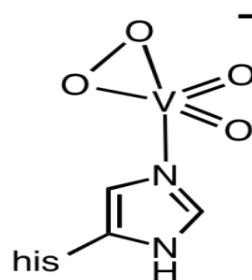
Jednou ze skupin organických látek jsou soli vanadu a jeho oxidů s organickými kyselinami. Takovýchto látek je široké množství, vanadylový kationt tvoří sloučeniny s kyselinou mravenčí, octovou, propionovou a šťavelovou. [1]

Rovněž vanad tvoří sloučeniny bis(cyklopentadienového) typu: $[V(\eta^5-C_5H_5)_2Cl_2]$, $[V(\eta^5-C_5H_5)_2Cl]$ a $[V(\eta^5-C_5H_5)_2]$. [1]

Poslední uvedená látka představuje tmavě fialový paramagnetický a na vzduchu mimořádně nestálý vanadocen. Tato struktura je jednoduchá sendvičovitá analogická dle stejné sloučeniny niklu uvedené výše.

Různé sloučeniny vanadu mají ve svých tělech obsaženy mořské řasy a rovněž i pláštěnci. V těchto organismech vanad nahradil v některých organických látkách hořčík a další lehké kovy. Tyto organické sloučeniny jsou barevné - povětšinou modré a propůjčují těmto mořským živočichům a rostlinám nezvyklé zbarvení.

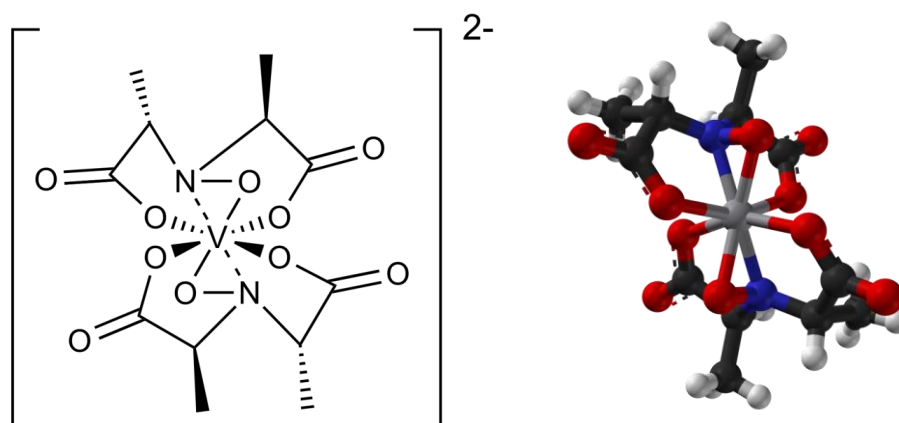
Jednou z organických látek vanadu nalezených v některých organismech je například enzym vanadium bromoperoxidáza (obr. č. 8).



Obrázek č. 8 Vanadium bromoperoxidáza [38]

Tento enzym obsažený v mořských řasách, bakteriích a některých houbách je důležitý pro přípravu bromovaných organických látek těmito živými organismy. [38]

Další obdobnou látkou je amavadin (obr. č. 9), který se vyskytuje v několika druzích hub. Jednou z neznámějších je muchomůrka červená. [39]



Obrázek č. 9 Struktura amavadinu [39]

3.2.7. Toxicita vanadu a jeho sloučenin

Studiem dostupné literatury bylo zjištěno, že do současné doby nebyla biochemická funkce vanadu u vyšších zvířat a lidí popsána. Biochemické a fyziologické funkce se pouze předpokládají na základě farmakologického a in vitro působení. Ve studii, kterou provádělo Ministerstvo zdravotnictví [40] a ze závěrů Mezinárodního symposia o vlivu vanadu na lidský organismus, které proběhlo 19. 2. 2004 za účasti vědců z oborů výživy, alergologů a dalších odborníků[41] bylo zjištěno, že vanad má vlastnosti podobné inzulínu, má vliv na buněčnou fosforylaci a defosforylaci, stimulační vliv na proliferaci a diferenciaci buněk, vliv na transport glukózy a iontů přes plazmatickou membránu, inhibiční vliv na pohyblivost spermií a chromozomů, vliv na oxidačně-redukční procesy a dále, že má přímý vliv na pohyb intracelulárního ionizovaného vápníku. Vanad ruší katalytické vlastnosti řady ATPáz, fosfatáz a fosforyl přenašejících enzymy v in vitro buněčných kulturách. Vzhledem k tomu, že vanad vykazuje vlastnosti blízké působení inzulínu, byla největší pozornost věnována právě této vlastnosti.[41]

Nedávné práce ukazují, že příjem vanadu ze stravy do organismu je velmi nízký. Většina přijatého vanadu je v žaludku přeměněna na VO^{2+} a v této formě se dostává do dvanáctníku. Přítomnost látek ve stravě, které ovlivňují přeměnu vanadu na tuto nevstřebatelnou formu, se jeví jako rozhodující pro celkový příjem. Jeho přechod do organismu snižuje přítomnost látek EDTA, chloridů, proteinů, chromu, aluminium hydroxidu. Vstřebaný vanad je v krvi rychle přeměněn na vanadylový kation pravděpodobně v erytrocytech. Vanadylový kation vytváří komplexy s transferinem a feritinem v plazmě.[41]

Vanad je rychle odstraňován z plazmy, je vychytáván v játrech, kostech, ledvinách, slezině a varlately. Při normálních podmínkách zůstává v lidském těle jen malé množství přijatého vanadu. Většina tkání obsahuje méně než 196 μg vanadu na kg čerstvé tkáně. Při zvýšeném příjmu vanadu se jeho největší množství nachází v kostech.[41] Z těla se vylučuje především močí – zde je obsažen ve formě nízko i vysokomolekulárních komplexů[40]

Příznaky nedostatku vanadu u lidí nebyly do současné doby popsány. Experimentálně byla studována pouze zvířata, kdy se např. u koz zjistilo, že nedostatek vanadu zapříčiňuje vyšší výskyt potratů, snížila se produkce mléka a mezi 7. a 91. dnem života v křečích uhynulo cca 40% kůzlat. Na předních končetinách byly zjištěny deformace kloubů. Zvýšená hmotnost štítné žlázy a snížený růst byl zjištěn u potkanů.[40]

