

**ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE**  
**FAKULTA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ**  
**KATEDRA GEOENVIRONMENTÁLNÍCH VĚD**



**Využití biocharu modifikovaného LDH pro dočištění  
důlních vod - kolonové experimenty**

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**Vedoucí práce: Mgr. Veronika Veselská, PhD.**

**Diplomant: Bc. Marek Svoboda**

**2020**

# ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Bc. Marek Svoboda

Regionální environmentální správa

Název práce

Využití biocharu modifikovaného LDH pro dočištění důlních vod – kolonové experimenty

Název anglicky

Use of biochar modified by LDH for mining water treatment – column experiments

---

**Cíle práce**

Cílem práce je laboratorní ověření adsorpční účinnosti nového sorbentu anorganických kontaminantů obsažených v důlních vodách pomocí kolonového průtočného systému v laboratorních podmínkách. Účelem těchto experimentů je prvotní otestování využitelnosti syntetizovaného kompozitu biochar-LDH pro adsorpci As a Sb z důlní vody z lokality Pernek a Důbrava (Slovenská republika).

**Metodika**

Optimalizace parametrů kolonového experimentu: průtok, výška adsorpčního lože v koloně, navážka materiálu, délka experimentu.

Vyhodnocení průřezových křivek adsorpce As nebo Sb na kompozit biochar-LDH.

**Doporučený rozsah práce**

80 str.

**Klíčová slova**

biochar, podvojně hydroxidy, dulní vody, kolonové experimenty

---

**Doporučené zdroje informací**

- Jakubíková, B., Kovanda, F., 2010: Možnosti využití podvojných vrstevnatých hydroxidů v medicínálních aplikacích. 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.
- Trkal, L., Michálková, Z., Beesley, L., Vítková, M., Ouředníček, P., Barceló, A. P., Ettler, V., Číhalová, S., Komárek, M., 2018: AMOchar: Amorphous manganese oxide coating of biochar improves its efficiency at removing metal (loid) s from aqueous solutions. Sci. Total Environ. 625, 71-78.
- Zhou, Y., Gao, B., Zimmerman, A.R., Chen, H., Zhang, M., Cao, X., 2014: Biochar-supported zerovalent iron for removal of various contaminants from aqueous solutions. Bioresour. Technol. 152, 538-542.
- 

**Předběžný termín obhajoby**

2019/20 LS – FŽP

**Vedoucí práce**

Mgr. Veronika Veselská, PhD.

**Garantující pracoviště**

Katedra geoenvironmentálních věd

**Konzultant**

Ing. Hana Šillerová, PhD.

Elektronicky schváleno dne 20. 3. 2019

prof. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 21. 3. 2019

prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.

Děkan

V Praze dne 16. 11. 2019

---

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci na téma „Využití modifikovaného LDH pro dočištění důlních vod – kolonové experimenty“ vypracoval samostatně pod vedením Mgr. Veroniky Veselské, PhD., a že jsem uvedl všechny použité literární prameny, ze kterých jsem čerpal.

Prohlašuji, že tištěná verze se shoduje s verzí odevzdanou přes Univerzitní informační systém.

V Žatci 31. 3. 2020

.....

## **Poděkování**

Rád bych na tomto místě poděkoval vedoucí práce Mgr. Veronice Veselské, PhD., za odborné vedení, cenné rady a trpělivost při psaní této diplomové práce a její zdárné dokončení a dále Ing. Haně Šillerové, Ph.D za profesionální provedení a dohled na průběh kolonových experimentů v laboratoři FŽP ČZU.

Poděkování také patří projektu TACR Zéta č. TJ01000015, bez kterého by tato diplomová práce nevznikla.

V Žatci 31. 3. 2020

## Abstrakt

Nedostupnost pitné vody díky globálnímu oteplování a změně klimatu představuje jedno z nejvýznamnějších rizik současnosti. Snahy o snížení nadlimitního obsahu toxických prvků v povrchových a podzemních vodách v blízkosti současných, ale i bývalých důlních děl, včetně průsaků skládek odpadů a průmyslových areálů vedou k využívání alternativních materiálů v remediačních technologiích. Biochar (dřevěné uhlí vzniklé pyrolýzou z biomasy) má skvělý potenciál pro čištění vod od velké škály kontaminantů včetně kovů. Biochar může být využitý buď jako samostatný adsorbent, nebo může být modifikovaný pomocí dalších materiálů včetně amorfního oxidu manganu nebo podvojného vrstevnatého hydroxidu. Podvojně vrstevnaté hydroxidy představují anorganické materiály složené z pozitivně nabitých kovových hydroxidových vrstev s interkalovanými anionty a molekulami vody, které mají vysoký sorpční potenciál pro odstraňování arzenu, antimonu, kadmia mědi a dalších kovů a metaloidů.

Primárním cílem diplomové práce bylo zhodnotit retenční kapacitu kompozitu tvořeného dřevným biocharem modifikovaným pomocí Mg-Fe podvojných vrstevnatých hydroxidů (LDHs) pro arzen a antimon v důlních vodách v dynamických podmínkách průtokového systému. Kolonové experimenty byly vykonané s důlními vodami pocházejícími z bývalých rudných dolů Pezinok a Dúbrava ve Slovenské republice. Experimenty v průtokovém systému mají simulovat reálné podmínky a byly připravované s cílem optimalizovat parametry experimentu před reálnou aplikací kompozitu biochar- LDH (dále jen Mg-Fe LDHs-biochar) v terénních podmínkách. Retenční účinnost kompozitu Mg-Fe LDHs-biochar byla porovnávaná s dalšími materiály včetně samotného dřevného biocharu před modifikací a biocharu modifikovaného amorfním oxidem manganu (AMOchar). Stejně testované byly i produkty vstupující do syntézy Mg-Fe LDHs-biocharu a to železité kaly (Fe-kal) a podvojně vrstevnaté hydroxidy syntetizované z tohoto kalu (Mg-Fe LDHs).

Výsledky potvrdily, že nově vzniklý adsorbent Mg-Fe LDHs-biochar má oproti komerčně používaným adsorbentům na bázi uhlíku vyšší adsorpční potenciál pro As a Sb. Adsorbent Mg-Fe LDHs-biochar dosáhl pro As 98% retenční účinnost pro obě testované důlní vody v průtočných objemech pro jednotlivé experimenty 4,5 L (Dúbrava s adsorbentem Mg-Fe LDHs, Pezinok s adsorbenty Mg-Fe LDHs, Mg-Fe

LDHs-biochar, Fe-kal, biochar, AMOchar) a 8,5 L (Pezinok, adsorbent Mg-Fe LDHs-biochar 1:9) a pro Sb bylo dosaženo 40% retenční účinnosti. Potenciál studovaných kompozitů může být využitý v sanačních technologiích s cílem upravit kontaminované vody na vody užitkové.

**Klíčová slova:** biochar, podvojně vrstevnaté hydroxidy, adsorpce, metaloidy, kolonové experimenty

## Abstract

Nowadays, the lack of drinking water due to global warming and climate change represents one of the most significant risks. Efforts to reduce excess of toxic elements in surface water and groundwater in the vicinity of the current or former mine waters sources including the leakage of waste dumps and industrial areas have led to the use of alternative materials in remediation technologies. Biochar (carbon-rich product obtained from the thermochemical conversion of biomass under oxygen-limited conditions.) has a great potential for water treatment from a large scale of contaminants including metals. Biochar can be used as an adsorbent or it can be modified by other materials including amorphous manganese oxide or layered double oxide. Layered double hydroxides represent inorganic materials composed of positively charged metal hydroxide layers with intercalated anions with water molecules which have a high adsorption potential for the removal of arsenic, antimony, cadmium copper and other metals and metalloides.

The main aim of the diploma thesis was to evaluate the retention capacity of woody biochar modified by Mg-Fe layered double hydroxides (LDHs) for arsenic and antimony in mine waters under dynamic conditions of through-flow system. The column experiments were performed with mine water effluents from the former ore mines Pezinok and Dubrava in Slovakia. Column experiments were designed to stimulate real conditions and to optimize the parameters of the experiment before real application of biochar – LDH (referred to as Mg-Fe LDHs - biochar) in the field. The retention efficiency of the Mg-Fe LDHs – biochar composite was compared with other materials including woody biochar before modification and biochar modified using amorphous manganese oxide (AMOchar). Products entering the synthesis of Mg-Fe LDHs – biochar such as Fe-sludge and layered double hydroxide synthesized from Fe-sludge (Mg-Fe LDHs) were also tested.

Results confirmed that new material of Mg-Fe LDHs – biochar has proven higher retention potential for As and Sb compared to commercially used carbon-based products. The Mg-Fe LDHs – biochar reached to 98% of retention efficiency for As for both tested mine waters in flow rate volume for singly experiments 4,5 L (Dubrava, Mg-Fe LDHs, Pezinok, Mg-Fe LDHs, Mg-Fe LDHs-biochar, Fe-sludge, biochar, AMOchar) and 8,5 L (Pezinok, Mg-Fe LDHs-biochar 1:9) for Sb was reached to 40% of retention efficiency. Potential of newly formed composites can be



used in remediation technologies to treat contaminated waters to obtain non-potable water.

**Keywords:** biochar, double layered hydroxides, adsorption, metalloids, column experiments

## Obsah

<b>1. Úvod</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Cíl práce</b> .....	<b>3</b>
<b>3. Literární rešerše</b> .....	<b>4</b>
3.1 Důlní vody – charakteristika a členění.....	4
3.1.1 <i>Vliv horninového prostředí na důlní vody</i> .....	6
3.1.2 <i>Vznik kyselých důlních vod (acid mine drainage-AMD)</i> .....	11
3.1.3 <i>Důlní vody kontaminované As a Sb</i> .....	13
3.2 Remediacce a úprava důlních vod.....	16
3.2.1 <i>Primární a sekundární gravitační sedimentace</i> .....	16
3.2.2 <i>Úprava pH</i> .....	17
3.2.3 <i>Koagulace a flokulace</i> .....	17
3.2.4 <i>Stripování a oxidace</i> .....	18
3.2.5 <i>Iontová výměna</i> .....	19
3.2.6 <i>Membránová separace</i> .....	20
3.2.7 <i>Mokřady</i> .....	20
3.2.8 <i>Fytoremediace, bioremediace a biofiltry</i> .....	21
3.2.9 <i>Mikroorganismy</i> .....	22
3.3 Odstranění As a Sb sorbenty z vodních zdrojů .....	23
3.4 Biochar a jeho úloha při čištění důlních vod.....	24
3.5 Podvojně vrstevnaté hydroxidy – LDHs .....	27
<b>4. Lokality dotčené těžbou antimonitu na Slovensku</b> .....	<b>32</b>
4.1 Lokalita Dúbrava .....	32
4.2 Lokalita Pezinok .....	33
<b>5. Materiály a metodika</b> .....	<b>35</b>
5.1 Odběr důlních vod .....	35
5.2 Studované adsorbenty .....	35
5.2.1 <i>Biochar</i> .....	35
5.2.2 <i>AMOchar</i> .....	36
5.2.3 <i>Fe-kal</i> .....	36
5.2.4 <i>Mg-Fe LDHs</i> .....	36
5.2.5 <i>Mg-Fe LDHs-biochar</i> .....	37
5.3 Kolonové experimenty.....	39
5.3.1 <i>Průrazová křivka</i> .....	44
<b>6. Výsledky kolonových experimentů</b> .....	<b>46</b>
<b>7. Diskuze</b> .....	<b>52</b>
<b>8. Závěr</b> .....	<b>57</b>
<b>9. Seznam literatury</b> .....	<b>59</b>

## Seznam použitých zkratek

AMD	kyselé důlní vody
AMOchar	biochar z dřevné biomasy modifikovaný čistým amorfním oxidem manganu
aPAT	důlní vody alterované freaticko-atmosférického typu
C <sub>10</sub> -C <sub>40</sub>	ropné látky
EDS	energeticky disperzní rentgenová spektroskopie
Eh	oxidačně-redukční potenciál
Fe-kal	železitý sedimentační kal z černouhelného dolu
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
LDHs	podvojně vrstevnaté hydroxidy
Mg-Fe LDHs	podvojný vrstevnatý hydroxid syntetizovaný z železitého kalu
Mg-Fe LDHs-biochar	kompozit podvojně vrstevnatého hydroxidu s dřevným biocharem
NL	pohledově čirá voda
OTP	důlní vody provozně technologického typu
PAT	důlní vody freaticko-atmosférického typu
PAU	polycyklické aromatické uhlovodíky
pH	vodíkový exponent
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
XRD	rentgenová difrakce

# 1. Úvod

Riziko vyplývající z kontaminovaných důlních vod je natolik významné, že dochází k nemalým investicím do stávajících provozních technologií a podpoře výzkumu dostupnějších a levnějších materiálů pro kvalitnější eliminaci těchto rizik. V České a Slovenské republice se v důsledku rozsáhlých těžebních aktivit v minulosti nacházejí desítky těžbou dotčených lokalit, které jsou environmentálními zátěžemi a přímo i nepřímo ovlivňují zdroje pitných a povrchových vod. Riziko představují důlní vody obsahující radioaktivní látky a anorganické kontaminanty např. arzen a antimon. Normy pro vypouštění těchto vod jsou velmi přísné s ohledem na související zdravotní rizika. Úprava znehodnocené vody je nákladná a je využívána jen u dočasných náhradních zdrojů z důvodu odstávek a havárií hlavních zdrojů pitných vod.

V současnosti roste význam biomateriálů pro řešení problémů s kontaminací vod a půd. Pyrolýzou biomasy v anoxickém prostředí je možné vytvořit biochar, který díky svojí porézní mikrostruktuře, vysoké specifické ploše povrchu a vysoké kapacitě pro výměnu kationtů představuje vhodný adsorbent pro kovy v životním prostředí. Biochar může být použit jako zdrojový materiál pro výrobu specifických nebo aktivovaných biocharů. Aktivace má za cíl zvýšit pórovitost, adsorpční kapacitu a plochu povrchu biocharu, co vede k zvýšení účinnosti biocharu pro specifické kontaminanty (Gwenzi et al., 2017). Kompozity biocharů s oxidy kovů vykazují pozitivní adsorpční kapacitu pro kationty a anionty kovů v porovnání s neaktivovanými biochary. Jedním ze způsobů aktivace je modifikace biocharu podvojnými vrstevnatými hydroxidy (LDHs), které jsou skupinou interkalovaných anorganických funkčních materiálů, známých také jako hydrotalcitové sloučeniny nebo aniontové jíly (Wang et al., 2016). Obecně se jedná o vrstevnaté materiály, kde se kladně nabitě hostitelské vrstvy hydroxidu kovu střídají s mezivrstevnými anionty. V hostitelské vrstvě jsou umístěny dvojmocné kovové ionty a trojmocné kationty. V mezivrstevných galeriích interagují anionty s hostitelskými vrstvami iontovou a vodíkovou vazbou. Vysoký potenciál LDHs pro odstraňování anorganických kontaminantů vyplývá z široké škály možných prvkových složení LDHs. Kromě vysoké adsorpční kapacity jsou výhodou LDH nízké náklady na výrobní suroviny a

snadný způsob přípravy (Jakubíková a Kovanda, 2010). LDHs však nejsou mechanicky odolné, aby se mohly nepřetržitě používat nebo aby se daly regenerovat, a také mohou být některé prvky snadno vymývány do kapalin. Proto je jeho aplikace účinnější, pokud je aplikován na nosič s většími částicemi jako je například biochar. Modifikací biocharu pomocí LDHs vzniká kompozit se specifickými chemickými a fyzikálními vlastnostmi které je možné využít při čištění vodních zdrojů v blízkosti průmyslových areálů a těžebních lokalit. Jeho využití má význam zejména v regionech s omezenými vodními zdroji a finančními prostředky na asanační a remediační technologie.

## 2. Cíl práce

Cílem diplomové práce je popsat v rešeršní části kontaminace důlních vod arzenem a antimonem a shrnout technologie používané k jejich čištění. V praktické části byla zhodnocena efektivita kompozitů biocharu a podvojných vrstevnatých hydroxidů (Mg-Fe LDHs-biochar) při odstraňování arzenu a antimonu ve vybraných důlních vodách na Slovensku formou experimentů v kolonovém systému. Účelem těchto experimentů je prvotní testování využitelnosti nového kompozitu v terénních podmínkách. Výsledky kolonových experimentů byly graficky znázorněny a účinnost kompozitu LDH-biocharu byla porovnaná s dalšími ekonomicky běžně využívanými materiály, různě modifikovanými biochary a odpadními materiály.