U lidí nejsou vypracovány metody hodnocení zásobování organismu prvkem. Indikátorem zvýšeného příjmu je tak jen jeho vyšší koncentrace v séru a to nad hodnotu 1,0 $\mu\text{g/l}$. [40]

Budeme-li vanad považovat za esenciální prvek pro lidský organismus (což zatím nebylo nijak prokázáno), pak je jeho denní potřeba velmi malá. Předpokládá se, že dostačující denní příjem vanadu je kolem 10 μg . [40]

Otrava vanadem je přes jeho relativně vysokou toxicitu poměrně málo pravděpodobná. Působí jako hemoragicko-endotelový jed s nefrotoxickými, hepatotoxickými a zřejmě hematotoxickými projevy a působí i neurotoxicky.[40]

Dojde-li přesto k otravě organismu, projevuje se nejčastěji depresi růstu, zvýšeným obsahem vanadu v orgánech, průjmami, nechutenstvím a úhynem. Při zvýšeném příjmu vanadu u lidí byly zjištěny gastrointestinální potíže, průjmami, nazelenalý jazyk a křeče.[40]

Patofyziologie: Sloučeniny vanadu vstupují do organismu plícemi (u rozpustných sloučenin se udává vstřebání až 25% z podané dávky), v malém rozsahu i přes stěnu gastrointestinálního traktu (0,1-2% z podané dávky), rozpustné sloučeniny i cestou kožní. V plicích byl nalezen vyšší obsah vanadu u horníků dobývajících rudu a u obyvatel žijících v blízkosti elektráren spalujících fosilní paliva. V krvi je vanad transportován převážně vázaný v plazmě na transferin. V organismu je distribuován, nachází se především v ledvinách, játrech, varlatech, slezině a kostech. Vylučuje se rychle, zejména močí, ale také stolicí. Biologický poločas pro člověka je odhadován na 42 dnů.[41]

Klinický obraz akutní otravy: Po akutní expozici prachu nebo parám oxidu vanadičného vzniká výrazná iritace spojivek, slzení, epistaxe (krváčení z nosní dutiny), kašel, akutní bronchitida. Po latenci 12 a více hodin se může vyvinout pneumonie, případně edém plic. Mohou vznikat kožní léze ekzematózního typu.[41]

Klinický obraz chronické otravy: U citlivých osob se mohou vyvinout kožní ekzémy nebo astma bronchiale. Typickým znakem vyšší expozice je zelenočerné zbarvení jazyka (depozity solí vanadu). Názory na kauzální souvislost mezi chronickou expozicí a chronickou obstrukční bronchopulmonální chorobou jsou nejednotné.[41]

Diagnóza: Z laboratorních vyšetření je vhodné stanovení vanadu v moči. Při stanovení diagnózy je třeba vyloučit neprofesionální choroby respiračního traktu a expozici jiným dráždivým látkám.[41]

První pomoc a léčení: Osoby, u kterých se vyvinuly kožní ekzémy nebo astma bronchiale, je třeba vyřadit z expozice. Při léčbě akutního inhalačního poškození postupujeme stejně jako při léčbě jakéhokoliv akutního inhalačního poškození respiračního traktu. Jinak léčba symptomatická.[41]

3.2.7.1. Zdroje expozice vanadem

Vanad se dostává do lidského těla třemi různými způsoby a to vzduchem při dýchání, v pitné vodě a v potravinách.

Jelikož jsou anorganické sloučeniny vanadu relativně málo rozpustné, nejvíce vanadu je přijímáno vzduchem ve formě prachu. Běžná hladina obsahu vanadu ve vzduchu v neznečištěném životním prostředí je v rozsahu 0,02 až 1,9 ng/m³. [20]

Ve městech a průmyslové zástavbě jsou pak hodnoty koncentrace ve vzduchu podstatně vyšší. Pohybují se v rozmezí od 50 do 200 ng/m³. [20] V Kanadě a v USA během zimy byly reportovány obsahy vanadu ve vzduchu i vyšší než 2000 ng/m³. Studie [20] uvádějí, že takové koncentrace vznikly důsledkem vytápění domácností ropnými topnými oleji.

Při analýze vzduchu v pracovním prostředí byly nalezeny hodnoty v rozmezí 0,01 až 60 mg/m³. Akutní potíže vznikají u pracovníků vystavených koncentraci 1 mg/m³ téměř okamžitě. Nastává dráždění dýchacích cest spojené s kašlem a dalšími dýchacími obtížemi. Chronické obtíže vznikají, jestliže se pracovníci pohybují déle jak 10 dní v koncentraci vyšší nežli 80 µg/m³. [20]

Obsah vanadu se v pitné vodě značně liší. Přibližně 90 % veškerých zdrojů pitné vody v EU má obsah vanadu pod 10 µg/l. Maximální nalezená koncentrace byla 70 µg/l a průměrná hodnota byla 4,3 µg/l. [41]

Mezi hlavní zdroje vanadu v potravinách patří houby, měkkýši, černý pepř, kopr a petržel.[42] Relativně vysoký obsah vanadu mají rovněž i obiloviny. Díky značné konzumaci obilovin pochází přibližně 13 až 30 % celkového příjmu vanadu právě z tohoto zdroje. Podle současných znalostí o vanadu se tento kov dokáže v některých živočiších a houbách akumulovat.[42]

Průměrná hodnota obsahu vanadu v potravinách je 2 µg/100g. Denní příjem je pak u dětí 6,5 až 11 µg/den a 6 až 18 µg/den u dospělých osob.[42]

3.2.8. Environmentální nebezpečnost vanadu a jeho sloučenin

Environmentální nebezpečí vanadu spočívá v jeho toxicitě pro člověka, živočichy a některé rostliny. Velkým nebezpečím vanadu a jeho sloučenin je jejich značná stabilita. Tyto sloučeniny nejsou již nijak dále přeměňovány a zůstávají v životním prostředí, kde jsou trvale deponovány. [5]

Vanad se v prostředí vyskytuje přirozeně a poměrně hojně. Nalézáme ho v půdě, vodě, potravinách a rostlinách. Značné množství vanadu je rovněž naakumulováno v ropě a ropných pískách. [19]

Antropogenní přídavek niklu do prostředí spočívá především ve spalování uhlí a dalších fosilních paliv. Do ovzduší se vanad uvolňuje také z procesů těžby a zpracování vanadových rud a ocelářského průmyslu. Zdrojem vanadu pro ovzduší je také doprava, kdy dochází ke spalování pohonných hmot.[42]

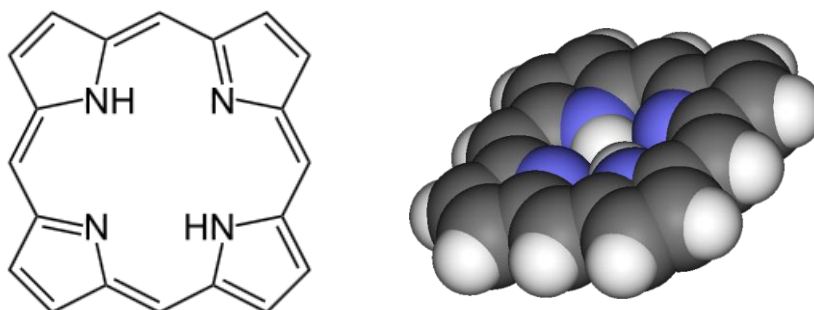
Jemné částičky vanadu a jeho sloučenin, které jsou obsažené v prachu, jsou přenášeny vzdušným prouděním. Částice obsahující nikl se uvolňují do atmosféry jak z přírodních, tak antropogenních zdrojů. Suchou a mokrou depozicí se vanad a jeho sloučeniny dostávají do ostatních složek prostředí, jako je voda a půda. Vanad a jeho sloučeniny obsažené v půdě se mohou postupným vymýváním dostávat až do podzemních vod.[42]

Co se týče vlivu vanadu na ekosystémy, tak jeho vliv nebyl zatím prokázán. V minulosti byly naměřeny v některých ekosystémech zvýšené hodnoty, avšak nebyly prokázány negativní vlivy spojené s nárůstem koncentrace vanadu a jeho sloučenin. [5]

3.3. Nikl a vanad obsažený v ropě a uhlí

Díky svým chemickým vlastnostem dokážou prvky nikl a vanad vytvářet širokou paletu komplexních a organických sloučenin. Vanad a nikl jsou v ropě obsaženy právě ve formě takovýchto sloučenin.

Jednou kategorií ze známých organických sloučenin obsažených v ropě obsahujících nikl a vanad jsou látky na bázi porfinu, což je cyklická organická sloučenina složená ze čtyř spojených pyrrolových kruhů (obr. č. 10). Je základní stavební jednotkou tetrapyrrolových barviv, jakými jsou například červené krevní barvivo hemoglobin nebo zelené fotosyntetické barvivo chlorofyl.[43]



Obrázek č. 10 Struktura porfinu [43]

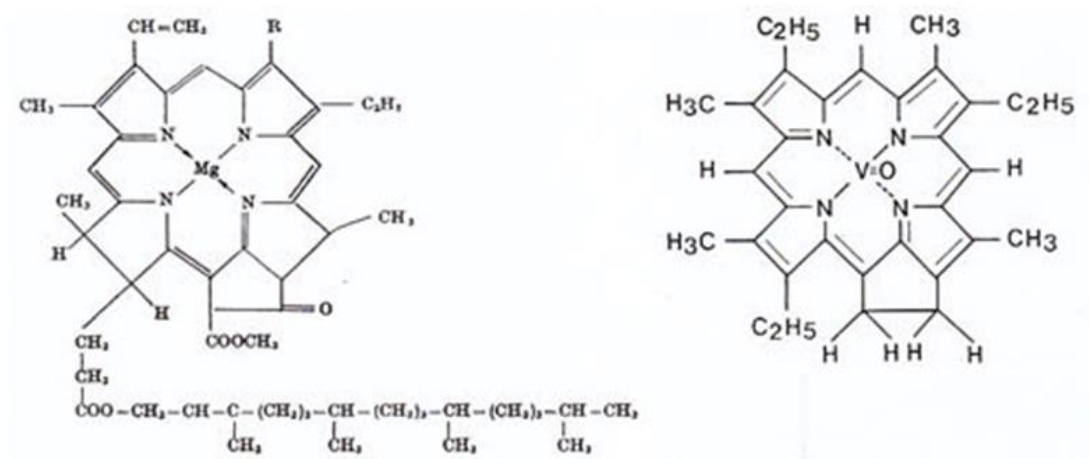
V ropě jsou tyto struktury různě přeměněny. Takovýmto vyšším organickým látkám říkáme petroporfyriny.

Petroporfyriny jsou skupinou vysokovroucích ropných sloučenin s více heteroatomy, jejichž chemická struktura je detailně známa. V ropě byly identifikovány již v roce 1934 a vzbudily podiv tím, že v molekule obsahují atom kovu. Základem struktury porfyrinů je porfínový skelet, který sestává ze 4 pyrrolových jader spojených do symetrického cyklu čtyřmi methinovými můstky. Porfyriny obsažené v ropě mají obvykle v centru molekuly chelátově vázaný vanad ve formě vanadylu ($V=O$). Méně často obsahují Ni, výjimečně Fe nebo Cu.[44]

I když se porfyriny v ropě nacházejí jen v malém množství (max. 400 ppm), jejich nález velmi silně podpořil teorii o biogenním původu ropy. Jak je vidět z uvedených vzorců, na obrázku č. 11, struktura ropného vanadylporfyrinu je nepochybně fosilizovaným reliktem zeleně listové neboli chlorofylu.[44]

Literární zdroje popisují transformace chlorofylu z mořských řas, která začala již v sedimentech a raných fázích diagenese, kdy došlo k hydrolytickému odštěpení řetězce fytylu, redukci vinylových a keto-skupin a dekarboxylaci kyselých substituentů.

Během dlouhodobého kontaktu s kovovými prvky v různých horninách se z molekuly porfínu ztratil původně zabudovaný hořčík a molekula se stabilizovala novou chelatizací vanadem nebo niklem.[44]



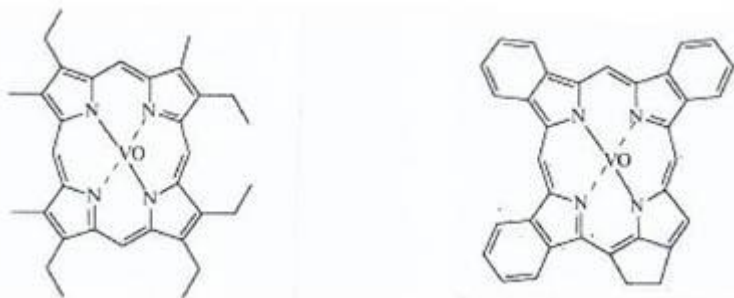
Obrázek č. 11 Struktura chlorofylu a vanadylporfyrinu [44]

V ropě se nacházejí dva základní typy petroporfyrinů. Typ označovaný DPEP obsahuje v porfínovém skeletu jeden isocyklický pětičlenný kruh (stejně jako chlorofyl - viz vzorce). Druhý typ, označovaný ETIO, je odvozen z typu DPEP otevřením pětičlenného kruhu. V ropách jsou oba typy ve směsi v přibližně stejném zastoupení.[44]

Podrobnější údaje o strukturách petroporfyrinů byly získány hlavně v posledním desetiletí díky instrumentálním pokrokům v hmotnostní spektroskopii.