## 3. Literární rešerše

### 3.1 Důlní vody – charakteristika a členění

Dobývání nerostných surovin má zásadní dopad na životní prostředí, který trvá i po ukončení těžby, a je spojený s vodním prostředím. Těžba probíhá v hydraulickém gradientu podzemní vody a v průběhu těžby je nutné odvodňovat prostor důlního díla. Voda vznikající v dole, ale i ta, která na povrch samovolně vyvěrá, se nazývá důlní voda a je dále využívána jako prostředek pro snížení prašnosti technologických součástí zpracování rud, praní uhlí a výrobou kovů mokkými procesy (Černík, 2008, Lottermoser, 2010). Důlní vody a jejich vymezení a definování horním zákonem je celkem obsáhlé. Zákon č. 89/2016 Sb., o ochraně a využití nerostného bohatství, který v §40 definuje důlní vody, jejich vypouštění, míšení jiných vod do vod důlních a následné další používání a nakládání s důlními vodami je definuje takto: *„Důlními vodami jsou všechny podzemní, povrchové a srážkové vody, které vnikly do hlubinných nebo povrchových důlních prostorů bez ohledu na to, zda se tak stalo průsakem nebo gravitací z nadloží, podloží nebo boku nebo prostým vtékáním srážkové vody, a to až do jejich spojení s jinými stálými povrchovými nebo podzemními vodami.“*

Na území České republiky můžeme řadit mezi největší producenty důlních vod společnosti zabývající se povrchovou těžbou hnědého uhlí v severočeské uhelné pánvi pod Krušnými horami, nebo hlubinnou těžbu v Ostravsko-karvinské uhelné pánvi. Z bezpečnostního hlediska dochází k čerpání důlních vod i v již uzavřených důlních dílech, nebo svádění vyvěrajících důlních vod do čistíren (Cicmanová a Grmela, 1999). V rámci jednoho důlního díla je výskyt důlních vod v čase i prostoru značně proměnlivý, mění se s charakterem dobývacích prací, jako je hloubka, kvalita a složení dobývaných surovin v daném úseku harmonogramu těžby (Grmela, 1999). Kvantita a složení důlních vod se během života důlních děl a těžby nerostných surovin diametrálně liší od stavu založení a zanechání důlní činnosti k zakonzervování a rekultivaci důlního díla či povrchového lomu (Krámař, 2003).

Důlní vody podle polohy ložiska dělíme do několika skupin (Grmela, 1999):

- Důlní vody freaticko-atmosférického typu (PAT)
  - Jedná se o infiltrované vody z povrchu (vodní srážky, vodních toků a recipientů, provozní vody).
  - Celková mineralizace vod je 300 – 1 000 mg/L<sup>-1</sup>
  - Hydrochemický typ: smíšený Ca – Mg – HCO<sub>3</sub> – SO<sub>4</sub>.
  - Charakteristika: ložiskové vody a produkty zvětrávání hornin neovlivňují hydrogeochemický typ základního zdroje směsných vod.
  
- Důlní vody alterované freaticko-atmosférického typu (aPAT)
  - Jedná se o infiltrované vody z povrchu (vodní srážky, vodních toků a recipientů, provozní vody). Převažují v dolech polymetalických rud (Pb, Ag, Cu).
  
- Důlní vody provozně technologického typu (OTP)
  - Vody provozní a ložiskové, infiltrované vody srážkové a povrchové. Výskyt tohoto typu vod je v dolech polymetalických rud (Pb, Ag, Cu) a uhelných ložisek.

Důlní vody je možné klasifikovat podle obsahu kationtů a aniontů na základě hodnot pH. Úlohu sehrává i přístup důlních vod k atmosférickému kyslíku, což má za následek oxidace rudných žil a minerálů. Důsledkem interakce mezi horninovým prostředím a vodou dochází k obohacení důlních vod o širokou škálu toxických prvků ale i chloridů, síranů, železa nebo manganu (Kramář, 2003). Rozpouštění kovů a jejich koncentrace závisí především na kyselém pH důlních vod. Sulfidické zvětrávání a zejména oxidace pyritu je základní proces vzniku kyselých důlních vod. Mikroorganismy jsou zapojeny v procesech bioloužení díky jejich schopnosti katalyzovat rozpouštění kovových sulfidů z horniny nebo z hlušiny.

Během těžby černého uhlí v hlubinných dolech vzniká voda, která je obvykle slabě alkalická, chloridového typu a sulfátového typu s vyšším obsahem Fe a Mn. Koncentrace chloridů může dosahovat až 10<sup>3</sup> mg/L<sup>-1</sup>. Důvodem znečištění důlních vod sírany je ich obsah v samotném uhlí anebo v nadloží uhelných slojí. Důlní voda vznikající těžbou hnědého uhlí, nebo vzniklá z pozůstatků po těžbě je typická nízkou



hodnotou pH a vyšší koncentrací Fe, Mn, Al, Ca, Mg včetně koncentrace síranů ve vodě obsažené (Píša, 2003), (Banks et al, 1996). Dále obsahují kationty  $Al^{3+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $Fe$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  a anionty  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $NO_3^-$ , sloučeniny N, kyanidy, TOC, DOC, těžké kovy, metaloidy a některé typy mikroorganismů a bakterií (Píša, 2003), (Banks et al., 1996).

### 3.1.1 Vliv horninového prostředí na důlní vody

Vodoprávní úřad Podle indikátorů znečištění vod uveřejněných v nařízení vlády č. 401/2015 Sb, o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, kde jsou uvedeny emisní přípustné limity pro singulární odvětví těžby (Tab. č. 1), vydává metody a ustanovení o způsobu vypouštění důlních vod. Při dosažení a překročení stanovených hodnot znečištění je pro organizace zabývající se důlní činností závazné čistit vypouštěné kontaminované důlní vody takovým způsobem, aby byly povrchové, popřípadě podzemní vody nadále znečišťovány co nejméně (Grmela a Blažko, 2004).

Vznik a průběh oxidačních procesů, při kterých dochází k uvolňování kontaminujících látek do důlních vod, závisí na více faktorech: (Jež a kol., 2003, Johnoso et al., 2002).

- geologická stavba a struktura ložiska.
- technologie zpracování a těžby ložiska.
- způsob rekultivace, sanace důlního díla.
- klimatické a hydrometeorologické podmínky.
- bakteriální mikrobiologické pochody.

Na šíření kontaminantů v důlních vodách má výrazný vliv již zmiňované pH a Eh. Vliv na výslednou hodnotu pH měřených vzorků důlních vod má čas odběru a čas měření.

CZ-NACE	Průmyslový obor/ukazatel	Jednotka	Přípustné hodnoty
05.00	<b>Těžba a úprava černého a hnědého uhlí</b>		
05.10	Těžba a úprava černého uhlí		
	pH	-	6-9
	NL	mg/L	40
	PAU	mg/L	0,01
	Železo	mg/L	3
	Mangan	mg/L	1
05.20	<b>Těžba a úprava hnědého uhlí a lignitu</b>		
	pH	-	6-9
	NL	mg/L	40
	PAU	mg/L	0,01
	Železo	mg/L	3
	Mangan	mg/L	1
07.00	<b>Těžba a úprava rud</b>		
7.10	Těžba a úprava železných a ostatních neželezných rud		
7.29	pH	-	6-9
	NL	mg/L	40
	C <sub>10</sub> - C <sub>40</sub>	mg/L	3
	Arzen	mg/L	0,5
	Měď	mg/L	1
	Olovo	mg/L	0,5
	Zinek	mg/L	3
	Železo	mg/L	5
07.21	<b>Těžba a úprava uranových a thoriových rud</b>		
	pH	-	6-9
	NL	mg/L	30
08.00	<b>Ostatní těžba a dobývání</b>		
8.11	Dobývání kamene pro výtvarné nebo stavební účely, vápence, sádrovce, křídly a břidlice		
	NL	mg/L	40
	C <sub>10</sub> - C <sub>40</sub>	mg/L	3

Tab. č. 1: Emisní standardy přípustných hodnot znečištění pro odpadní vody vypouštěné při dobývání a úpravě nerostných surovin, podle Nařízení vlády č. 401/2015 Sb.

1. extrémně kyselé vody, pH < 1; vznikají během hydrolytických reakcí a oxidaci sulfidů
2. kyselé vody, pH < 5,5; indikují oxidaci železnatých sulfidů
3. neutrální a alkalické vody, pH 6-10; v těchto vodách je nízký obsah železnatých sulfidů
4. slané vody; hodnota v tomto případě je díky vlivu množství hydratovaných iontů variabilní (Horáková a kol., 2003).

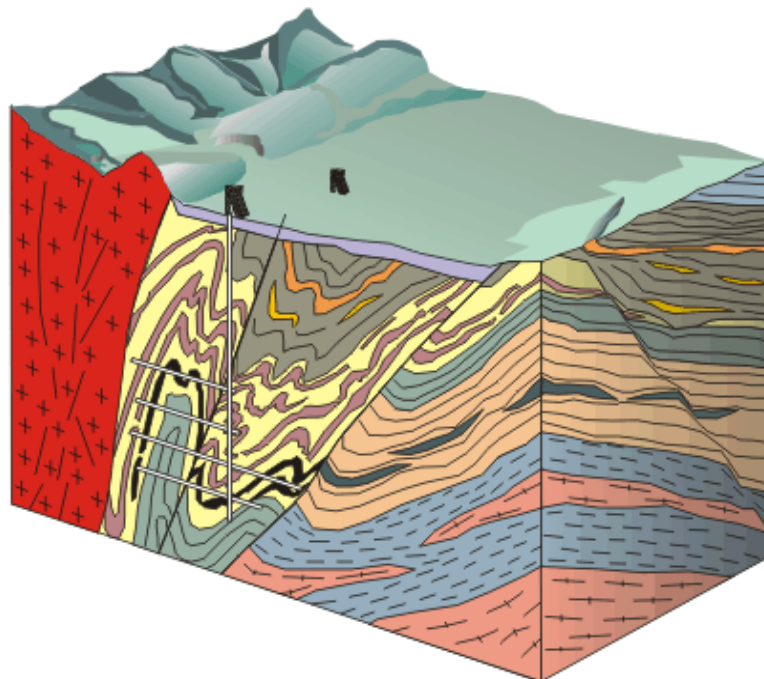
Geologickou stavbu a strukturu ložiska můžeme definovat podle Zimáka (2005), jako naakumulovaná nerostná surovina, která je uložena v různých typech horninového prostředí ložiskových tělech vzniklé různými způsoby.

Morfologická klasifikace se odvíjí od stavby ložiskového těles obsahujícího rudu. Jednoduše můžeme tyto tělesa popsat jako ložiska žilná, čočkovitá, vrstevnatá, atd.

Chemicko-technologické klasifikace dělí rudná ložiska podle látkového složení nemetamorfované akumulace nerostné suroviny a způsobu jejího využití jako ruda, hliník z bauxitu nebo nerudu, teplu odolný oxid hlinitý ( $Al_2O_3$ ).

Genetická klasifikace dělí ložiska nerostných surovin na způsobu ložisko tvorného průběhu jako endogenní (vznik ložiska je zapříčiněn vývojem zemské kůry) nebo exogenní (zvětrávání, sedimentací a metamorfózou endogenních ložisek), (Zimák, 2005).

Technologie zpracování a těžby ložiska má přímý vliv na charakteristiku důlních vod. Řada fyzikálních procesů během těžební operace zpracování rud zahrnující mletí, flotaci, gravitační koncentraci, hustou separaci média a hydrometalurgické procesy vyžadují vodu. Z důvodu nižší koncentrace např. zlata, niklu a měď je spojována vysoká spotřeba vody. Kromě toho je na každou výrobní jednotku spotřebováváno více vody, protože stupně rudy celosvětově klesají (Sauer et al., 2010). V těžebním průmyslu nerostů se voda používá k různým provozním činnostem, jako je přeprava rudy a odpadů v kalech a suspenzích, fyzickou separací rudy od hlušiny odstředivou separací, separace minerálů chemickými procesy, chladičové systémy, snižování a potlačení prašnosti během zpracování nerostů a kolem dopravníků a silnic, mycí zařízení a odvodnění dolů (Sauer et al., 2010).



Obr. č. 1: Rudní ložisko, představované zvrásněnou rudní polohou (černá), je těženo jámou a patrovými horizontálními chodbami (Petránek et al., 2016).

Antimonová mineralizace je tvořena ložiskotvorným minerálem antimonitem  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , dle lokality výskytu ložiska je dále doprovázen kermezitem  $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$  nebo valentinitem  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Magmatická ložiska antimonitu jsou nejčastěji přítomna v kalcitových a aragonitových horninách nebo pískovcích. Na některých ložiscích je výskyt antimonitu doprovázen pyritem, cinabaritem a dalšími sulfidy. Plutonická ložiska antimonu mají jako nosnou matici tvořenou křemennými žilami s antimonitem, který je na některých ložiscích doplněný o sulfidy Pb-Zn a někdy i zlatem. Kombinace výskytu antimonu se mále stabilními a rychle oxidujícími sulfidy za vzniku kyselých vod vede k šíření antimonu a kontaminaci vod (Zimák 2005).

Měděná mineralizace je tvořena ložiskotvornými minerály obsahující chalkopyrit  $\text{CuFeS}_2$ , chalkozínu  $\text{Cu}_2\text{S}$ , bornit  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  a další. Na některých ložiscích je významný výskyt ryzí mědi tvořený malachitem  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ , azuritem  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ , kupritem  $\text{Cu}_2\text{O}$  nebo tenoritem  $\text{CuO}$ . Nosná matrice ložiska měděných rud je složena z mědinosného pískovce a jílovce, vulkanosedimentárních ložisek vulkanického původu jako je plutonická vyvřelá hornin vzniklým pod zemským povrchem. Kontaminace a výluhy mědi jsou podmíněny důlní činností, zpracováním rudy a špatným skládkováním důlní hlušiny (Zimák 2005).

Kontaminovaná místa obsahovala mimo jiné zvýšené koncentrace kobaltu a niklu. S rudou byly identifikovány i primární sulfidy pyritu ( $\text{FeS}_2$ ) a chalkopyritu ( $\text{CuFeS}_2$ ). Důlní voda a sedimenty shromážděné v okolí důlních děl a průmyslových areálech zpracovávající rudu bývá silně kyselá pH 3,5 (Abraham and Susan, 2017)

Galenitová mineralizace olova a zinku jsou tvořena ložiskotvorným minerálem galenitu  $\text{PbS}$ , sfaleritu  $\text{ZnS}$ . Na některých lokálních ložiscích může být zaznamenán významný výskyt cerusitu  $\text{PbCO}_3$ , bournonitu  $\text{PbCuSbS}_3$ , boulangeritu  $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ . Galenit v žilných texturách může krystalizovat společně se sfaleritem. Jejich společná hranice bývá obvykle přímočará a bez zřetelných korozi, což svědčí o společném krystalizačním intervalu obou minerálů (Pivec a kol., 1984).

Ruda s obsahem Pb-Zn se vyskytuje převážně v stratidependentních teletermálních ložiscích složených z magnetitu a hematitu a ve vulkanosedimentárních ložiscích (Zimák 2005). Rozpouštění probíhá v kyselém prostředí formou adsorpce nebo desorpce. Vazby s hydroxidem železitým se mění dle hodnoty pH kdy dochází adsorbování kationtů kovů a k desorpci aniontů (Šráček a kol., 2002).

Kobaltová mineralizace je tvořena ložiskotvornými minerály linnaitem  $\text{Co}_3\text{S}_4$ , carrollitem  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ , kobaltinem  $\text{CoAsS}$ , skutteruditem  $(\text{Co,Fe,Ni})\text{As}_{2-3}$ . Ruda s obsahem kobaltu se vyskytuje převážně ve stratiformních sedimentárních ložiscích mědi a kobaltu nebo ložiska hydrotermálních sulfoarzenidových ložiscích společně s niklem. Endogenní ložiska kobaltu a niklu se vyskytují společně se sulfidy a arzenidy jako je nikelin  $\text{NiAs}$  nebo  $\text{NiAs}_2$ . Ruda s obsahem niklu je vázána na likvační magmatické ložiska vzniklá rozdělením chladnoucího magmatu na sulfidickou taveninu, která je spojena s ložiskem a silikátovou taveninou. Odtok vody z důlních děl bohaté na tyto prvky je výsledkem zvětrávání rudy, důlního odpadu a zbytků zpracované horniny bohatých na sulfidy. Ložiska Blackbird v USA se skládá převážně z kobaltu ( $\text{CoAsS}$ ), chalkopyritu ( $\text{CuFeS}_2$ ), covellitu ( $\text{CuS}$ ), pyritu ( $\text{FeS}_2$ ) a magnetitu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) umístěných v křemíkové turmalínové sedimentární hornině (Gray and Eppinger, 2012).

Pyritová mineralizace je tvořena pyritem ( $\text{FeS}_2$ ), sfaleritem ( $\text{ZnS}$ ), galenitem ( $\text{PbS}$ ), chalkopyritem ( $\text{CuFeS}_2$ ), arzenopyritem ( $\text{FeAsS}$ ). Patří mezi nejrozšířenější

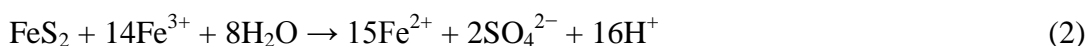
rudu v zemské kůře, kterou najdeme jako doprovodný prvek v rudných nebo uhelných dolech. Uvolňování kontaminantů do vodního prostředí je následkem reakce sulfidů s kyslíkem, vodou a mikroorganismy. Typickým příkladem je oxidace pyritu za vzniku oxidu železitého a oxidu siřičitého. Někdy dochází k vykrystalizování pyritu před i po tvorbě polymetalické mineralizace vytvořené v Ca-Mg rodochroztu a dolomitickém kalcitu (Pivec a kol., 1984).

### 3.1.2 Vznik kyselých důlních vod (acid mine drainage-AMD)

Pyrit  $\text{FeS}_2$  a pyrotit  $\text{FeS}$  se řadí mezi snadno rozpustné sulfidy, které degradují v oxidačním prostředí na důlních haldách a v podzemních vodách s rozpuštěným atmosférickým kyslíkem. Rychlá oxidace pyritu za spolupůsobení mikroorganismů v důlních vodách je příčinnou vzniku kyselých důlních vod (acid mine drainage = AMD), v kterých jsou potenciální toxické kovy a polokovy mobilní.