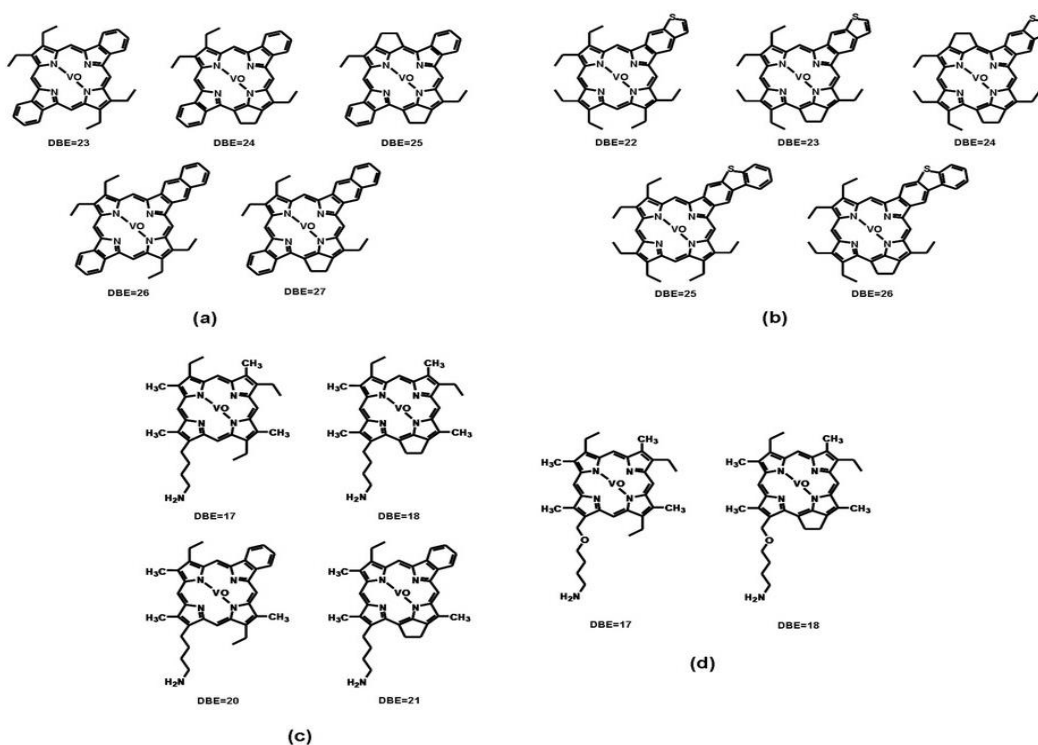
Tak se ukázalo, že ropy ze Saudské Arábie, vedle uvedených typů DPEP a etio, obsahují celou skupinu „benzologů“ vanadylporfyrinu.

Struktura vanadyl etioporfyriu a struktura jednoho z nejtěžších benzologů vanadyl DPEP-porfyriu jsou uvedeny na obrázku č. 12.



Obrázek č. 12 Vanadyl etioporfyirin a Vanadyl tribenzo – DPEP-porfyirin [44]

Detailními analytickými metodami je možné nalézt v ropě celou řadu obdobných sloučenin. Některé další typy jsou uvedeny na obrázku č. 13.



Obrázek č. 13 Další typy petroporfinů na bázi vanadu [45]

Obsah porfyriu v ropách se pohybuje v širokých mezích od neznamenných hodnot až do 400 ppm. Přitom obsah vanadu v některých ropách převyšuje 1000 ppm.

Z toho lze soudit, že v těžkých podílech ropy je část vanadu (možná i niklu a jiných kovů) vázána ještě nějakým jiným způsobem než porfyriuovou chelatizací.[44]

Obsahy vanadu a niklu v jednotlivých ropách se dosti liší (tab. č. 4). Obvykle je takový trend, že pokud je ropa těžší (s vyšším bodem varu) roste i obsah těchto dvou kovů. Obvykle je pak obsah vanadu trojnásobný oproti obsahu niklu.[46]

Tabulka č. 4 Obsahy niklu a vanadu v ropách [46]

<i>Kov</i>	<i>Lehké ropy</i>	<i>Středně těžké ropy</i>	<i>Těžké ropy</i>
<i>Nikl [ppm]</i>	0,05 - 7,28	4,32 -14,01	6,87 - 93,00
<i>Vanad [ppm]</i>	0,13 - 20,00	0,15 - 40,00	1,40 - 370,00

V uhlí je obsažena značná část takzvaných těkavých podílů. Obsah těkavých podílů se liší dle stáří a typu uhlí (tab. č. 5). Obsah těchto látek se pohybuje v rozmezí od 7% (antracit) až po 65 % (hnědé uhlí).[47] Tyto lehké podíly jsou obdobou ropy. Pocházejí z přeměn rostlinného materiálu a oproti ropě jsou více aromatické. Kovy jako vanad a nikl jsou v uhlí rovněž vázány podobně jako v ropě.[48]

Tabulka č. 5 Obsahy niklu a vanadu v uhlí [48]

<i>Kov</i>	<i>Černé uhlí</i>	<i>Hnědé uhlí</i>
<i>Nikl [ppm]</i>	0,12 - 28,52	0,21 -72,58
<i>Vanad [ppm]</i>	0,14 - 26,20	0,19 -63,05

3.4. Zpracování ropy - přechod niklu a vanadu do produktů a odpadů

Ropa je kapalina tvořená směsí plynných, těkavých a rozpuštěných tuhých uhlovodíků. Podle měrné hmotnosti (hustoty) rozeznáváme velmi lehké ropy (pod 0,85 g/cm⁻³), lehké ropy (okolo 0,88 g/cm⁻³) a těžké ropy (nad 0,9 g/cm⁻³). Podle obsahu základních typů uhlovodíků se rozlišuje ropa parafinická, ropa naftenická a vzácná ropa aromatická.[49]

Produkty zpracování ropy jsou základními palivy v dopravě, nejdůležitějšími surovinami pro výrobu plastů, hnojiv a další chemickou výrobu. Pouze malé množství se využívá přímo pro spalování s cílem vyrobit elektrickou energii a teplo.[49]

Základem zpracování surové ropy je primární atmosférická destilace (tj. za atmosférického tlaku) v rafineriích, kterou se ropa rozdělí na jednotlivé skupiny uhlovodíků, lišící se bodem varu. Jednotlivé parametry frakcí z primární destilace jsou uvedeny v tabulce č. 6.

Tabulka č. 6 Produkty atmosférické destilace ropy [49]

<i>Frakce</i>	<i>Destilační rozmezí (°C)</i>	<i>Podíl (%)</i>	<i>Produkt</i>
<i>plyny</i>	<i>pod 30</i>	<i>1 - 5</i>	<i>Surovina pro výrobu plastů a topný plyn</i>
<i>benzín</i>	<i>30 - 200</i>	<i>15 -30</i>	<i>Složky automobilového benzínu</i>
<i>petrolej</i>	<i>160 - 260</i>	<i>10 - 15</i>	<i>palivo leteckých motorů a složka motorové nafty</i>
<i>plynový olej</i>	<i>200 - 370</i>	<i>15 -25</i>	<i>motorová nafta</i>
<i>Mazut (destilační zbytek)</i>	<i>nad 300</i>	<i>40 -55</i>	<i>Surovina pro vakuovou destilaci a krakování, topný olej, těžký olej, asfalt</i>

Takto připravené frakce ropy označujeme za primární ropné frakce.[49]

Destilační zbytek z atmosférické destilace je následně zpracováván za pomoci vakuové destilace, kde se provádí rektifikace za co možná nejnižšího tlaku.[49]

Vakuovou destilací se obvykle získává pět frakcí (tab. č. 7), jednak vakuový plynový olej, dále olejová frakce 1, 2 a 3 a vakuový destilační zbytek.[49]

Tabulka č. 7 Produkty vakuové destilace mazutu[49]

<i>Frakce</i>	<i>Podíl(%)</i>
<i>Vakuový plynový olej</i>	<i>2 - 3</i>
<i>Olejová frakce 1</i>	<i>15 -20</i>
<i>Olejová frakce 2</i>	<i>25 - 30</i>
<i>Olejová frakce 3</i>	<i>10 -15</i>
<i>Vakuový destilační zbytek</i>	<i>40 -45</i>

Vakuový destilační zbytek je dále používán pro termické krakování za pomoci jednotek „Visbraking“, nebo je hydrogenačně krakován na jednotkách typu hydrokrak.[49]

V průběhu primárního zpracování ropy jsou sloučeniny s obsahem vanadu a niklu díky svým značně vysokým bodům varu vždy zakoncentrovány v nejtěžší frakci získané z ropy (vakuový destilační zbytek).[49]

Vakuový destilační zbytek obsahující nikl a vanad je zpracován hydrogenačním štěpením, nebo je použit pro výrobu silničního asfaltu a asfaltových střešních krytin.[42]

Při zpracování vakuového destilačního zbytku hydrogenačním krakováním jsou látky obsahující nikl a vanad zachyceny na loži rafinačního katalyzátoru, který je pro rozklad a zachycení těchto látek navržen.[49] Nikl a vanad, který byl zachycen na tomto katalyzátoru, je po skončení jeho životnosti z katalyzátoru extrahován společně s dalšími kovy a je použit v metalurgickém průmyslu.[49]

Vakuový destilační zbytek a zbytky vzniklé po termickém krakování (Visbraking) jsou dále upraveny pomocí řízené oxidace a jsou použity jako silniční asfalt a pro výrobu bitumenových střešních pásů. Veškerý nikl a vanad zůstává dále v tomto materiálu organicky vázán.[49]

Ve výsledném asfaltu je pak obsah niklu a vanadu značně závislý na obsahu těchto kovů v původní surovině. V tabulce č. 8. jsou pro ilustraci uvedeny obsahy niklu a vanadu v silničním asfaltu v závislosti na druhu ropy.[50]

Tabulka č. 8 Obsahy niklu a vanadu v sil. asfaltu v závislosti na druhu ropy [50]

<i>Ropa - blend</i>	<i>Obsah niklu [mg/kg]</i>	<i>Obsah vanadu [mg/kg]</i>
<i>Mexican blend</i>	22	180
<i>Arkansas-Louisiana</i>	0,4	7
<i>Boscan</i>	109	1380
<i>California</i>	6	4

3.5. Zpracování uhlí - přechod niklu a vanadu do produktů a odpadů

V poslední době je drtivá většina vytěženého uhlí spalována v elektrárnách a teplárnách. Jen malá část vytěženého černého uhlí je zpracována na koks, při jehož výrobě odpadají černouhelné dehty.[49]

Při spalování uhlí v elektrárnách a teplárnách jsou organické sloučeniny niklu a vanadu oxidovány a přecházejí do škváry a popílku.[49] Škvára a popílek jsou hlavními vedlejšími produkty při výrobě energie. Škvára je obvykle sládkována a její další využití je minimální. Popílek je vzhledem ke svým vlastnostem používán do stavebních hmot, nebo je skládkován.[49]

Vzhledem k oxidaci sloučenin niklu a vanadu během spalovacího procesu značně vzrůstá rozpustnost těchto sloučenin.[51][52]

3.6. Uvolňování niklu a vanadu z asfaltu do životního prostředí

Sloučeniny vanadu a niklu procházejí primárním zpracováním ropy zcela bez přeměny. Kovy jsou vázány v nízkých oxidačních stavech ve svých organických molekulách.[53]

Tyto sloučeniny jsou velice málo rozpustné ve vodě a jsou navíc zakomponovány v matrici, která je rovněž lipofilního charakteru. Dle studie [53] byly prováděny extrakce silničního asfaltu demineralizovanou a okyselenou vodou. Ve vzorcích vody byla pouze detekována přítomnost niklu a vanadu v těchto vodách, avšak koncentrace byla hluboko pod hladinou stanovitelnosti použité metody (0,001 mg/l).[53]

V pracích [51][53] byly rovněž zkoumány vzorky vod odebraných pod vozovkou. Bylo zjištěno, že neobsahují zvýšené množství niklu a vanadu.