Oxidační mechanismy pyritu zahrnují:

Oxidace kyslíkem (přímá abiotická oxidace) v přítomnosti vody (1), (2)



oxidace kyslíkem a železem za účasti mikroorganismů (nepřímá biotická oxidace), (3), úplná oxidace pyritu, kde železo působí jako oxidační činidlo (4), (Kefeni at al., 2017).



Fáze oxidace pyritu reagujícího s atmosférickým kyslíkem a za podmínky nízkého pH započne mikrobiální rozklad. Vliv nižšího pH tento mikrobiální proces zrychluje. Bakteriální procesy podporující oxidaci pyritu za podpory chemotrofních bakterií *Leptospirillum ferrooxidans* a *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Heterotrofní

mikroorganismy *Acidiphilium* sp žijící v anaerobním prostředí jsou schopny katalyzovat pochody zpětné redukce  $\text{Fe}^{3+}$  a obdobně redukci  $\text{SO}_4^{2-}$  na sulfáty (Jež a kol., 2003, Johnso et al., 2002).

Rychlost oxidace pyritu ovlivňuje několik faktorů jako je velikost povrchu a velikost zrna pyritu. Zvýšením teploty o 10 °C se rychlost oxidace zdvojnásobí. Koncentrace kyslíku ve vodě a ve vzduchu dokáže rychlost oxidace zrychlit. Mikrobiální aktivita a množství acidofilních bakterií profitují na oxidaci  $\text{Fe}^{2+}$  na  $\text{Fe}^{3+}$ . Zatopení rudného ložiska průsakovými vtoky podzemních vod a pozvolné pozastavení oxidačního potenciálu rud vede k rychlému ukončení oxidačních procesů na exponovaných sulfidech. V tomto případě sanace podzemí dolu může být velice účinná, jestli bude zatopena ta část horninového prostředí, která je nejvíce narušena oxidací a jestli bude zabráněno hluboké cirkulaci důlních vod. Velmi problematický je tento druh sanace, pokud se bude stále nacházet nad hladinou důlních vod část oxidačními procesy zasaženého podzemí. V těchto situacích budou důlní vody nadále dotovány mobilizovanými kontaminanty z oxidačních procesů, které mají za následek produkce kyselých vody. Toto je celkem běžným úkazem na rudných ložiscích, které dosahují až k povrchu areálu dolu. Mobilizace znečištění je dána zejména poměrem míry objemu průsakových vod ve volně přístupných nezatopených důlních prostorech a na poškozeném horninovém prostředí s probíhajícími oxidačními pochody. Další možností snížit vliv oxidačních procesů a tvorby kyselých průsakových vod na hodnotu důlních vod je zajistit neutralizační schopnosti příhodnou výplňovou horninou ukládanou v dole.

Hydrometeorologické podmínky v okolí důlního díla význačně ovlivňují oxidační reakce a jejich vliv na podzemní důlní a povrchové vody. V případě suchého klima není oblast problematiky oxidačních pochodů z hlediska důlních vod hlavním problémem. Jiná situace je v humidních oblastech, kdy oxidační pochody a tvorba kyselých průsakových vod vykazují sezónní výkyvy dané především marginálními okolnostmi rozvoje biologických bakteriálních pochodů díky významnému vodnímu oběhu vody v lokalitě důlního díla (Jež a kol., 2003), (Johnso et al., 2002).

Velmi kyselé důlní vody s pH až 2,5 bývají obvykle bohaté na rozpuštěné kovy (Fe, Al, Cu, Zn, Mn, Ni). Sedimenty a výluhy z hlušiny, které obsahují směsi goethitu se stopami jarositu v prostředí s pH > 4,5, se objevuje slabě krystalická bělavá sraženina bohatá na hliník. Při pH mezi 6 a 7 byla přítomna krystalická modrá

měď bohatá na zinek. Tyto sraženiny postupně snižovaly obsah rozpuštěných kovů typických pro kyselou důlní vodu. Pokud dochází k promíchání s povrchovými vodami a změně  $\text{pH} > 8$ , dochází k rychlé flokulaci směsných sraženin obsahujících Fe, Al. (Dinelli and Tateo, 2002).

Rozpuštění křemičitanů zvyšuje obsah rozpuštěného množství Ca, Mg, Na, K, Si v průsakových vodách a smíchání s důlní vodou způsobuje postupnou neutralizaci AMD a tvorbu Fe nebo Al koloidů ve vodním prostředí nebo tvoří sekundární povlaky Fe a Al na vodním korytu. Tyto fáze mohou adsorbovat další prvky, jako jsou Cu, Pb a Zn, což ovlivňuje jejich transport. Precipitáty tvořené v prostředí AMD jsou obecně popisovány jako okreační a zahrnují goethit, ferrihydrit, jarosit (Dinelli and Tateo, 2002).

Mnoho výzkumů potvrdilo neexistující okamžité řešení úpravy AMD. Existují dvě hlavní kategorie možností úpravy AMD, a to aktivní nebo pasivní forma. Aktivní ošetření AMD zahrnuje přidání neutralizačních činidel, jako je hydratované vápno, amoniak bezvodý, hydroxid sodný, vápenec a uhličitan sodný, pro zvýšení  $\text{pH}$  AMD a vysrážení kovových iontů. Pasivní metody zahrnují biologické zpracování s vytvořenými umělými mokřady a chemická úprava formou odtoků vápencovými drenážemi. Vzniklé kaly nemají žádnou ekonomickou hodnotu z důvodu obtížnosti zpětného získávání odpadních kovů a rovněž odstraňování kalů není finančně efektivní (Kefeni at al., 2017).

### 3.1.3 Důlní vody kontaminované As a Sb

Arzen je metaloid 15. skupiny periodické tabulky prvků. Vyskytuje se ve vícerých oxidačních stavech: As(V), As(III), As(0) a As (-III), ale převládajícími formami v životním prostředí jsou As(V) a As(III). Může se nalézat v anorganických nebo organických formách. Organické látky As obvykle nejsou příliš významné, pokud nejsou ve vodách s výrazným dopadem průmyslového znečištění (Jain and Ali, 2000). Specifikace arzenu ve vodných roztocích je většinou kontrolována oxidačně redoxním potenciálem (Eh) a  $\text{pH}$ . Za oxidačních podmínek, v rozmezí  $\text{pH}$  4-8 se očekává, že  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  a  $\text{HAsO}_4^{2-}$  budou dominantní v tomto rozmezí  $\text{pH}$ .  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  může být přítomen za silně kyselých hodnoty  $\text{pH}$  a  $\text{AsO}_3^{4-}$  se vyskytuje za



extrémně alkalických podmínkách. Při redukčních podmínkách převládá  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  pro hodnoty pH pod 9. V podzemní vodě je poměr As(III)/As(V) proměnlivý, As(V) nebo As(III) na oxidačních nebo redukčních vlastnostech kolektorů (Smedley and Kinniburgh, 2002).

Antimon, metaloid, čtvrtý prvek 15. skupiny periodické tabulky, je v přírodě také přítomen ve čtyřech oxidačních stavech jako arzen: Sb(V), Sb(III), Sb(0) a Sb(-III). V prostředí, biologických a geochemických matricích se Sb obvykle vyskytuje jako Sb(III) a Sb(V), (Filella et al., 2002). Chemická rovnováha Sb (III, V) je závislá na pH nosného roztoku. Antimony s kladně nabitými elektrony se vyskytují pouze v extrémně kyselých podmínkách. Dvě společné anorganické formy antimonu přítomné v přírodních vodách jsou pak antimonovými ionty,  $\text{Sb(OH)}_6^-$  a hydroxidem antimonu  $\text{Sb(OH)}_3$ . Přítomnost Sb(III) byla zjištěna v okysličených přírodních vodách a významné množství Sb(V) dokázalo přetrvávat v přírodních vodách za anoxických podmínek (Filella et al., 2002). Biologická aktivita a kinetické účinky mohou být možným vysvětlením těchto nesrovnalostí.

Arzen a antimon mají podobné chemické a toxikologické vlastnosti a oba prvky se vyskytují společně (Fu et al., 2010). Toxicita arzenu a antimonu závisí na jejich formách a stavech oxidace. Toxicita arzenu je přímo spojena s mobilitou ve vodě a tělních tekutinách intoxikovaného jedince.

Využití a zpracování hydrotermálních arzenových a antimonových rud je považováno za jeden z nejdůležitějších zdrojů kontaminace životního prostředí Sb a As (Ashley et al., 2003, 2006). Na celém světě je mnoho opuštěných dolů, kde neproběhla rekultivace a nedošlo k zabezpečení dolů samotných nebo nedošlo k zabezpečení ukládané hlušiny a odkališť. Z těchto důvodů, představují tyto místa vážné environmentální zatížení spojené s uvolňováním As a Sb hlavně oxidačním zvětráváním exponovaných sulfidových minerálů (Haffert and Craw, 2008).

Hlavní zdroje As a Sb jsou sulfidy arzenopyrit  $\text{FeAsS}$  a antimonit  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Jejich oxidace je hlavním zdrojem těchto kontaminantů v důlních vodách a vzniku dalších sekundárních hydratovaných minerálů arzenu a antimonu jako skorodit  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , arzenolit ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ), farmakosiderit ( $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ), (Bhattacharya et al., 2007, Sharma and Sohn, 2009, Bencko et al., 1995). Dvě běžné anorganické formy antimonu přítomné v důlních vodách jsou pak antimonátový iont

( $\text{SbOH}_6$ ) a hydroxid antimonitů ( $\text{Sb}(\text{OH})_3$ ). Sb rudy obsahují stibnit ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ), ale také relativně hojný berthierit ( $\text{FeSb}_2\text{O}_4$ ), primární kermesit ( $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$ ) a valentinit ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ).

Koncentrace As a Sb v důlních vodách je závislá na adsorpci na povrchu minerálů, nejčastěji oxidů železa při úrovni pH 8 vodního prostředí. (Dinelli and Tateo, 2002). Je známo, že změna pH nebo redox podmínek, přítomnost přírodních organických látek a reaktivita bakterií ovlivňují mobilizaci As a Sb v podzemních vodách (Bauer a Blodau, 2006).

V některých případech bylo prokázáno, že reduktivní rozpouštění minerálů železa zvyšuje koncentrace arzenu v podzemních vodách. Bakterie obsažené v organických látkách, spotřebovávají kyslík, který je dostupný z hydroxidů železa a dochází k rozpouštění železa, kdy Fe(III) přechází na Fe(II) a při tomto procesu se uvolňuje i adsorbovaný arzen uložený v sedimentech (Cílek, 1998).

V aerobních podmínkách je arzen přítomen zejména ve formě arzeničnanů vázaných do krystalové struktury skoroditu  $\text{Fe}^{3+}(\text{AsO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , sympleksitu  $\text{Fe}_2^{+3}(\text{AsO}_4)_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  a dalších sekundárních minerálů arzenu, nebo vázaných adsorpcí a koprecipitací na hydratované oxidy hliníku, jílové minerály a organickou hmotu.

Desorpce As je silně ovlivněna sociací As. Dominantními formami rozpustného arzenu v přírodních vodách jsou oxyanionty při neutrálním pH a zahrnují arzenit za redukčních podmínek (As(III),  $\text{H}_3\text{AsO}_3^{2-}$ ) a arzenát za oxických podmínek (As(V), dominantní  $\text{HAsO}_4^{2-}$  a  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ). Při neutrálních hodnotách pH důlní vody jsou arzenát i arzen silně spojeny oxidy, zejména oxyhydroxidy železa (Waychunas et al., 1993). Dalším faktorem, který ovlivňuje koncentraci arzenu v kapalině, je jeho desorpce na pevné substráty. Tento proces je podle vlastností vzniklé vazby složen z fyzikální adsorpce a chemisorpce, který vede k zvýšenému omezení mobility a snížení dostupnosti rozpuštěného arzenu (Sadiq, 1997). V této souvislosti se arzen označuje zvýšenou afinitou převážně k povrchům hydratovaných oxidů jílových minerálů, uhličitánů a organické hmotě. Povrchy těchto materiálů mají specifický náboj, který se u některých substrátů může měnit v závislosti na pH prostředí. Obecně je prokázáno, že povrchy substrátů mají za vyššího zásaditého pH prostředí, záporný náboj a přitahují kladně nabitě ionty, zatímco při nižším kyselém pH kladný náboj přitahuje oxoanionty arzenu (Sadiq, 1997).

## 3.2 Remediacce a úprava důlních vod

Cílem procesu úpravy a remediacce důlních vod je dosažení stanovených norem, které jsou limitovány maximální přípustnou hodnotou danou zákonem o vypouštění důlních vod. Technologie určené pro splnění těchto norem jsou využívány na důlních provozech s ohledem na finanční náročnost udržování těchto provozů a na obsah kovů, metaloidů a hodnotu pH.

Metody čištění důlních vod je možné všeobecně rozdělit na aktivní a pasivní (Černík, 2008, Lottermoser, 2010). Pod aktivní řadíme metody, které vyžadují kontinuální přísuvku činidel a chemických látek a pravidelné sledování parametrů, využívají mechanická zařízení, která tyto činidla promíchávají důlní vodou. Aktivní techniky čištění důlních vod jsou založeny na principu změny hodnoty pH a zahájení oxidačně-redukčních podmínek díky zvýšení hodnoty pH přísuvkou alkálií -  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ . V alkalickém prostředí dochází ke snížení rozpustnosti metaloidů a kovů, které začnou koagulovat a srážet se do formy oxidů a hydroxidů a postupně se tyto vločky ukládají a separují v usazenině. Tyto metody žádají značnější spotřebu oxidačně-redukčních chemikálií, výdaje na funkčnost a údržbu technologického zařízení a následnou likvidaci nebo skládkování a konzervaci usazených sedimentů (Lottermoser, 2010).

Pasivní metody patří mezi ideální formy remediacce a dekontaminace důlních vod, díky jejich nízkým provozním nákladům. Princip pasivní remediacce založený na sedimentaci, sorpci nebo na biochemických procesech přirozeně probíhajících v mokřadech. Nízko energetické vstupy jsou hlavní důvody výzkumu zaměřeného na inovace stávajících pasivních metod a na hledání nových finančně přijatelných a blízkých k životnímu prostředí. Z tohoto důvodu je kladen velký zájem na vývoji pasivních sanačních systémů založených na mokřadních ekosystémech nebo na mikroorganismech (Johnson a Hallberg, 2005).

### 3.2.1 Primární a sekundární gravitační sedimentace

Sedimentace nerozpustných látek v důlních vodách je prováděna v sedimentačních nádržích a jímkách. K sedimentaci dochází po celé trase čerpání a svádění vody do cílových gravitačních sedimentačních nádrží, obvykle vymezených prostorem technologií úpravy důlních vod. Sedimentační nádrže jsou obvykle

děleny do několika samostatných nádrží s kaskádovitým průtokem důlní vody. První kalová nádrž slouží k zachycení největších sedimentačních frakcí s postupným odtokem do vyrovnávacích nádrží, kde proudění vody zpomalí pro lepší sedimentaci. V poslední odkalovací nádrži jsou drobné koloidní částice vysráženy za pomoci vločkovacích činidel (flokulantů). Dále je důlní voda odváděna směrem k úpravně důlních vod (Píša 2003).

### 3.2.2 Úprava pH

Hodnota pH je hlavním faktorem pro většinu biochemických, chemických a fyzikálně chemických procesů probíhajících v důlních vodách, například při oxidaci a redukci, srážení nebo rozpouštění sraženiny, při vzniku nebo rozkladu komplexních sloučenin, sorpci apod (Ptáček a kol., 1981).

Důlní vody mají pH od extrémně kyselých ke kyselým a k alkalickým hodnotám. K neutralizaci vodíkových iontů, které svojí koncentrací udávají pH důlní vody se provádí za pomoci vápenného hydrátu (Ptáček a kol., 1981). Ten se obvykle přidává před úpravami důlních vod ale v některých případech, dle měření a výsledku pH vody je ještě dodatečně pH upravováno i v samotných úpravkách za pomoci automatických systémů monitorujících stav vody. Automatický řídicí systém v úpravkách kontinuálně monitoruje pH vody a průběžně ji upravuje na základě vstupní a výstupní hodnoty pH ve výsledné hodnotě 6 – 9 pH (Píša 2003, Barnes and Clarke, 1964).

### 3.2.3 Koagulace a flokulace

Míra pro odstranění arzenu, jak bylo prokázáno, je poněkud variabilní a silně závislá na kvalitě surové vody. Mechanismus obecně zahrnuje adsorpci rozpustné formy As(V) pomocí čiření a filtrace. Zbývající As(III) se během finální chlorace převede na As(V) a rozpustné pentavalentní formy s největší pravděpodobností zůstávají přítomné ve zpracované vodě. Předchlorování tento mechanismus podporuje, ale nedoporučuje z důvodu nežádoucích účinků souvisejících s tvorbou vedlejších produktů dezinfekce a uvolňování nepříjemné chuti a zápachu (Wickramashinge, 2004). Pro dosažení účinného celkového odstranění arzenu je zapotřebí mít moderní separační technologii koagulace. Pokud jde o odstranění

antimonu, koagulace je obecně efektivně čistící při použití koagulantů na bázi kovových solí (síran železitý, chlorid železitý) tyto soli byly efektivnější než hlinité koaguláty, úspěšnost dosahovala 98% odstranění Sb(V), které bylo i dosaženo správnou úpravou pH a dávkou železitých koagulantů. Ve srovnání s Sb(V) bylo dosaženo účinného odstranění Sb(III) dokonce i při použití menšího množství železitého koagulantu a pH roztoku v rozmezí 4 až 10. Hlavní výhody koagulačně-vločkovacího procesu při odstraňování As a Sb jsou relativně nízké finanční náklady a vyšší účinnost v širokém rozmezí pH, aplikovatelnost na velký objem vody a jednoduchost provozu technologií. Nevýhody tvorba toxických kalů (Mondal et al., 2013).