3.7. Uvolňování niklu a vanadu z popílku do životního prostředí

Elektrárenské popílky obsahují širokou škálu environmentálně nebezpečných kovů.[54] Tyto popílky jsou produkovány ve značném množství a znamenají vysokou zátěž pro životní prostředí. Přibližně polovina z celkového produkovaného množství je upotřebena ve výrobě stavebních hmot.[52] Popílek je používán jako pojivová přísada do cementu a pro výrobu pěnasilikátových cihel.[52]

Při skládkování popílku je ukládána vodná suspenze tohoto materiálu na místo skládky. Voda během procesu skládkování a i po něm může rozpouštět sloučeniny environmentálně nebezpečných kovů a přenášet je do životního prostředí. Byly provedeny experimenty pro zjištění vyluhovatelnosti sloučenin niklu z elektrárenských popílků a zkoušeny metody vyluhování niklu z různých matric. Použit byl samotný popílek, škvára, cement s přísadkou popílku, pěnasilikátové tvárnice s obsahem popílku a popílek ze skládky. Vyluhování se provádělo demineralizovanou vodou, roztokem kyselého pufru udržujícího pH 4,99 a směsí kyseliny dusičné a chloristé. Studie [55] zmiňuje vyluhovatelnost vanadu, avšak výsledky vyluhovatelnosti neuvádí. Výsledky testů jsou uvedeny v tabulce č. 9.[55]

Tabulka č. 9 Koncentrace niklu ve výlužích elektrárenského popílku [55]

<i>Typ materiálu</i>	<i>Loužící roztok</i>		
	<i>Demineralizovaná voda</i>	<i>Roztok kyselého pufru pH 4,99</i>	<i>Roztok kyseliny dusičné a chloristé</i>
	<i>Obsah niklu ve výluhu [mg/kg]</i>		
<i>Elektrárenský popílek</i>	<i>< 0,001</i>	<i>0,33</i>	<i>0,011</i>
<i>Škvára</i>	<i>< 0,001</i>	<i>0,53</i>	<i>0,014</i>
<i>Cement s obsahem popílku</i>	<i>< 0,001</i>	<i>2,18</i>	<i>0,032</i>
<i>Pěnosilikátová tvárnice s obsahem popílku</i>			
	<i>< 0,001</i>	<i>1,05</i>	<i>0,018</i>
<i>Skládkovaný popílek</i>	<i>< 0,001</i>	<i>0,43</i>	<i>0,003</i>

Výše uvedená studie [55] rovněž zkoumala ovlivnění vody v okolí popelové skládky uhelné elektrárny. Byly odebrány vzorky vody z rybníku, potoka, ze studny v okolí skládky a rovněž byl odebrán vzorek vody z vrtané studny z nedaleké vesnice. Výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 10.[55]

Tabulka č. 10 Koncentrace niklu ve vodních zdrojích v okolí skládky[55]

<i>Zdroj vody</i>	<i>Obsah niklu ve vodě [mg/kg]</i>
<i>Blízký rybník</i>	<i>< 0,001</i>
<i>Blízký potok</i>	<i>< 0,001</i>
<i>Studna v okolí skládky</i>	<i>0,054</i>
<i>Vrtaná studna v nedaleké vesnici</i>	<i>0,040</i>

Z uvedených výsledků je patrné, že voda v obou studních překračuje limit pro pitnou vodu WHO, který je stanoven na 0,02 mg/kg.

Rovněž byly provedeny extrakce lehce kyselými roztoky imitujícími běžné životní prostředí. Extrahovány byly vzorky popílku obsahující sloučeniny vanadu a niklu. Bylo zjištěno, že postupně je možné takto vyloužit až 56 % niklu a 45 % vanadu z původního popílku.[56]

4. Závěr

Environmentálně nebezpečné kovy jakými jsou nikl a vanad mají takové chemické vlastnosti, díky kterým mohou snadno vytvářet organické a komplexní sloučeniny. Z tohoto důvodu jsou pak během přeměny biologického materiálu na fosilní paliva extrahovány z okolních hornin, čímž zvyšují svou koncentraci v těchto materiálech. Při této přeměně kovy nahrazují ponejvíce hořčík z fragmentů chlorofylového barviva.

Organicky vázaný nikl a vanad jsou pak s fosilními palivy dále zpracovávány rafinérským a energetickým průmyslem.

Látky obsahující ve své molekule nikl nebo vanad mají oproti analogickým uhlovodíkům podstatně vyšší body varu. Při primárním zpracování ropy v rafinérii pak tyto látky končí v nejtěžších zbytcích. Tyto ropné zbytky jsou používány jako surovina pro hydrogenační krakování, termické krakování a výrobu asfaltů. Při hydrogenačním krakování jsou nikl a vanad zachycovány na k tomu určených katalyzátorech a následně jsou ekologicky zpracovány a použity v metalurgickém průmyslu. Pokud jsou vakuové zbytky termicky krakovány, přechází organokovové sloučeniny do zbytků z termického krakování. Tyto zbytky z termického krakování jsou pak přimíchávány k zbylým zbytkům z vakuové destilace a jsou po přidání aditiv a stabilizaci použity pro výrobu silničních asfaltů. Sloučeniny niklu a vanadu zůstávají při těchto procesech nezměněny a nikl i vanad zůstávají v této matici organicky vázány. Organicky vázaný nikl a vanad obsažený v silničním asfaltu se nedostává do životního prostředí, jelikož ho není možné vodným roztokem vyloužit.

Uhlí je v drtivé většině používáno pro výrobu energie v teplárnách a elektrárnách. Kovy obsažené v uhlí jsou při spalovacím procesu oxidovány, čímž se značně zvyšuje jejich rozpustnost ve vodním prostředí. Sloučeniny niklu a vanadu pak přecházejí do škváry a popílku. Přibližně 50 % popílku z elektráren je obvykle zpracováno na stavební hmoty. Bylo zjištěno, že ze škváry, popílku i stavebních produktů z něho vyrobených je možné vodou a kyselými roztoky vyloužit přibližně 56 % niklu a 45 % vanadu. Tato voda z popílkových skládek a popílkových výrobků může kontaminovat podzemní vody. Bylo prokázáno, že přítomnost popelové skládky znehodnotí zdroje podzemní vody v okolí.

Hlavním výsledkem předkládané práce je zjištění, že kovy nikl a vanad, obsažený ve fosilních palivech, se stávají nebezpečnými pro životní prostředí po oxidaci původních sloučenin. Největším rizikem je tedy spalování fosilních paliv a jejich frakcí obsahujících organokovové sloučeniny niklu a vanadu.

Z rešerše rovněž vyplynulo, že nikl je z obou kovů jednoznačně nebezpečnější. Toxicita jeho sloučenin je vyšší a rovněž jsou tyto látky snáze vyluhovatelné ze zbytků po spalování uhlí.

5. Použitá literatura

- [1] GREENWOOD N. N, EARNSHAW A., přelož. JURŠÍK F. a COL. Chemie prvků, Informatorium 1993, 1207 - 1453, ISBN 80-85427-38-9
- [2] COTTON F. A., WILKINSON J.: Anorganická chemie, souborné zpracování pro pokročilé, ACADEMIA, Praha 1973
- [3] KUCK P. H.; "Mineral Commodity Summaries 2012: Nickel". United States Geological Survey. Retrieved November 19, 2008
- [4] DEREK G. E. Kerfoot, "Nickel", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim: Wiley-VCH, doi:10.1002/14356007.a17_157, 2005
- [5] NICKEL STATISTICS U. S. GEOLOGICAL SURVEY Last modification: April 1, 2014
- [6] HOKR, J. 1944: Povrchové zušlechťování kovů. Tempo Praha. 169-180.
- [7] NESTLE, O.; SPIEDEL, H.; SPIEDEL, M. O.: HIGH NICKEL RELEASE FROM 1-AND 2-EURO COINS, Nature 419 (6903): 132., 2002
- [8] FINAL REPORT THE IMPORTANCE OF NICKEL COMPOUNDS: CATALYSTS: THE WEINBERG GROUP LLC Le Val Duchesse, 360 Boulevard du Souverain, box 5, 1160 Brussels, Belgium: European Nickel Institute 5 October 2007
- [9] ADKINS H., CRAMER I. H., THE USE OF NICKEL AS A CATALYST FOR HYDROGENATION: J.Am.Chem. Soc. 1930, 52(11),pp 4349-4358
- [10] SAVCHENKO V. I., MAKARYAN I. A., PALLADIUM CATALYST FOR THE PRODUCTION OF PURE MARGARINE, Institute of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka. Moscow Region, Russia 1999.
- [11] DAYAL T., MERSHRI; Fluorine Compounds, Inorganic, Nickel, Published Encyclopedia of chemical technology: 4 DEC 2000
- [12] CLABOUGH S.W., DONOVAN J. W., GILCHRIST R.; Preparation of Nickel Chloride of High Purity, Journal of Research of the National Bureau of Standards Vol. 52, No.2, Research Paper 2475, February 1954
- [13] LAUTENCHLAGER o.; Nickel(II) bromide hydrate, Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, 2013
- [14] YAMANOI K., SAITO S.; Nickel(II) iodide. e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis. Published Online: 14 MAR 2008

- [15] BURROWS, C. J., WEY, S.-J.; Nickel(II) Acetate. e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis. Published Online: 15 APR 2001
- [16] BAREFIELD E. K., KROST D. A., EDWARDS D. S., VAN DEREER G., Cyclopentadienylbis(ligand)nickel(I): Synthesis and Characterization, Including the X-ray Structure of $\text{Ti}(\text{s-Cyclopentadienyl})_2\text{-}2,2'$ -bipyridylnickel(I). Observations on the Mechanism of Substitution of Nickelocene, *J. Am. Chem. Soc.*, 103,6219 (1981)
- [17] ADAMS R. D., HERRMANN W. A., MANNERS I., WONG W. Y.; *Journal of Organometallic Chemistry*, Volume 650, 2002.
- [18] JOLLY P. W., WILKE G.; *The Organic Chemistry of nickel*, Academic Press New York and London 1974
- [19] PALEČEK J., LINHART I. HORÁK J., *Toxikologie a bezpečnost práce v chemii*, vydavatelství VŠCHT, 1996, st 70., ISBN 96-189-31/96
- [20] WHO REGIONAL OFFICE FOR EUROPE AIR QUALITY GUIDELINES - Second Edition WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark, 2000
- [21] CEMPEL M., NIKEL G.; Nickel: A Review of Its Sources and Environmental Toxicology, *Polish J. of Environ. Stud.* Vol. 15, No. 3, 375-382, 2006.
- [22] ENGELS F., SIEGFRIED M, NOWAK A.; *Chemické prvky - Historie a současnost*. Praha: SNTL, 1977
- [23] REMY, H. *Anorganická chemie - II. díl. 2. české vydání, dotisk*. Praha: SNTL 1972.
- [24] GUPTA, CHIRANJIB. *Chemical Metallurgy*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. ISBN 3-527-30376-6, 2003.
- [25] TREVORROW L. E., FISCHER J., STEUNENBERG R. K.; "The Preparation and Properties of Vanadium Pentafluoride". *Journal of the American Chemical Society* 79 (19): 5167–5168. 1957.
- [26] KWASNIK W. BRAUER, G.; *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry* (UK ed.). London: Academic Press. pp. 252–253. 1963.
- [27] STURM B. J., SHERIDAN C. W., "Vanadium(III) Fluoride" *Inorganic Syntheses* 1963; Vol. 7, pages 52-54. ISBN 0-88275-165-4. 1963.
- [28] CALDERAZZO F., MAICHLE-MOSSMER C., PAMPALONI G., STRÄHLE J. (1993). "Low-temperature Syntheses of Vanadium(III) and Molybdenum(IV) Bromides by Halide Exchange". *Dalton Transactions*: 655–8. 1993.