### 3.2.4 Stripování a oxidace

Vedle kritérií kinetiky a účinnosti při výběru vhodného okysličovadla, musí být při úpravě důlní vody zvážen výskyt zbytkové koncentrace a tvorba oxidačních vedlejších produktů a možnost oxidace dalších složek, které jsou ve vodě obsaženy (Jekel and Amy, 2006). Ozon, jako oxidační a dezinfekční chemikálie, vykazoval uspokojivý výkon ve srovnání s jinými oxidanty. Ferrát Fe(VI), byl považován za ekologický oxidant pro přírodní vody, protože produkuje netoxické oxidační produkty. Dále ferrátové ionty fungují jako multifunkční chemikálie (oxidační, dezinfekční a koagulační) v jediném míchání (Sharma and Sohn, 2009).

V důlních vodách je železo standardně obsaženo v rozpustné dvojmocné a nerozpustné trojmocné formě. Největší vliv na podíl výskytu těchto forem má hodnota pH vody, jestli se jedná o kyselou nebo zásaditou důlní vodu. Princip snížení obsahu železa v důlních vodách záleží na přeměně železa v oxidačním stavu Fe<sup>2+</sup> na Fe<sup>3+</sup> které je nerozpustné a dále dochází k jeho sedimentaci a to formou postupné oxidace díky provzdušňování stripovací technologií v aeračních nádržích (5).



Prostředí pH je důležité držet v rozmezí hodnot pH 7 – 8. Přeměna manganu v důlních vodách je v jádru srovnatelná jako u přeměny železa. Rozlišení se však zakládá na tom, že oxidace manganu na trojmocnou nerozpustnou formu je zapotřebí

použít silnější oxidační činidlo manganistanu draselného, v tuto chvíli nepostačuje vzdušný kyslík (6).



Aby proběhla úspěšná oxidační reakce manganu je zapotřebí dodržet důležitou podmínku pH reakčního prostředí na hodnotě ne nižší než je  $\text{pH} > 9$ . Je důležité mít k dispozici automaticky řízenou technologii s pravidelným měřením reakčního prostředí včetně kontinuálního analyzátoru vzorků (Píša 2003).

### 3.2.5 Iontová výměna

Při výměně iontů je pevnost vazby komplexů mnohem vyšší než pevnost vazby kovů se silně kyselým měničem kationtů. Zachycení iontů je možné provést buď snížením pH roztoku (přidáním kyseliny) nebo za pomoci aplikace silně kyselého měniče kationtů ve formě  $\text{H}^+$  (Ptáček a kol., 1981).

Iontová výměna probíhající při upravování a čištění důlních vod je zaměřena na převádění iontů uranu a rádia do nerozpustných popřípadě méně rozpustných sloučenin, pomocí sorpce s pokračující regenerací s výsledným snížením koncentrace uranu za pomoci příslušné technologie. V tomto procesu je nutné se zaměřit i na odstranění pomocí oxidace vyskytujících se iontů železa. Pokles hustoty koncentrace radia je pozitivně ovlivněna spolusrážením anorganickou sloučeninou síranu měďnatého ( $\text{CuSO}_4$ ) společně aplikovaného s barnatou solí kyseliny sírové ( $\text{BaSO}_4$ ). Přidání vápenného hydrátu dokáže upravit pH vody ale snižuje i koncentrace v důlních vodách obsažených iontů těžkých kovů, které se společně s uranem a radiem vyskytují. Následná sedimentace produkovaná přidáním výše uvedených látek je zachycena v usazovacích nádržích. Odtud je upravená důlní voda čerpána do úpravny důlních vod kde je přivedena do stripovací technologie aeračních reaktorů s dávkováním chloridu barnatého ( $\text{BaSO}_4$ ) pro dosažení nižší koncentrace radia a s opakovaným přidáváním vápenného hydrátu upravujícího pH. Jako poslední krok, je sedimentace a filtrace přes pískové filtry (Řehoř a kol. 2006).

### 3.2.6 Membránová separace

Membránové filtrační procesy jsou děleny do čtyř kategorií:

- mikrofiltrace
- ultrafiltrace
- nanofiltrace
- reverzní osmóza

Všechny tyto membránové procesy jsou pro odstranění kovů a metaloidů velmi účinné, a dosahují maximálních přípustných hodnot, zejména vysokotlaké procesy mikrofiltrace a reverzní osmózy, které v odstraňování vykazují vynikající výsledky. Vysokotlaké membránové procesy jsou v zásadě nevýhodné kvůli vysokým nákladům (instalace a spotřeba energie), (Mohan and Pittman, 2007).

Koagulace s následnou mikrofiltrací se jevila jako efektivnější než je konvenční filtrace (Molgora et al., 2013). V poslední době byl navržen nový integrovaný systém nanofiltrace a koagulace. Stupeň předoxidace, po kterém následuje nanofiltrace s plochým průřezem, dosáhla úspěšnosti 98% odstranění rizikových kovů (Pal et al., 2014).

Reverzní osmóza dovoluje transport důlní vody membránou a zachycuje rozpuštěné soli a nízkomolekulární složky. Proces je založen na aplikaci vnějšího tlaku ze strany koncentrovanějšího roztoku, což způsobuje obrácení přirozeného jevu osmózy a je schopna dosahovat vyšší účinnosti a to bez významné závislosti na pH roztoku (Kang et al., 2000).

### 3.2.7 Mokřady

Jedná se o přírodní nebo umělé mokřadní ekosystémy, vodou saturované mělké rezervoáry bohaté na organickou hmotu, doprovodnou vegetaci a mikroorganismy. Pasivní čištění je škálou a kombinací celé série chemických, fyzikálních a biochemických reakcí a procesů. Mokřady se podle literatury dělí na dva základní typy. Aerobní mokřady zaměřeny na oxidaci Mn a Fe, hloubka do 0,3 metru a převážně nastaveny na alkalické typy vod. Anaerobní mokřady mají hloubku již kolem 1 metru, jedná se o podpovrchově reakční mokřady na redukci síranu a vzniku

sulfidů, převážně pro kyselá voda. Sírany redukující mikroorganismy a bakterie (desulfotomaculum, desulfotomaculum) jsou díky substrátům a organickým prvkům kompostu zásobovány živinami. Díky tomuto živnému biotickému prostředí dochází k redukci síranů na sulfidy a dále reagují s kovy a vytváří sulfan a sulfidy kovů. Složitá geochemická pochody, které v mokřadu probíhají, lze jednoduše popsat tímto způsobem (Cohen, 2006):

- vysrážení oxidu železitého a oxidů manganu
- srážení sulfidů
- zachycení kovu k rostlinám
- oxidačně-redukční reakce
- adsorpce a komplexace kovů organickými substráty
- kationtová výměna
- mikrobiální redukce sulfátu, následované srážení kovů jako sulfidy
- adsorpce kovů na org. hmotu
- adsorpce kovů železitých hydroxidů
- bioakumulace
- přirozená filtrace koloidních materiálů
- gravitační sedimentace

Mokřadní sedimentace, organické látky a živiny, které se v sedimentech usazují, snižují kyselost mokřadní vody a důlní vody do mokřadu přiváděnou a zvyšují její pH. Voda je i vystavena huminovým látkám z mokřadní vegetace a obohacuje ji a podporuje mikrobiální reakce (Zeman, 2008).

### **3.2.8 Fytoremediace, bioremediace a biofiltry**

Bio-odstraňování je důležitou alternativou a slibným přístupem k čištění vod. Biologicky odstraňující technologie mohou být klasifikovány jako biosorpce, fytoremediace, bioremediace a biofiltrace.

Fytoremediace je ekologická a levná metoda pro odstraňování arzenů z kontaminovaných míst, která může být použita in situ nebo ex-situ. Spočívá v použití živých rostlin schopných odstranit arzen (bioakumulace) nebo snížit jeho toxicitu.



Několik druhů bylo prokázáno, že mohou být použity v budovaných mokřadech nebo v přírodních vodách. Stručné přehledy této technologie lze nalézt v literatuře (Zhu et al., 2011).

Fitofiltrace arzenu měli nejlepší výsledky dosažené Hvězdošem mnohotvarým, Hvězdošem háčkatým, Okřehkem menší – žabinec a další. Byla zjištěna dobrá účinnost bioremediace antimonu pomocí bakterií redukujících sulfát. Sulfát-redukující bakterie konvertují síranové ionty v Sb odvedením do sulfidů, které redukují Sb(V) až Sb(III) s tvorbou  $Sb_2S_3$ .

Bylo zjištěno, že bakterie oxidující železo (jako je Gallionella, Leptothrix), bakterie oxidující mangan (jako Leptothrix, Pseudomonas, Hyphomicrobium, Arthrobacter) a As(III) oxidující bakterie (jako Alcaligenes, Pseudomonas) jsou v biofiltru dominantní. Biologická adsorpční filtrace je inovativní přístup zahrnující biologickou oxidaci železa a manganu, tvorbou amorfních oxidů železa a manganu, které pokryjí povrch filtračního média (Sahabi et al., 2009).

### 3.2.9 Mikroorganismy

Velké množství mikroorganismů, které se vyskytují v důlních vodách, mají vliv na hodnoty a množství výskytu forem kontaminantů. Bakterie, řasy, houby, rozsivky anebo archebakterie, patří do důlních vod v závislosti na hodnotě pH. Rozmanitost mikroorganismů má vliv na ekosystémy vyskytujících se nejen na povrchu naší planety. Některé druhy mikroorganismů preferují prostředí s extrémně kyselými podmínkami, naopak jiné mikroorganismy a bakterie preferují prostředí spíše alkalické až extrémně alkalické, nazvané jako extrémofilní, protože vegetují v podmínkách neobvyklých pro běžné se vyskytující organismy.

Kontaktní a nekontaktní mechanismus biooxidace bakterií přispívá k degradaci a rozpouštění minerálu produkcí  $Fe^{3+}$  a k postupné oxidaci sirných sloučenin. Nekontaktní biooxidace a její mechanismus je zjištěn převážně u planktonních bakterií, v roztoku dokážou oxidovat  $Fe^{2+}$ . Tento proces rozpouští kovový sulfid za pomoci  $Fe^{3+}$ . Mikroorganismy reoxidují  $Fe^{2+}$  a používají ho jako donor elektronů na tvorbu  $Fe^{3+}$  (Rohwerder et al., 2003).

### 3.3 Odstranění As a Sb sorbenty z vodních zdrojů

K odstranění As, Sb a dalších těžkých kovů z vodních zdrojů existuje mnoho způsobů, ale jen některá jsou ekonomicky přínosná a využívána. Aktuálně nejvíce používané technologie jsou prováděny pomocí sorpce na granulovaná média na bázi oxidů a hydroxidů železa, které jsou schopny snížit koncentrace ve vodě pod limit  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Principem funkce je nevratná chemisorpce odstraňovaného arzenu a antimonu. Mezi nejrozšířenější adsorbenty patří (Pomykačová a kol., 2010):

**Prefloc** jedná se o žlutavý vodní roztok se síranem železitým ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ), používaným v úpravnách vod převážně ve Slovenské republice (Munka a kol., 2008)

**Fe<sup>3+</sup>** hydratovaných oxidů železa

Polychlorid hliníku ( $\text{Aln}(\text{OH})_m$ ), který se původně používal, nebyl dostatečně účinný na odstraňování antimonu. Z tohoto důvodu byl nahrazen Preflocem.

Na vodárenském zdroji Dúbrava ke splnění požadovaného limitu koncentrace antimonu v upravené vodě se docílilo dávkováním Preflocu 65-72 mg/L kombinací s dávkou 18- 20 mg/L  $\text{Fe}^{3+}$  s dávkami vápna, které se pohybovaly v rozmezí 30-40 mg/L (Munka a kol., 2008). Munka a kol., 2008, testovali na vodě z Dúbravy dávkování manganistanu draselného ( $\text{KMnO}_4$ ) a chloridu manganatého ( $\text{MnCl}_2$ ) v dávkách 52-58 mg/L a 62-69 mg/L s dávkou vápna v rozmezí 10-20 mg/L. Tím bylo dosaženo úrovně koncentrace antimonu  $<5 \mu\text{g}/\text{L}$  (Munka a kol., 2008).

**Bayoxide** je granulované médium na bázi oxidu železa

**GEH** granulovaný adsorbent hydroxid železitý ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ )

**CFH** je médium na bázi oxihydroxidů železa ( $\text{FeOOH}$ ).

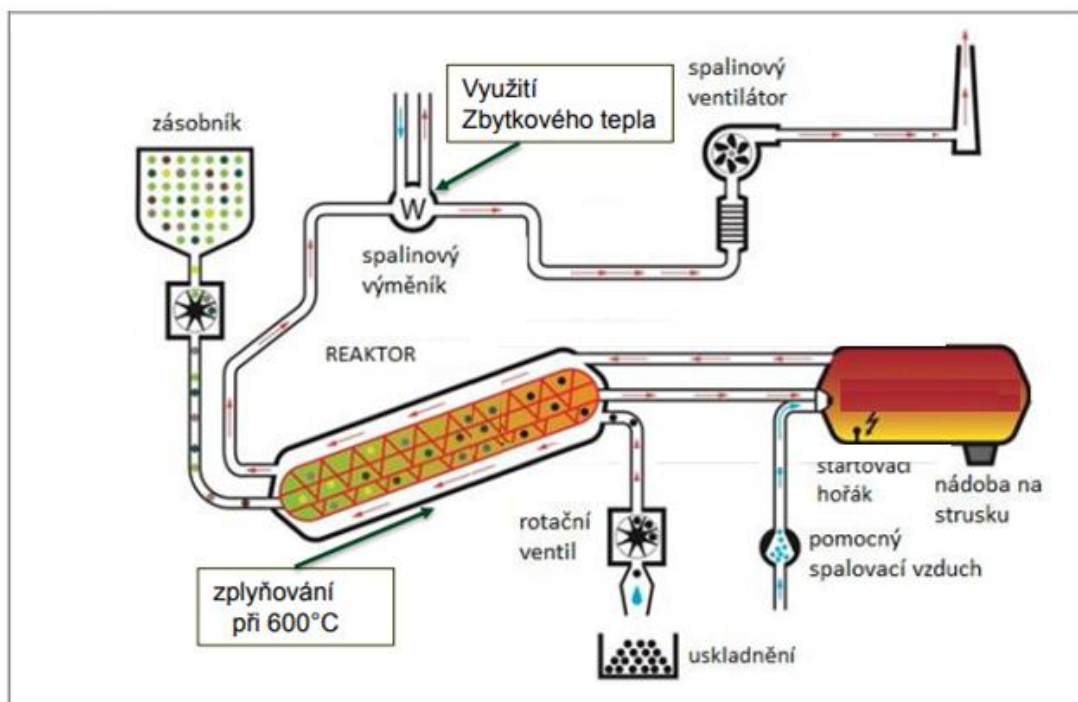
Pro optimální využití technologie GEH je vhodné zajistit předoxidaci As(III) na As(V), protože účinnost odstranění As(V) je vyšší. Toho docílíme buď provzdušňováním nebo předchlorací čištěné vody (oxidace As(III) na As(V) chlornanovým iontem probíhá relativně rychle). Je také doporučováno udržet hodnotu pH upravované vody na 5,5 - 6,5, neboť při vyšších hodnotách pH rychle klesá sorpční kapacita sorbentu (Pomykačová et al., 2010).

V České republice se k odstraňování arzenu z vody používá technologie sorpce na granulovaný oxidhydroxid železitý (FeOOH) médium CFH, která je velmi účinná a schopná snížit obsah As pod hranici 10 µg/L. Technologie je v České republice aplikována asi na 10 úpravných vody (většinou se jedná o malé úpravny zásobující malé obce o počtu obyvatel v rozsahu desítek maximálně do několika stovek (Pomykačová et al., 2010).

Zkoušky provedené Stavební fakultou v Bratislavě provedeny na vodárenském zdroji Dúbrava a potvrdily, že je možné snížit obsah As a Sb ve vodě za použití sorbentů granulovaných hydroxidů železa (GEH) nebo granulovaných mediích na bázi oxidů železa (BAYOXIDE). Použití těchto sorbentů má opodstatnění pouze v době překrytí havarijního stavu vody do řadu z nekontaminovaného zdroje. Provozní náklady jsou velmi vysoké. Vyžaduje se poměrně častá výměna sorbentu. Potřeba změny hodnoty pH komplikuje provoz z hlediska technologického a vyžaduje i častější dozor (Baarloková et al., 2007).

### **3.4 Biochar a jeho úloha při čištění důlních vod**

Biochar je na uhlík bohatá, porézní a pevná látka produkovaná z odpadní biomasy pyrolýzou bez přístupu kyslíku. Typ biomasy, podmínky pyrolýzy a metody předúpravy jsou hlavními ovlivňujícími činiteli pro vlastnosti biocharu (Obr. č. 2). Teplota pyrolýzy biomasy má značné účinky na porézní strukturu a povrchové vlastnosti biocharů a vlastnosti biocharů zase ovlivňují adsorpční kapacitu kontaminantů. Biochary vyrobeny vysokoteplotní pyrolýzou z makrořas mají vysoce rozvinutou porézní strukturu a sníženou polaritu povrchu. Kyslíkové funkční skupiny biocharu z cukrové třtiny, jsou prospěšné pro adsorpci olova. Modifikace biocharu může změnit fyzikálně-chemické vlastnosti biocharu a následně ovlivnit jeho adsorpční vlastnost (Czernik and Bridgwater, 2004).



Obr. č. 2: Schéma pyrolýzní jednotky (obrázek upraven od PYREG HTS HYDROSYSTÉMY)

Vstupní materiály pro výrobu biocharu jsou zbytky plodin, odpad ze zpracování zemědělských produktů, komunální tuhé odpady nebo živočišné odpady. Na základě teploty a doby setrvání vzniklých par lze termochemické procesy pro výrobu biocharů shrnout jako konvenční - pomalá pyrolýza, rychlá pyrolýza, zplyňování a hydrotermální konverze k výrobě hydrocharů. Na základě teploty ( $T^{\circ}\text{C}$ ) a doby setrvání par během procesu pyrolýzy (VRT) lze termochemické procesy pro výrobu biocharů rozdělit na (Czernik and Bridgwater, 2004).

1. konvenční - pomalá pyrolýza,  $350\text{-}800\text{ }^{\circ}\text{C}$
2. torefakce,  $200\text{-}300\text{ }^{\circ}\text{C}$
3. rychlá pyrolýza,  $400\text{-}600\text{ }^{\circ}\text{C}$
4. zplyňování,  $700\text{-}1500\text{ }^{\circ}\text{C}$
5. hydrotermální konverze,  $175\text{-}250\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $400\text{-}550\text{ }^{\circ}\text{C}$

Biochary vyráběné při nízké teplotní pyrolýze, mají často víc polárních funkčních skupin účinnějších při chemisorpci polárních sloučenin, zatímco ty, které jsou produkovány během vysokých teplot, mají vyšší plochu povrchu. Díky velké velikosti pórů jsou tedy účinnější při neselektivní sorpci kontaminantů. Tyto rozdílné

fyzikálně chemické vlastnosti ovlivňují adsorpční kapacitu různých biocharů pro Pb(II), Cr(IV) a As(V), (Czernik and Bridgwater, 2004, Mohan et al., 2007). Pórovitost, geometrie pórů a kapacita výměny kationtů představují limitujícími parametry při odstraňování kovů pomocí biocharu. Hydratovaný iontový poloměr kovového iontu vzhledem k velikosti pórů se také stává důležitým, takže během adsorpce, budou ionty s menším iontovým poloměrem přednostně adsorbovány ve srovnání s těmi s větším iontovým poloměrem (Gwenzi et al., 2014).

Biochar může být modifikován hlavně aktivací přidáním oxidu kovu. Hořčíkem (Mg) modifikovaný biochar byl účinně používán při odstraňování kontaminantů z vody. Prekurzor oxidů hořčíku působí jako aktivátor během pyrolýzy biomasy, což má za následek vysoce rozvinutou porézní strukturu biocharu. Mg-modifikovaný biochar uchovává více povrchových funkčních skupin než původní biochar (De Sausa Lima et al., 2018).

Aktivační metody biocharu zahrnují parní - hydrotermální aktivaci, sulfonaci, magnetické biochary včetně pyrolýzy  $\text{FeCl}_2/\text{Fe}_2\text{Cl}_3$  impregnovaných surovin a nanokompozitů s oxidem kovů, biokomponentů a dalších. Aktivace má za cíl zvýšit pórovitost, adsorpční kapacitu a plochu povrchu. Magnetické biochary byly úspěšně využity pro odstranění arzenu z vodního roztoku (Zhang et al., 2013a, b). Zhou et al., (2014) syntetizoval nový kompozitní adsorbent, vzniklý kombinací bambusového biocharu, chitosanu (polysacharid vyráběný deacetylací chitinu), který plnil funkci pro připojení Fe na uhlíkatý povrch pórovité sítě biocharu. Tento kompozit měl vyšší kapacitu pro odstraňování Pb(II), Cr(IV) a As(V), než samotný biochar. Kompozit biocharu, železa a chytosanu, který obsahoval uvedené kontaminanty, byl pak úspěšně oddělen od dekontaminovaného vodného roztoku magnetickou přitažlivostí. Kovové biochary a kompozity oxidů kovů se chovají jako hybridní adsorbenty s několika funkčními skupinami a adsorpce probíhá jak na matici biocharu, tak na kovu nebo kovovém oxidu (Chaukura et al., 2016).

Kompozity biocharu s kovem anebo oxidy kovů vykazují vynikající adsorpční kapacitu jak pro aniontové, tak pro kationtové kontaminující látky v porovnání s čistými nepozměněnými biochary. Navíc aktivace vedla ke zlepšení povrchové plochy, specifčnosti, pórovitosti a tím i schopnosti adsorpce kontaminantů.

Bylo zjištěno, že aktivace surové neupravené biomasy významně zlepšuje adsorpční kapacitu, například změna povrchové modifikace pomocí povrchové

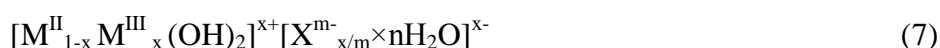
aktivních látek zvyšuje účinnost odstranění organických látek (Mondal et al., 2013). Sorpční kapacita biocharu byla zlepšena přidáním skořápek arašídů pro adsorpci  $\text{Cd}^{2+}$ , která se zvýšila asi o 20% prostřednictvím pyrolýzy výchozí suroviny. Adsorpce  $\text{Hg}^{2+}$  se zvýšila o 90% pyrolýzou kukuřičného stonku a kukuřičných surovin, zatímco KOH aktivovaný biochar vykazoval 3,36 násobný nárůst adsorpční kapacity ve srovnání s neupraveným čistým biocharem pro odstranění  $\text{Cu}^{2+}$  (Jin et al., 2016). Bylo zaznamenáno, že další předběžné úpravy biocharu, například anaerobní digesce (kontrolovaná mikrobiální přeměna organických látek bez přístupu vzduchu), způsobily zvýšení o 25,6% povrchové plochy a změnu pH z téměř neutrálního na alkalický. Vícenásobné mechanismy odstraňování těžkých kovů zahrnují povrchové srážení za alkalických podmínek, iontovou výměnu a komplexaci.

Použití kompozitů biocharu s oxidem kovu přitahuje významnou pozornost kvůli usnadnění adsorpce jak na matrici biocharu, tak na nanokrystaly z oxidů kovů. Výsledkem je, že adsorpční kapacity mohou být výrazně zvýšeny. Oxidy železa, které vedou ke vzniku magnetických kompozitů, byly studovány pro lepší odstranění arzenu s adsorpčními kapacitami 3,147 a 8,0 mg/kg. Oxidy železa byly více využívány kvůli schopnosti železa vytvářet dativní vazby se znečišťujícími látkami, například hydroxidem oxidu kovu se ukázalo, že vytváří monodentátní a bidentátní komplexy s arzenátovým iontem (Zhang et al., 2013a, b).

### **3.5 Podvojně vrstevnaté hydroxidy – LDHs**

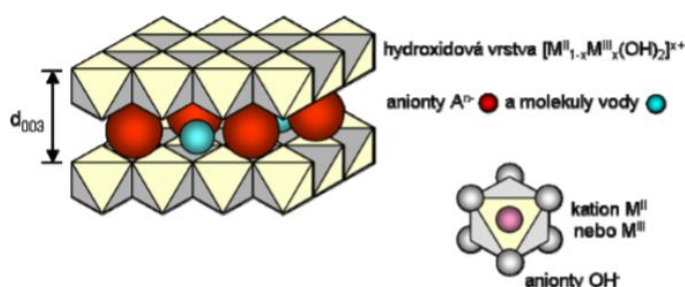
Podvojně vrstevnaté hydroxidy (layered double hydroxides, LDHs) jsou syntetické anorganické materiály, které se skládají z pozitivně nabitých kovových hydroxidových vrstev s interkalovanými anionty a molekulami vody, které obsahují snadno výměnné mezivrstevné ionty s velkým povrchem a s dobře definovanými strukturami. LDH vykazují užitečné vlastnosti pro řešení současných ekologických a průmyslových problémů a pro návrh nových kompozitů používaných ve vyspělých technologických procesech. Patří do skupiny aniontově interkalovaných anorganických funkčních materiálů, které jsou také známé jako sloučeniny typu hydrotalcitu ( $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) nebo aniontových jílu. Tyto materiály nejsou v přírodě tak převládající jako známé kationtové jíly (Alberti and Costantino, 1996).

Struktura hydrotalcitu je z krystalochemického hlediska příbuzná struktuře hydroxidu hořečnatého (brucitu),  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , je to oktahedral obklopených hydroxidovými ionty  $\text{Mg}^{2+}$ . Tyto oktahedralové jednotky tvoří nekonečně mnoho plochých vrstev, formou sdílení okrajů s vazbou O-H kolmo na rovinu vrstev (Rives, 2001). V mříži podvojných vrstevnatých hydroxidech jsou trojmocné kationty M(III) (tj.,  $\text{Al}^{3+}$  v hydrotalcitu), které nahrazují některé kationty  $\text{Mg}^{2+}$  ve vrstvách brucitu, což vede k pozitivně nabitým hostitelským vrstvám, zatímco v interlamelární oblasti se anionty nacházejí v hydroxidových mezivrstvových galeriích pro udržení elektroneutality s molekulami krystalové vody (Obr. č. 3). Hostitelské vrstvy jsou vzájemně na sebe uspořádány a vytvářejí tak trojrozměrnou strukturu. Obecný vzorec pro ostatní členy LDH skupiny, založený na kombinaci dvojmocných a trojmocných kovových kationtů, můžeme vyjádřit následovně:



$\text{M}^{\text{II}}$  a  $\text{M}^{\text{III}}$  je dvojmocný a trojmocný kovový kation (divalentní kationty: Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, trivalentní kationty: Al, Mo, Fe, Co, Cr, Ga) a  $\text{X}^{m-}$   $m$ -mocný anion  $[\text{M}(\text{II})_{1-x}\text{M}(\text{III})_x(\text{OH})_2]^{x+}$  představuje vrstvu a  $[\text{X}^{m-}_{x/m}\times n\text{H}_2\text{O}]^{x-}$  mezivrstvy (Obr. č. 4), (Alberti and Costantino, 1996).

Tetravalentní kationty jako  $\text{Zr}^{4+}$  a  $\text{Sn}^{4+}$ , také mohou být začleněny do vrstev podvojných vrstevnatých hydroxidů, pouze struktura  $\text{LiAl}_2$ -LDH je s monovalentním kationtem. Rozdíly mezi iontovými poloměry dvojmocných a trojmocných kovových kationtů M(II) a M(III), (Alberti and Costantino, 1996), stejně jako produkty rozpustnosti M(II)  $(\text{OH})_2$  a M(II)  $\text{CO}_3$  hraje roli při definování možnosti rozsahu kovových kationtů vytvářet podvojně vrstevnaté hydroxidy.



Obr. č. 3. Struktura podvojně vrstevnatého hydroxidu (Jakubíková a Kovanda, 2010).

Spojení mezi hydroxidovými vrstvami a anionty v mezivrství můžeme posoudit jako slabé a za příslušných podmínek může docházet k jejich výměně. Podvojně vrstevnaté hydroxidy proto mohou fungovat jako hostitelský rámec pro interkalaci rozmanitých látek a sloučenin (Choy and Park, 2004).

U přirozených vrstevnatých dvojitých hydroxidů je chemické složení hlavní výchozí charakteristickou vlastností pro rozlišení jednotlivých minerálů včetně jejich názvů. Aktivační metody zahrnují hydrotermální aktivaci, sulfonaci (aromatická substituce), magnetické impregnování biocharů. Nanokompozitů  $\text{FeCl}_2/\text{Fe}_2\text{Cl}_3$ , oxidů kovů (nanočástice aktivních látek v biocharu) a dalších.

Aktuálně jsou mezi přírodními vrstevnatými dvojitými hydroxidovými minerály diagnostikovány následující hlavní kationové kompozity:  $\text{MgAl}$  (hydrotalcit-magnesit),  $\text{MgFe}$  (pyroaurit-sjogrenit),  $\text{NiFe}$  (honessit-reevesit),  $\text{NiAl}$  (takovit),  $\text{CuAl}$  (stichtit) atd. Zvláštní typ LDH, který obsahuje pouze železo jako kation v brucitových vrstvách, se nazývá zelená rez,  $\text{Fe(II) Fe(III) -LDH}$ . Vrstvené dvojitě hydroxidy syntetizované v laboratoři mohou obsahovat různorodou kombinace kationů  $\text{M}^{2+}$ - $\text{M}^{3+}$  v závislosti od společného vysrážení divalentních a trivalentních solí kovů v alkalických podmínkách.

Jednou z hlavních charakteristik dvojitých hydroxidů je, že v majoritních případech dochází pouze ke slabým vazbám mezi interlamelárními ionty, molekulami a hostitelskou strukturou. Proto může být mezi vrstvami vloženo velké množství aniontových typů během vytváření lamelární struktury. Skladby interlamelárních oblastí jsou hůře charakterizovány nežli hlavní vrstvy. U dvojitých hydroxidů v rentgenových difraktogramech pozoruje pravidelné skládání vrstev obsahujících malé množství aniontových sloučenin, jako jsou halogenidy, uhličitany a sulfáty s bazální vzdáleností 1,1 nm.

- halogenidy ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ )
- organické anionty  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{COO}^-$
- nekovové oxoaniony  $\text{BO}_3^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$

S objemnými anionty ve většině případů skládání vrstev již nezobrazuje uspořádání na dlouhé vzdálenosti a difraktogramy ukazují pouze čáry související s bazálním rozestupem a strukturou hlavních vrstev (Wang et al., 2018).



K nejběžnějšímu způsobu výroby LDHs patří precipitace. Je založena na pomalém aplikování ve vhodném poměru směsného roztoku dvojmocných a trojmocných solí kovů. Druhý alkalický roztok se přidá do reaktoru, aby se udržovala hodnota pH ve zvolené hodnotě vedoucí ke společnému vysrážení dvou kovových solí. Mechanismus společného srážení je v ideálním případě založen na kondenzaci hexa-aqua komplexů v roztoku, což vede k tvorbě vrstev podobných brucitu s téměř rovnoměrně rozloženými kovovými kationty a s volnými interlamelárními anionty. Společná tvorba hlavních vrstev a interlamelárních domén probíhá ve velmi raném stádiu procesu bez jasného separování vzájemně propojených vrstev (Rives, 2001).

V závislosti na podmínkách srážení je možné získat krystalické vrstevnaté dvojité hydroxidy nebo zdánlivě amorfní materiály. Některé parametry, které ovlivňují běh experimentu, jsou:

1. teplota v reaktoru
2. pH reakčního média
3. koncentrace roztoku soli kovu
4. koncentrace alkalického roztoku
5. průtok reakčních složek

Technologie použití (hydro) tepelné úpravy po společné precipitaci je nutné pro zvýšení výtěžnosti amorfních nebo slabě krystalizovaných materiálů. Proces zrání se provádí během několika hodin nebo dokonce dnů zahříváním suspenze vrstevnatých dvojitých hydroxidů při teplotách v rozmezí od 0 až do 100 ° C.

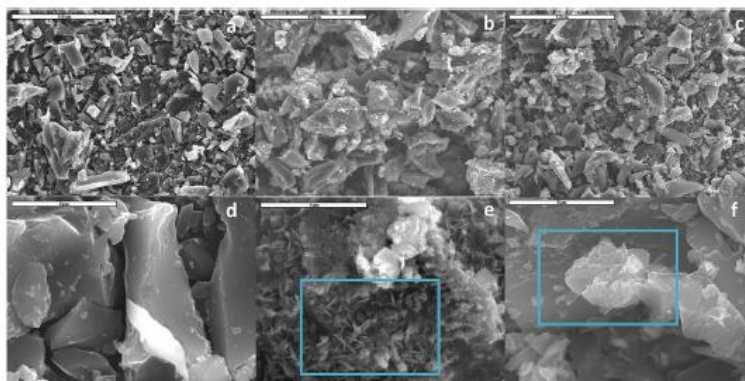
Kompozity biocharu s MnAl-LDH ukázaly dobrou efektivitu pro odstranění Cu(II). Úspěšná syntéza kompozitu biocharu/MnAl-LDH byla potvrzena z údajů rentgenové difrakce (XRD), Fourierovy transformované infračervené (FTIR) a skenovací elektronové mikroskopie (SEM) vybavené energo disperzním spektrometrem (EDS). Retenční proces zahrnuje povrchové srážení  $\text{Cu}_{2.5}(\text{OH})_3\text{SO}_4$  a isomorfní substituci Mn(II) s Cu(II). Kinetika a izotermické studie ukázaly, že adsorpce  $\text{Cu}^{\text{II}}$  na biochar/MnAl-LDH sledovala Langmuirovo model pseudo-druhého řádu. Rychlost konstanty  $k_2$  se zvyšuje s pH roztoku. Maximální adsorpční kapacita Cu(II) na biocharu/MnAl-LDH byla 74,07 mg/g. V porovnání s jinými modifikovanými biochary s aktivním uhlím vykazoval biochar/MnAl-LDH vyšší

sorpční účinnost a potenciální aplikovatelnost pro odstraňování těžkých kovů z odpadních vod (Wang et al., 2018).