- [29] YOUNG, R. C., SMITH M. E. "Vanadium(III) Chloride" Inorganic Syntheses volume IV, page 128–130, 1953
- [30] YOUNG R. C.; SMITH M. E. "Vanadium(II) Chloride" Inorganic Syntheses, 1953, volume IV, page 126-127, 1953.
- [31] CALDERAZZO F.; MAICHLE-MOSSMER C.; PAMPALONI G. STRÄHLE J., "Low-temperature Syntheses of Vanadium(III) and Molybdenum(IV) Bromides by Halide Exchange", Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1993, pages 655-8. 1993.
- [32] NASH J. W., OGDEN H. R., DURTSCHI R. D., CAMPBELL I. E.; Preparation and Properties of Iodide Vanadium, Journal of Electrochemical Society August 12, 1952.
- [33] COSTIGAN M., CARY R.; Vanadium pentoxide and other inorganic vanadium compounds, Concise International Chemical Assessment Document 29, World Health Organization, Geneva, 2001.
- [34] BRÜCKNER A, WINFRIED M; Vanadium -Oxide - Herstellung, Eigenschaften, Anwendung. Berlín: Akademie-Verlag, 1983.
- [35] KLEINBERG J., and col.; Inorganic Syntheses, Volume VII, The University of Kansas, MCGraw-Hill Book Company in USA CCN 39-23015, 1963.
- [36] BRAUER G., STECHER P. G.; Handbook of preparative inorganic chemistry Volume 2, Second edition, Academic Press New York and London 1965
- [37] HOLLAND G. F., MANNING M. C., ELLIS D. E., TROGLER W. C.; The electronic structure of vanadium hexacarbonyl. Why it is black, J. Am. Chem. Soc., 1983, 105 (8), pp 2308–2314, 1983.
- [38] LITTLECHILD J., RODRIGUEZ E. G., Structural studies on the dodecameric vanadium bromoperoxidase from *Corallina* species, Coordination Chemistry Reviews, Volume 237, Issues 1–2, Pages 65–76, February 2003
- [39] SILVA J. A. L., SILVA J. J. R., POMBEIRO, A. J. L.; Amavadin, a vanadium natural complex: Its role and applications, Coordination Chemistry Reviews, Volume 257, Issues 15–16, August 2013, Pages 2388–2400
- [40] Datový standard MZ ČR - verze 4 vanad, STNL 2006
- [41] Opinion of the Scientific Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies on a request from the Commission related to the Tolerable Upper Intake Level of Vanadium (Request N° EFSA-Q-2003-018) (adopted on 19 February 2004)

- [42] Institute of Medicine (US) Panel on Micronutrients. Washington (DC): Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc National Academies Press (US); 2001.
- [43] SENGE M., O., DAVIS M.; Porphyrin (Porphine) – A neglected parent compound with potential, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* 14, 557–56 sep 2010
- [44] MAXA D., Sloučeniny s více heteroatomy v ropě, *Petroleum CZ*, 2007-2016
- [45] ZHAO X., QUAN SHI, MURRAY R. New Vanadium Compounds in Venezuela Heavy Crude Oil Detected by Positive-ion Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, *Scientific reports*, NATURE, 2014.
- [46] THE AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE; Crude oil category assessment document; 2011.
- [47] SCIAZKO M.; Physical and chemical properties of coal and its products, Coal institute Warsaw, Lecture no.L-02-1, 2013.
- [48] National Coal Resource Assessment; U. S. Geological Survey, Denver, Colorado 80225; 2012.
- [49] PAŠEK J., Uhlíkaté suroviny, Vydavatelství VŠCHT, 1996, st 70., ISBN 80-7080- 249-9
- [50] WESS J. A., OSEN L. D., SWEENEY M. H. ASPHALT (BITUMEN) Concise International Chemical Assessment Document 59, National Institute for Occupational Safety and Health, Cincinnati, Ohio, USA 2005
- [51] HAJARNAVIS M. R., Studies of Trace Metals in Acidic Fly Ash, national Environmental Engineering Research Institute, Nehru Marg Nanpur 2000.
- [52] THEIS T. L., RICHTER T. O., Chemical speciation of heavy metals in power plant ash pond leachate, *Environ. Sci. Technol.*, 1979,
- [53] TOWNSED T. G., Leaching Characteristics of Asphalt Road Waste, Department of Environmental Engineering Sciences University of Florida, USA 1998.
- [54] DANIELOWSKA D. S., Heavy Metals in Fly Ash from a Coal-Fired Power Station in Poland, *Polish J. of Environ. Stud.* Vol. 15, No. 6 2006.
- [55] SARODE D. B., JADHAV R. N., KHATIK V. A., INGLE S. T., ATTARDE S. B., Extraction and Leaching of Heavy Metals from Thermal Power Plant Fly Ash and Its Admixtures, *Polish J. of Environ. Stud.* Vol. 19, No. 6 2010

- [56] AL-GHOUTIA M. A., AL-DESIG Y. S., GHARIC A., KHOURYE H., ZIEDANF M., Extraction and separation of vanadium and nickel from fly ash produced in heavy fuel power plants, Chemical Engineering Journal Volume 173, Issue 1, 1. September 2011

6. Seznam obrázků a tabulek

- Obrázek č. 1 Růst světové produkce niklu[5]4
Obrázek č. 2 Struktura nickelocenu [16]10
Obrázek č. 3 Struktura "Nickel double-decker sandwich complex" [17]10
Obrázek č. 4 Struktura " Bis(cyclooctadiene)nickel(0)" [18]11
Obrázek č. 5 Růst světové produkce vanadu [22]16
Obrázek č. 6 Struktura komplexu vanadyl acetylacetonátu²⁰
Obrázek č. 7 Struktura komplexu vanad hexacarbonylu.[37]21
Obrázek č. 8 Vanadium bromoperoxidáza[38]22
Obrázek č. 9 Struktura amavadinu [39]22
Obrázek č. 10 Struktura porfinu [43]26
Obrázek č. 11 Struktura chlorofylu a vanadylporfyriu [44]27
Obrázek č. 12 Vanadyl etioporfyriu a vanadyl tribenzo – DPEP-porfyriu [44]28
Obrázek č. 13 Další typy petroporfinů na bázi vanadu [45]28

- Tabulka č.1 Chemické a fyzikální vlastnosti niklu [3]3
Tabulka č. 2 Denní příjem niklu z různých zdrojů [20]12
Tabulka č. 3 Chemické a fyzikální vlastnosti vanadu [21]15
Tabulka č. 4 Obsahy niklu a vanadu v ropách [46]29
Tabulka č. 5 Obsahy niklu a vanadu v uhlí [48]29
Tabulka č. 6 Produkty atmosférické destilace ropy [49]30
Tabulka č. 7 Produkty vakuové destilace mazutu[49]30
Tabulka č. 8 Obsahy niklu a vanadu v sil. asfaltu v závislosti na druhu ropy[50]31
Tabulka č. 9 Koncentrace niklu ve vyluzích elektrárenského popílku [55]33
Tabulka č. 10 Koncentrace niklu ve vodních zdrojích v okolí skládky[55]33