Pozitivní výsledky sorpce As(V) byly prokázány i pro biochar modifikovaný pomocí Ni/Fe LDHs. (Obr. č. 4). Kompozity byly syntetizované:

- a) pyrolýzou borovicové dřevní hmoty modifikované s Ni/Fe-LDH, (NFMF)
- b) srážením LDH na neupravených biocharech borovicové dřevní hmoty (NFMB)

Rentgenová difrakce (XRD) a skenovací elektronová mikroskopie (SEM) naznačují, že Ni / Fe-LDH má vrstvenou strukturu, která byla ukotvena na uhlíkatém povrchu obou typech kompozitů. Maximální sorpční kapacita NFMF a NFMB (1,56 g/kg a 4,38 g/kg) byla výrazně zvýšena oproti nemodifikované kapacitě. Výsledky, jako je zvýšená sorpce při nižším pH roztoku, naznačují, že elektrostatické přitahování a povrchová komplexace s hydroxylovými (OH) skupinami jsou hlavní sorpční mechanismy (Wang et al., 2018).



Obr. č. 4. SEM pro čistý neupravený biochar vyrobený z borového dřeva - (a, d.), Ni a Fe pyrolyzován společně s dřevní hmotou (b, e) a Ni a Fe přidán do biocharu (c, f,) zvětšení 1000 (a, b, c) zvětšení 10 000 (d, e, f) (Wang et al., 2016).

## 4. Lokality dotčené těžbou antimonitu na Slovensku

Pro kolonové experimenty s důlními vodami kontaminovanými As a Sb byly vybrány vody ze dvou opuštěných dolů Pezinok a Dúbrava, které jsou situovány ve Slovenské republice (Obr. č. 5). Odebrané vody z vytékajících výstupů odvodňovacích dědičných štol důlních děl byly použity k testování retenční účinnosti biocharu modifikovaného pomocí Mg-Fe LDHs. Účinnost kompozitu byla porovnávána s LDH bez přítomnosti biocharu s dalšími typy modifikovaného biocharu.



Obr. č. 5: Schematická mapa znázorňující umístění studovaného důlního díla Dúbrava a Pezinok (Hiller et al., 2012).

### 4.1 Lokalita Dúbrava

Opuštěný důl Dúbrava, je situovaný v severní části Nízkých Tater asi 7 km jižně od obce Dúbrava (Obr. č. 5). V minulosti byl nejvýznamnějším producentem antimonové rudy (Sb). Ve vodách odvodňujících důlní dílo, důlní výsypky a skládky hlušin je přítomný Sb v koncentracích dosahujících až 9 300  $\mu\text{g/L}$ . Důlní vody jsou tak zdrojem kontaminace potoka Paludžanka a podzemních vod. Důkazem jsou lokální zvýšené koncentrace Sb ve studních (126  $\mu\text{g/L}$ ), převyšující limit Sb pitné vody 5  $\mu\text{g/L}$ . Ačkoli koncentrace Sb v důlních vodách jsou ředěné v místech přítoku

do povrchových toků v potoku Paludžanka zůstávají díky okolním důlním hlušinám téměř konstantní (128  $\mu\text{g/L}$ ), (Ondřejková et al., 2013).

Rudní mineralizace v Nízkých Tatrách je tvořena hydrotermálními ložisky žilního typu, místně substituované venulovým typem žil. Skály ložiska Dúbrava se skládají převážně z biotitických granodiorit a tonalitů a v podstatně menší míře se skládá z žuly, aplity, pegmatity a podřízené diority a bazanity (Chovan, 1990). Prodloužená těla migmatitů a rul představují relikvie krystalického krytu Nízkých Tater (Flaková et al., 2013). Na ložisku Dúbrava lze rozeznat dvě mineralizační etapy. Starší, vysokoteplotní fáze je prezentována křemennými pyritovými žilami v bikonvexním tvaru obsahující impregnace wolframanu vápenatého ( $\text{CaWO}_4$ ). Pozdější sulfidická mineralizace je složena Fe-dolomitem  $\text{FeCa}(\text{CO}_3)_2 + \text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$  a bismuthitem  $(\text{BiO}_2)\text{CO}_3$ , tetradymitem ( $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ ), chalkopyritem ( $\text{CuFeS}_2$ ), chalcostibitu ( $\text{CuSbS}_2$ ) a tetraedritem ( $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ).

Hlavními rudními minerály v této lokalitě jsou stibnit ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) a pyrit ( $\text{FeS}_2$ ). Arsenopyrit ( $\text{AsFeS}$ ), antimon ( $\text{Sb}$ ), biosulfosalty, sfalerit ( $\text{ZnFeS}$ ), tetraedrit ( $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ), bournonit ( $\text{PbCuSbS}_3$ ), chalcostibit ( $\text{CuSbS}_2$ ), nativní čisté zlato. Nejčastějšími minerály jsou křemen ( $\text{SiO}_2$ ), kalcit ( $\text{CaCO}_3$ ), Fe-dolomit a baryt ( $\text{BaSO}_4$ ). Antimonit se vyskytuje v jemno i hrubo-krystalické formě, v žilní výplni se často vyskytuje ve formě žilek o mocnosti od několika centimetrů (Ondřejková et al., 2013).

## 4.2 Lokalita Pezinok

Opuštěné důlní dílo Pezinok je situované v jižní části Malých Karpat, 6 km severozápadním směrem od okresního města Pezinok, Slovenská republika. Rudné ložisko je významným zdrojem znečištění As a Sb, které lze sledovat v horních horizontech půdních vrstev a odvodňovací dědičných štol, včetně odkalovačů důlního odpadu obsahující pyrit ( $\text{FeS}_2$ ), arzenopyrit ( $\text{FeAsS}$ ) a berthierit ( $\text{FeSb}_2\text{S}_4$ ).

Geologická charakteristika rudných mineralizací dělá tuto lokalitu jednou z nejzajímavějších na území Slovenska. Samotná rudní tělesa (s antimonitovou a pyritovou mineralizací) představovaly poměrně rozsáhlé ložiska i ve srovnání s jinými ložisky na Slovensku. Rudné mineralizace jsou vázány převážně na pruh

metamorfovaných vulkano-sedimentárních hornin paleozoického věku (amfibility, aktinolitické břidlice, ruly, sericiticko-chloritické fylity, kvarcitu a tlustší polohy grafitického břidlic a grafitického fylity) ve starší literatuře označované jako "Pezinsko-Pernecké krystalinikum". (André a kol. 1999, Sombathy, 2004).

Ložisko je situováno v produktivní zóně Pezinsko-Pernecké krystaliniky se starším pyritovým zrudněním - uprostřed krystalických břidlic (Amfibolit, aktinolitických břidlic, rul apod.) se žilními tělesy žul. Zrudnění se váže na mohutnou poruchovou zónu, zvrásněných variabilních dehtových (grafitického) břidlic a grafiticko-sericitických fylit. Hydrotermální rudy obsahují zlatonosný pyrit ( $\text{FeS}_2$ ), arsenopyrit ( $\text{FeAsS}$ ) a stibnit ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ), jakož i méně hojný gudmundit ( $\text{FeSbS}$ ), primární kermesit ( $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$ ) a valentinit ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), (Majzlan et al., 2016).

## 5. Materiály a metodika

### 5.1 Odběr důlních vod

Pro účely testování retenční schopnosti kompozitu Mg-Fe LDHs-biochar v průtokovém systému v laboratorních podmínkách byly průběžně odebírány důlní vody z lokalit Pezinok a Dúbrava v průběhu roků 2018 a 2019. Vzorky vod byly odebrány do 10 L plastových barelů takovým způsobem, aby byl v barelech limitovaný prostor na vzduch a byla omezená retence metaloidu pomocí vznikajících oxyhydroxidů Fe. Vody byly převezeny a skladovány v laboratoři Fakulty životního prostředí, při teplotě cca 21 °C ±2 °C. Iniciální koncentrace prvků včetně sledovaných metaloidů byla v důlních vodách stanovena pomocí optického emisního spektrometru ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spectrometry, Agilent Technologies 720 Series). Jedná se o atomovou spektroskopii - optický emisní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem.

### 5.2 Studované adsorbenty

V laboratorních podmínkách byly připraveny čtyři typy adsorbentů pro odstranění sledovaných metaloidů v průběhu kolonových experimentů:

- **Biochar**
- **AMOchar**
- **Fe-kal**
- **Mg-Fe LDHs**
- **Mg-Fe LDHs-biochar**

#### 5.2.1 Biochar

Biochar z dřevné biomasy ve frakci < 0.5 mm s velikostí povrchu 257 m<sup>2</sup>/g. Tento biochar byl určen pro samotný kolonový test v neupravené formě, ale posloužil i pro modifikaci pomocí podvojného hydroxidu Mg-Fe LDHs a také pro výrobu dalšího modifikovaného kompozitu pomocí oxidů manganu (AMOchar).

## 5.2.2 AMOchar

Biochar z dřevné biomasy modifikovaný čistým amorfním oxidem Mn (AMO) byl připraven smícháním 0,5 L roztoku 0,4 M  $\text{KMnO}_4$  (manganistan draselný) s biocharem společně s 0,5 L 1,4 M roztoku glukózy (Della Puppa et al., 2013). Výsledný gel byl poté několikrát promyt dionizovanou vodou, sušen při laboratorní teplotě a následně rozemlet (Trakal et al., 2018).

## 5.2.3 Fe-kal

Kaly bohaté na železo pocházející z dědičné štoly po těžbě černého uhlí z černouhelných dolů Rosicko-oslavanského uhelného revíru Jihomoravského kraje, Byly použité jako zdroj Fe do syntézy Mg-Fe LDHs, kterými bol v dalším kroku modifikovaný dřevný biochar. Kaly byly odebrány a následně vysušeny při 120 a 600 °C po dobu 12 hodin. Z důvodu vyššího obsahu stabilních Fe-krystalických fází a zbytkových Mn oxidů v případě kalu vysušeného při vyšší teplotě, byl pro účely syntézy kompozitu LDH-biochar dále používán pouze kal sušený při 120°C (Obr. č. 6).



Obr. č. 6: Upravené schéma přípravy železitého kalu pro modifikace LDH s biocharem, certifikované metodika Veselská et al., (2019)

## 5.2.4 Mg-Fe LDHs

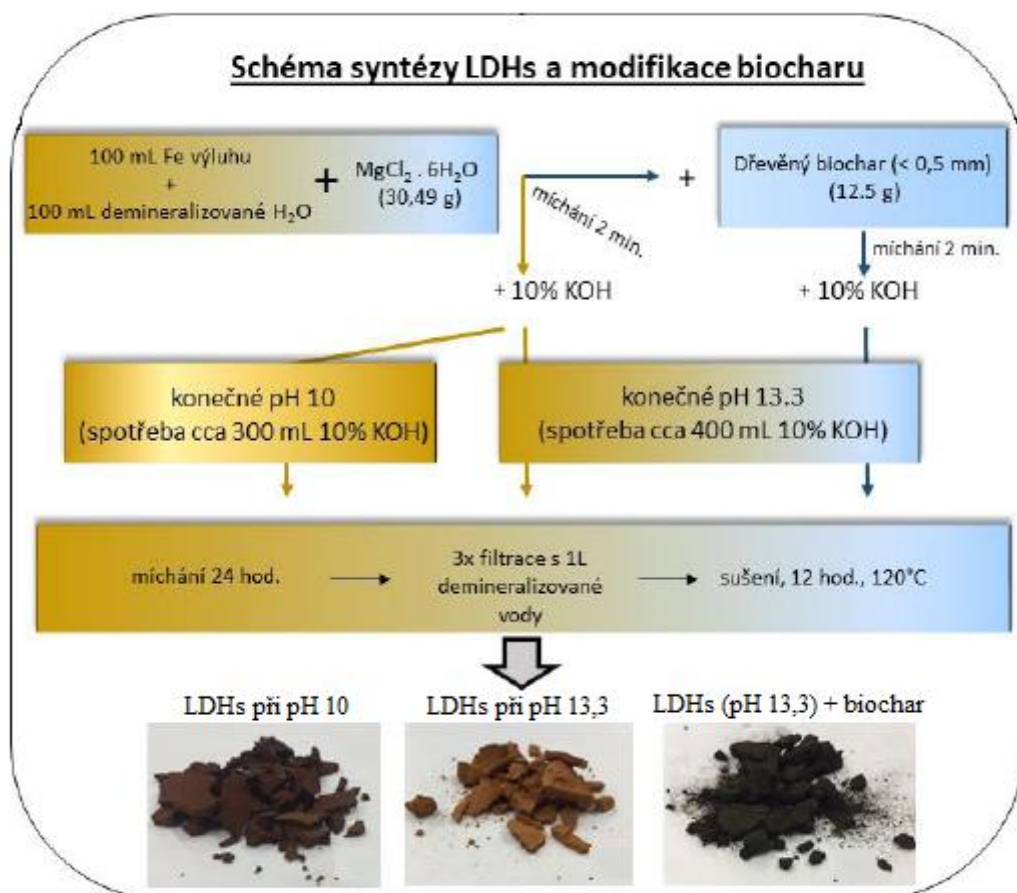
Metodika syntézy Mg-Fe LDHs v prvním kroku spočívá v kyselé hydrolyze Fe kalu (Wei et al., 2005; Li et al., 2007) a následné využití Fe výluhu v koprecipitační reakci s  $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  v alkalickém prostředí (Seida et al., 2001; Hudcová et al., 2017). Fe kal byl vystaven působením  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , v daném poměru pevná-kapalná fáze 1:5 při teplotě 20–25°C a to po dobu 24 hod. Po této době byl kal odstředěn a přefiltrován (Obr. č. 7). Dle podmínek syntézy LDHs 4:1 byl Fe výluh naředěn ve 200 mL deionizované vody v poměru 100 ml Fe výluhu a 100 ml deionizované vody. V

celkovém objemu 200 ml bylo následně rozpuštěno 34.49 g  $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ , což zodpovídá 0.15 mol/L. Roztok byl po dobu 2 min. intenzivně míchán a následně titrován 2.5M roztokem KOH. Výsledná směs byla po dobu 24 hod. míchána při teplotě 20-25 °C, zfiltrována pomocí vakuové filtrace (celulóza, filtrační papír 84 g/m<sup>2</sup>) a zůstatková pevná fáze byla promytá demineralizovanou vodou s cílem odstranit zbytkové stopy chemikálií, např. Cl<sup>-</sup>. Mokrý vzorky pevné fáze byly sušené za stejných podmínek jako železitý kal tedy při teplotě 120 °C po dobu 12 hod. Před použitím LDHs v dalších kolonových experimentech byly vzorky nadrceny, díky čemuž produkt získal podobu práškového vzorku, podle certifikované metodiky (Veselská et al., 2019).

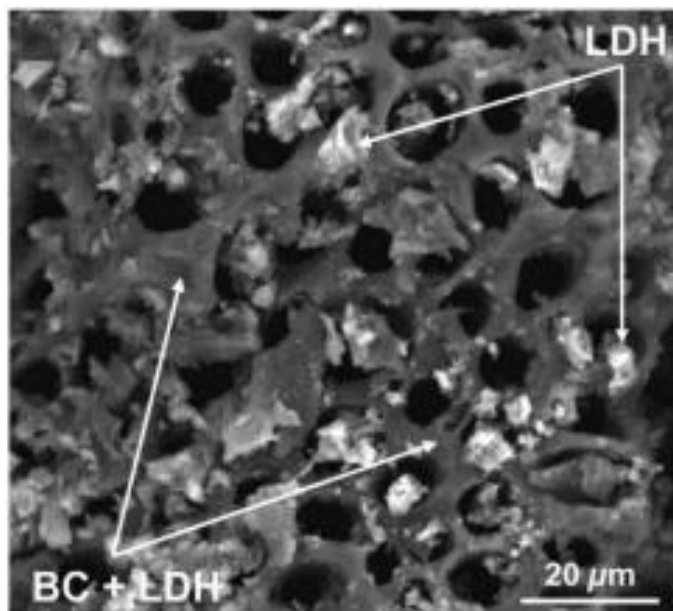
### 5.2.5 Mg-Fe LDHs-biochar

Kompozit Mg-Fe LDHs-biochar vzniká spoluvysrážáním LDHs na povrchu dřevného biocharu, který funguje jako nosič LDHs a současně je tímto i zvýšena jeho retenční účinnost (Obr. č. 7). Za účelem syntézy byl dřevěný pyrolyzovaný biochar zvolen ve frakci < 0.5 mm s velikostí povrchu 257 m<sup>2</sup>/g. Koprecipitační reakce Fe výluhu s  $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  v alkalickém prostředí bylo následně titrován 2.5M roztokem KOH až do pH 10 anebo 13.3. Aplikování biocharu do procesu syntézy LDHs bylo provedeno v průběhu dvou minutového intenzivního míchání těsně před započítím titrace 2.5M roztokem KOH (Obr. č. 7, 8) v poměru LDH : biochar, 2 : 1 podle Trakal et al., (2018). V případě Mg-Fe LDHs-biochar se tedy jedná o spoluvysrážání LDHs na povrchu biocharu, dojde ke zvýšení jeho adsorpční účinnosti zejména pro metaloidy (As, Sb). Celkový výtěžek finálního kompozitu LDH-biochar činil (23 g LDHs + 12.5 g biochar), což odpovídá požadovanému poměru 2:1 (Veselská et al., 2019).





Obr. č. 7: Schéma modifikace syntézy Mg-Fe LDHs a kompozitu Mg-Fe LDHs-biochar (Veselská et al., 2019).



Obr. č. 8: SEM (skenovací elektronová mikroskopie), Mg-Fe LDHs-biochar (BC+LDH), Mg-Fe LDHs (LDH), (Trakal et al., 2019).

## 5.3 Kolonové experimenty

Kolonové experimenty pro jednotlivé adsorbenty a vzorky důlních vod byly rozděleny podle několika základních parametrů - průtok (ml/min) kontaminovaných vod, celková délka experimentu, a hmotnost (g) jednotlivých adsorbentů v koloně. Kontaminovaná voda protékala kolonou kontinuálně a vzorky na výstupu z kolony byly odebírány v předem stanovených časových intervalech pomocí automatického frakčního sběrače.

Jednotlivé parametry byly nastaveny na kalibrovaných laboratorních přístrojích (*pumpy ECO RAD-PUMPa PCD 31.2, ICS intervalový sběrač Watrex DeltaChrom™ FC 500*). Odebrané vzorky byly umístěny do chladicího zařízení a zaslány na chemický rozbor (ICP-OES, Agilent Technologies 720 Series). Průběh adsorpce sledovaných metaloidů v jednotlivých kolonových experimentech byl vyjádřen pomocí průrazových křivek a byla popsána retenční účinnost jednotlivých adsorbentů.

Systém průtokových kinetických kolonových experimentů (Obr. č. 9) byl proveden v laboratorních podmínkách Fakulty životního prostředí ČZU. K experimentu byla použita důlní voda z lokalit Pezinok a Dúbrava, která byla vždy připravena v kádinkách v takovém množství, které odpovídalo potřebě průtoku k poměru časové dotaci připravených experimentů.

Jednotlivé experimenty byly nastaveny podle předem specifikovaných parametrů I, II, III a IV (Tab. č. 2-5). Parametry byly měněny z důvodu dosažení ideálního tvaru průrazové křivky. Typická křivka průniku zahrnuje zónu přenosu kontaminantů na adsorbenty, kde dochází k adsorpci. Chování průrazové křivky souvisí s tvarem adsorpční izotermy a je ovlivněno difúzními fázemi v pevném loži složené z adsorbentů, rychlost průtoku kapaliny ložem, vstupní koncentrace As a Sb a výška lože adsorbentů v koloně (Ahmed and Hameed, 2018).

<b>Parametr I.</b>		
Adsorbent:	Biochar, Mg-Fe LDHs, Fe-kaI, AMOchar	
	Hmotnost adsorbentů v koloně:	6g
	Výška lože v koloně:	7cm
Důlní voda:	Pezinok	
Délka experimentu:	24h	
Rychlost průtoku kolonou:	1mL/min	
Doba odběru vzorků:	9min	
Celkový čas odběru vzorků:	21h	
<b>Intervaly odběrů</b>		
1.h	odběry po 10 minutách	
2. - 5.h	odběry po 20 minutách	
6. - 10.h	odběry po 30 minutách	
10. - 24.h	odběry po 40 minutách	

Tab. č. 2: Parametr I.

<b>Parametr II.</b>		
Adsorbent:	Mg-Fe LDHs	
	Hmotnost adsorbentů v koloně:	3,5g
	Výška lože v koloně:	4,5cm
Důlní voda:	Důbrava	
Délka experimentu:	48h	
Rychlost průtoku kolonou:	1,5mL/min	
Doba odběru vzorků:	9min	
Celkový čas odběru vzorků:	48h	
<b>Intervaly odběrů</b>		
1. - 4.h	odběry po 20 minutách	
5. - 23.h	odběry po 60 minutách	
25. - 48.h	odběry po 120 minutách	

Tab. č. 3: Parametr II.

<b>Parametr III.</b>		
Adsorbent:	Mg-Fe LDHs-biochar, Mg-Fe LDHs- biochar (halfmass)	
Hmotnost adsorbentů:	Mg-Fe LDHs-biochar	5g
	Mg-Fe LDHs- biochar (halfmass)	2,5g
Výška lože v koloně:	4,5cm / 2cm	
Důlní voda:	Pezinok	
Délka experimentu:	24h	
Rychlost průtoku kolonou:	3mL/min	
Doba odběru vzorků:	3min	
Celkový čas odběru vzorků:	22(44)h	
<b>Intervaly odběrů</b>		
1. - 4.h	odběry po 20 minutách	
5. - 12.h	odběry po 60 minutách	
13. - 24.h	odběry po 120 minutách	

Tab. č. 4: Parametr III

<b>Parametr IV.</b>		
Adsorbent:	Mg-Fe LDHs-biochar : písek (1:9)	
	Hmotnost adsorbentů v koloně:	1 g
	Hmotnost písku v koloně:	9g, frakce 0,5-0,8mm
	Výška lože v koloně:	8cm
Důlní voda:	Pezinok	
Délka experimentu:	72h	
Rychlost průtoku kolonou:	2mL/min	
Doba odběru vzorků:	4min	
Celkový čas odběru vzorků:	22(44)h	
<b>Intervaly odběrů</b>		
0. - 6.h	odběry po 30 minutách	
6. - 72.h	odběry po 120 minutách	

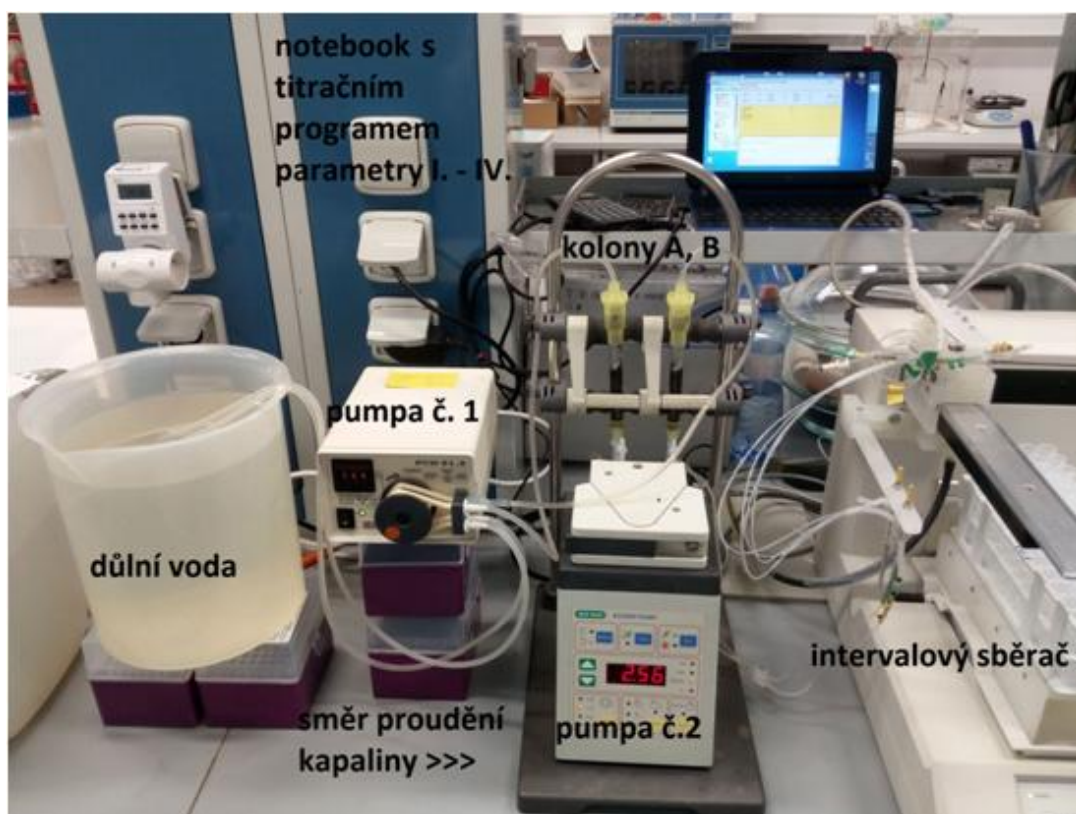
Tab. č. 5: Parametr IV

Vstupní důlní voda byla z kádinky vedena čerpadlem č. 1, PCD 31.2 (Obr. č. 9, 14) se silikonovým mechanickým segmentem do dvou průtočných kolon (Obr. č. 13, 15, 17, 18, 19). Kolony s testovanými adsorbenty (Biochar, AMOchar, Fe-kal, Mg-Fe LDHs, Mg-Fg LDHs-biochar), byly označeny písmeny A, a B. Dvoukanálové peristaltické čerpadlo EP-1 č. 2 pomáhala odčerpávat vodu z kolon do intervalového sběrače (Obr. č. 15).

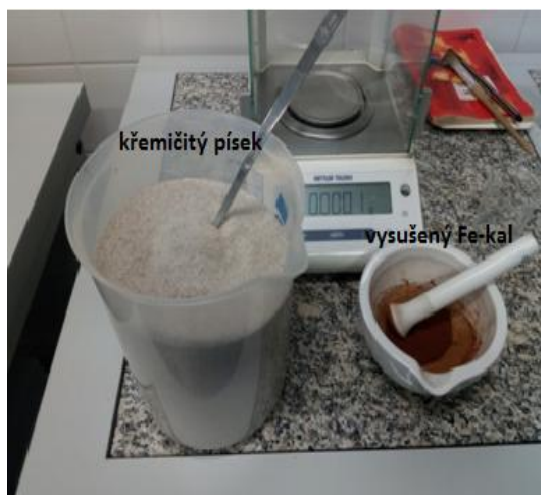
U některých adsorbentů byl průtok kapaliny problematický a pro odběr měřitelných vzorků bylo třeba podpořit proudění vody v koloně tímto čerpadlem. Z tohoto důvodu byla upravena gramáž v koloně u adsorbentu Mg-Fe LDHs-biochar na poloviční dávku z 5 g na 2,5 g. Výsledný sorbent byl nazván Mg-Fe LDHs-

biochar (halfmass). Pro kinetické kolonové experimenty byla vytvořena varianta míšení písku a adsorbentu Mg-Fe LDHs-biochar poměrem 9. dílů písku a 1. díl adsorbentu Mg-Fe LDHs-biochar z důvodu rovnoměrného průtoku důlní vody ložem v koloně. Průběh experimentu s tímto adsorbentem byl graficky znázorněn v grafu č. 9. (Obr. č. 19).

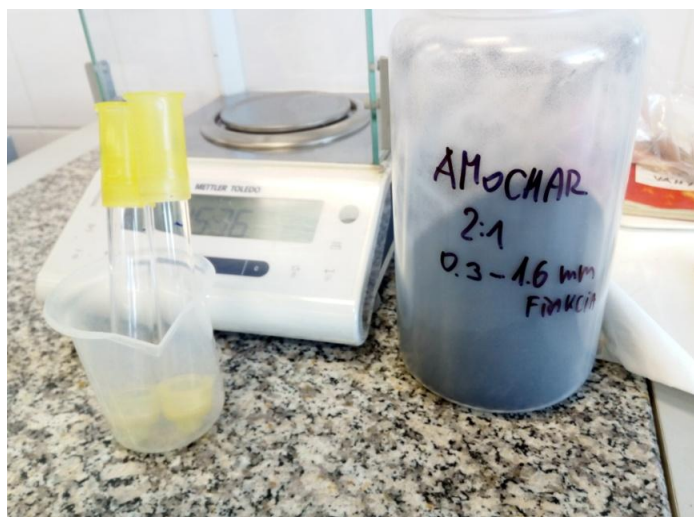
Přefiltrovaná voda byla druhou pumpou vedena do intervalového sběrače, kde odkapávala do připravených zkumavek (Obr. č. 15).



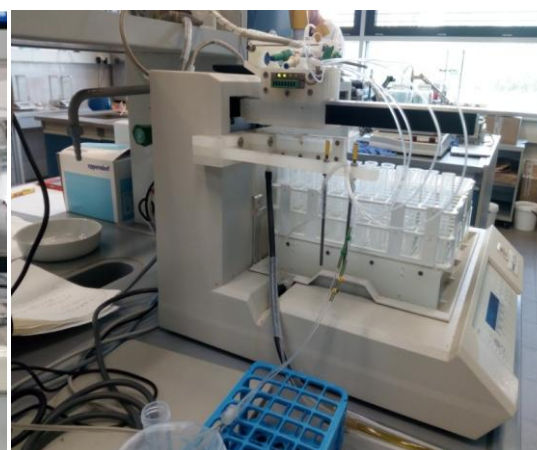
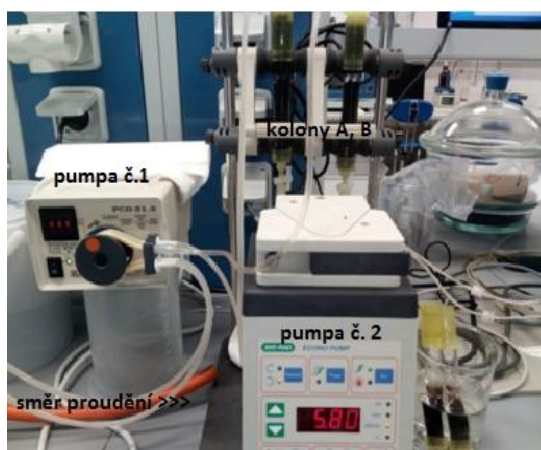
Obr. č. 9: Kolona průtokového experimentu.



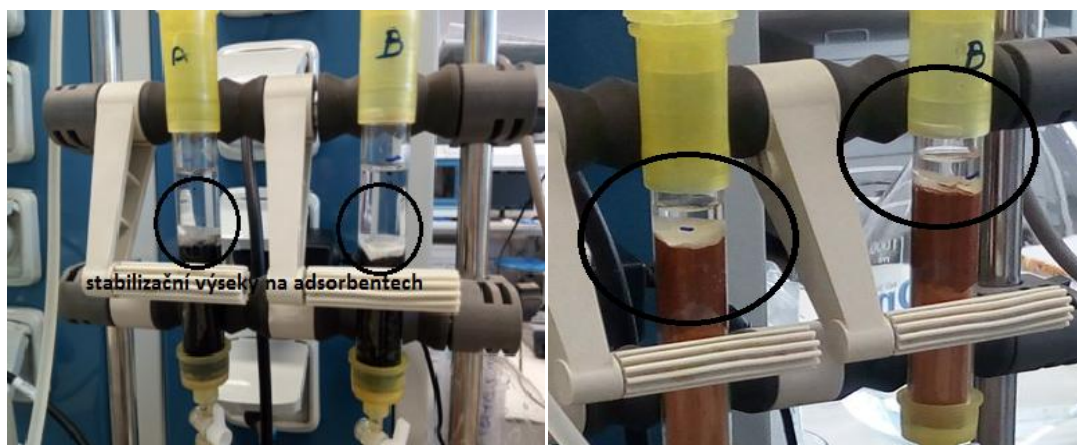
Obr. č. 10, Obr. č. 11: Problematická hydrofobní charakteristika adsorbentu Fe-kal byla řešena přidáním jemného křemičitého písku.



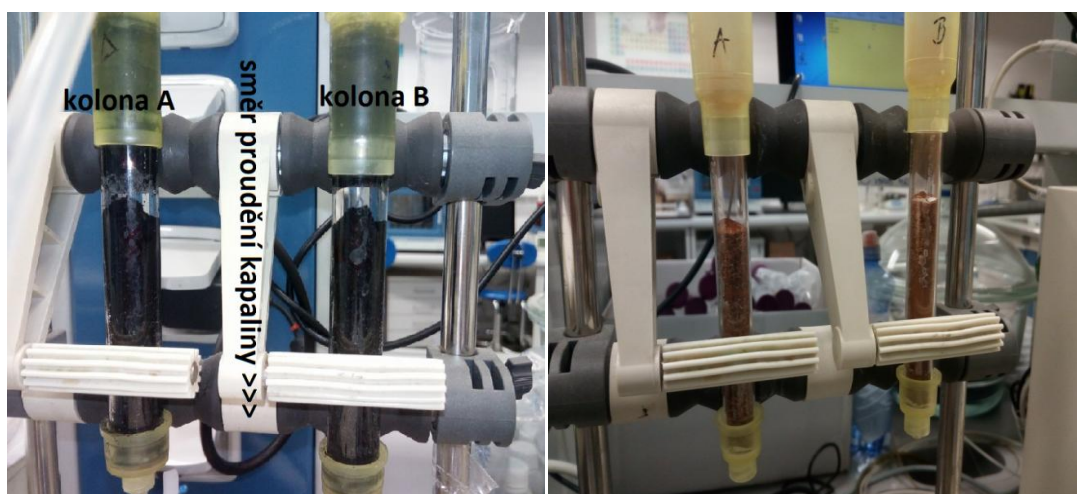
Obr. č. 12, Obr. č. 13: Zakládání a příprava nových kolon s AMOcharem s předem stanovenou váhou adsorbentu a výškou lože.



Obr. č. 14, Obr. č. 15: Využití dvou pump (č. 1., a č. 2.), pro filtraci důlních vod přes kolony A a B s vloženými adsorbenty. Průběh odběru jednotlivých frakcí zajišťoval intervalový sběrač Watrex DeltaChrom.



Obr. č. 16, Obr. č. 17: Stabilizační výseky pro rovnoměrný průsak kapaliny adsorbentem.



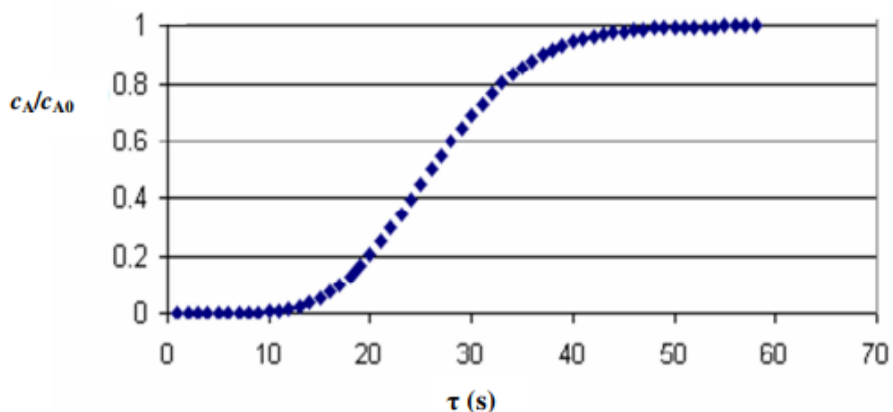
Obr. č. 18, Obr. č. 19: Připravené kolony s biocharem a směsí s pískem (vpravo).

Na obrázku č. 16 a 17, vidíme usazené stabilizační papírové výseky uvnitř v kolonách na biocharu, který působily jako usměrňovač rovnoměrného prosakování důlní vody adsorbentem. Výseky eliminovaly průtok důlní vody případným nežádoucím kanálkem vytvořeným v adsorbentu a rovnoměrně rozložil průtok nasycenou zónou pevného porézního adsorbentu a umožnil tak využít jeho maximálního retenčního potenciálu.

### 5.3.1 Průrazová křivka

Zobrazení průběhu adsorpce vyjadřuje paralelu mezi adsorbentem, časem a průtokovou tekutinou (Obr. č. 20). Ideální stav průrazové křivky je co nejvyšší sorpci sledovaných prvků As a Sb adsorbentem, vyjádřenou v grafu nulovým obsahem As a Sb zobrazenou v čas  $t_0$  až  $t_x$ . Pozvolné sycení sorbentu vedoucí k plnému nasycení a

dosažení stejné hodnoty  $A_s$  a  $S_b$  ve vstupních vzorcích důlních vod s výstupem z kolon. Křivka má typicky exponencionální vývoj (Andreiadis, 2005).



Obr. č. 20 : Grafické zobrazení průrazové křivky (Shen et al., 2010).

Grafické zobrazení exponencionální křivky ukazuje dosažení času průrazu, to znamená, že na výstupu z kolon již nedochází k 100% sorpci  $A_s$  a  $S_b$  adsorbentem, ale koncentrace se dostane k hodnotě  $C_A/C_{A0} = 0,05$  (Ahmed and Hameed, 2018). Následuje čas nasycení adsorbentu, které určujeme podle  $t$  (s). Poměr koncentrace je shodný se vstupem a výstupem z kolony  $C_A/C_{A0} = 1$ .

Retenční účinnost v kolonových experimentech této diplomové práce, byla odečtena z průrazových křivek  $A_s$  a  $S_b$ , z minimálních a maximálních hodnot vyobrazených v grafech č. 1 – 8, užitím vzorce  $100 - C_A/C_{A0}$



## 6. Výsledky kolonových experimentů

Retenční účinnost Mg-Fe LDHs-biochar a Mg-Fe LDHs byla ověřena na vybraných důlních vodách s iniciálními koncentracemi As a Sb uvedenými v tabulce č. 6.

Důlní voda / adsorbent	As (mg/L)	Sb (mg/L)
Pezinok / Mg-Fe LDHs-biochar	0,23	0,44
Pezinok / Mg-Fe LDHs-biochar (halfmass)	0,27	0,44
Pezinok / Mg-FeLDHs-biochar : písek (1:9)	0,62	0,52
Pezinok / Mg-Fe LDHs	0,25	0,45
Důbrava / Mg-Fe LDHs	0,03	0,71
Pezinok / Fe-kal	0,62	0,52
Pezinok / Biochar	0,25	0,43
Pezinok / AMOchar	0,62	0,52

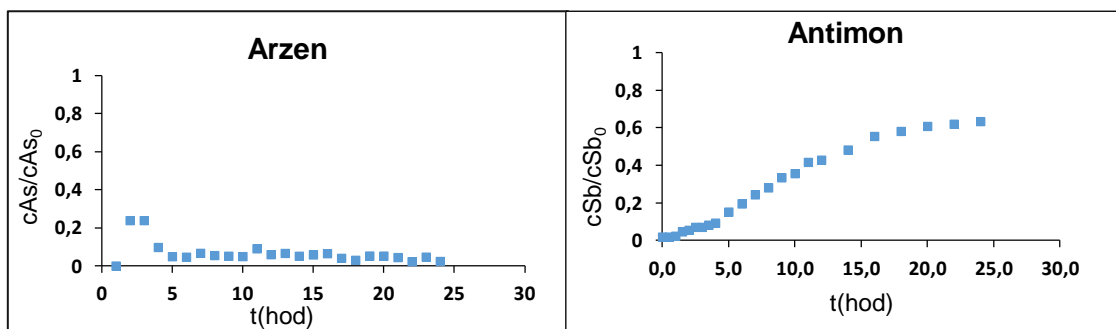
Tab. č. 6: Iničiální koncentrace As a Sb v důlních vodách použitých v kolonových experimentech pro konkrétní materiály. Varianta halfmass, poloviční navážka Mg-Fe LDHs – biocharu.

Retenční účinnost nově vytvořeného kompozitu Mg-Fe LDHs-biochar pro hlavní kontaminanty As a Sb byla porovnávaná s nemodifikovanou formou dřevného biocharu a s modifikovaným biocharem pomocí oxidů Mn (AMOchar). Stejně tak byla hodnocená retenční účinnost s materiály vstupujícími do syntézy LDH-biocharu tedy s Fe kalem a LDH syntetizovaného s použitím tohoto Fe kalu (Mg-Fe LDHs), (Graf č. 1. - 8).

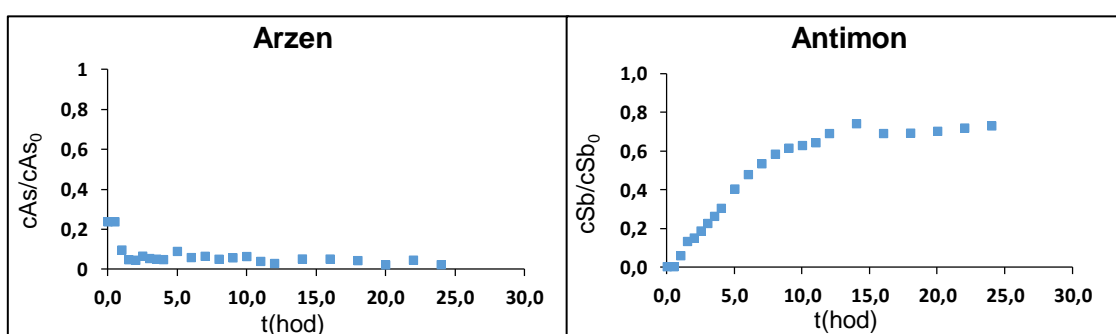
V průběhu kolonových experimentů se projeví velmi špatné hydraulické vlastnosti Fe-kalu, Mg-Fe LDHs a Mg-Fe LDHs-biochar. Tyto neumožňují důlní vodě dobře a snadno proudit, to se projevuje nízkou průtokovou rychlostí a ucpáváním kolony a souvisí to zejména se strukturou těchto materiálů – jedná se o velmi jemné drobné částičky.

Průtoky v kolonách, které byly nastaveny na 1 mL/min a celkové době experimentu 48. hodin pro adsorbent Mg-Fe LDHs-biochar a Mg-Fe LDHs, byly vzhledem k velmi malému průtoku (menší než 0,1 mL/min) ukončeny v polovině cyklu. Odebrané množství v jednotlivých frakcích nedosahovali ani 1 mL od 12 hodiny běžícího experimentu.

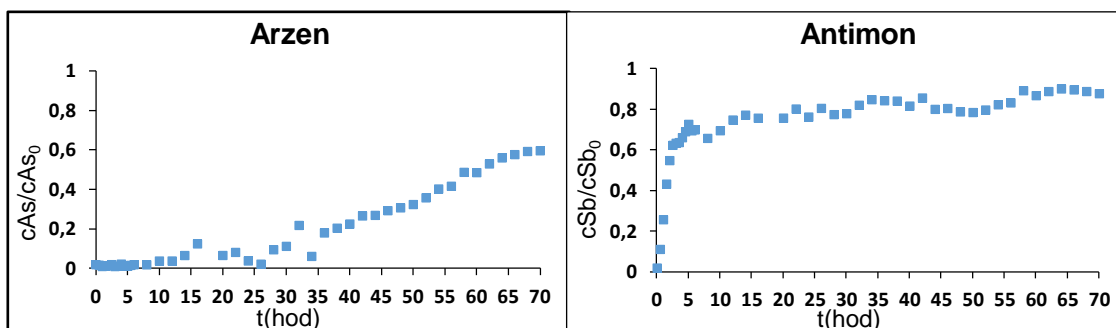
➤ Průrazové křivky jednotlivých adsorbentů:



Graf č. 1: Průrazová křivka adsorbentu Mg-Fe LDHs-biochar, důlní voda Pezinok.



Graf č. 2: Průrazová křivka adsorbentu Mg-Fe LDHs-biochar-halfmass, důlní voda Pezinok.

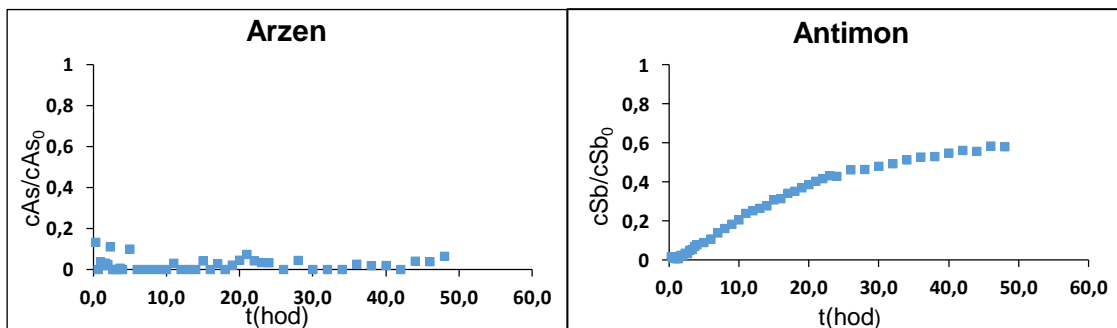


Graf č. 3: Průrazová křivka adsorbentu Mg-Fe LDHs-biochar smíchaného s pískem (1:9), důlní voda Pezinok.

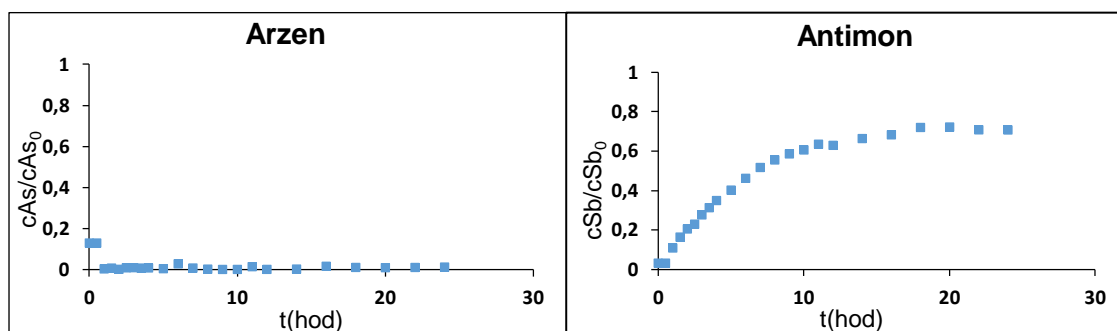
Kompozit Mg-Fe LDHs-biochar byl testovaný jen na důlní vodě z lokality Pezinok. Pro kompozit Mg-Fe LDHs-biochar byla zjištěna efektivita retenční účinnosti pro As. Retenční účinnost se během experimentu pohybovala na úrovni 98% u As po celou dobu experimentu ale jen 40 % pro Sb na konci experimentu (Graf č. 1, 9, 10).

Kompozit Mg-Fe LDHs-biochar (halfmass) dosahoval účinnosti 98% pro As po celou dobu experimentu a pro Sb se pohybovala v rozmezí 98% - 30% od začátku do konce experimentu (Graf č. 2, 11, 12).

Kompozit Mg-Fe LDHs-biochar (1:10) během experimentu dosahoval retenční účinnosti pro As 98% - 40% a pro Sb retenční účinnost klesala rozmezí 98% - 18% (Graf č. 3, 9, 10).

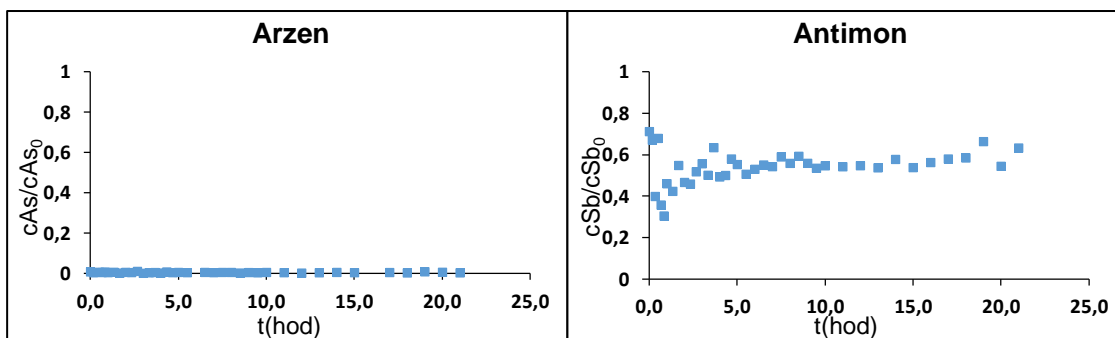


Graf č. 4: Průrazová křivka adsorbentu Mg-Fe LDHs, důlní voda Důbrava.



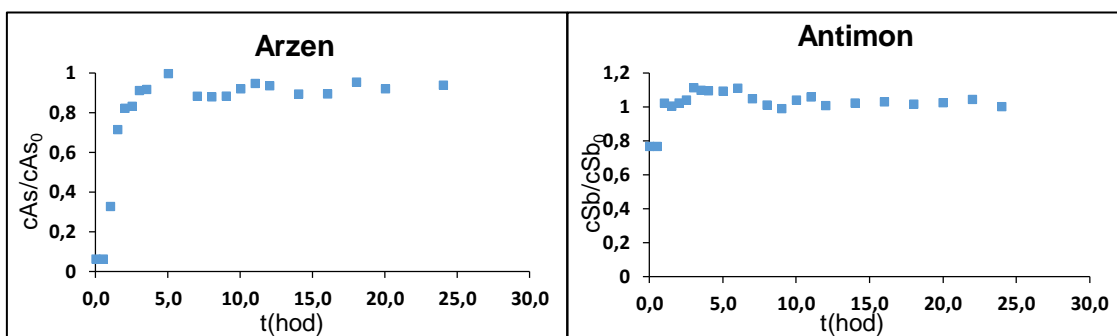
Graf č. 5: Průrazová křivka adsorbentu Mg-Fe LDHs, důlní voda Pezinok.

Materiál Mg-Fe LDHs byl testovaný na vody z lokality Důbrava i Pezinok. Retenční účinnost v případě As byla 98%, a zůstala nenaplněna až do konce kolonového experimentu jak pro vodu z Pezinku tak pro vodu z Důbravy (Graf č. 4, 5, 9, 11), podobně jako u kompozitu Mg-Fe LDHs-biochar. Retenční účinnost Mg-Fe LDHs pro Sb během experimentu klesala z 96% na 30% u vody z Pezinku a z 98% na 45% u vody z Důbravy (Graf č. 4, 5, 9, 10).



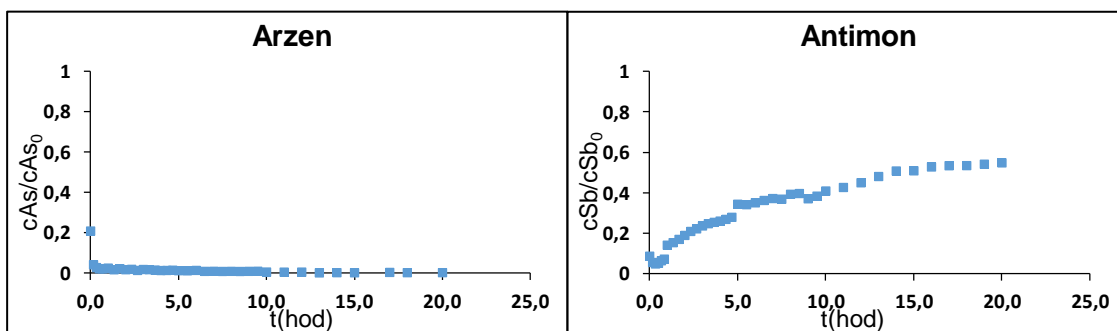
Graf č. 6: Průrazová křivka adsorbentu Fe-kal, důlní voda Pezinok.

Fe-kal jako základní produkt nově syntetizovaných LDHs a LDHs kompozitů se projevil jako schopný adsorbent pro As, kdy nedošlo naplnění jeho potenciálu retenční účinnosti, která pro As byla 98% (Graf č. 6, 11). Retenční účinnost pro Sb byla v případě tohoto adsorbentu 46%.



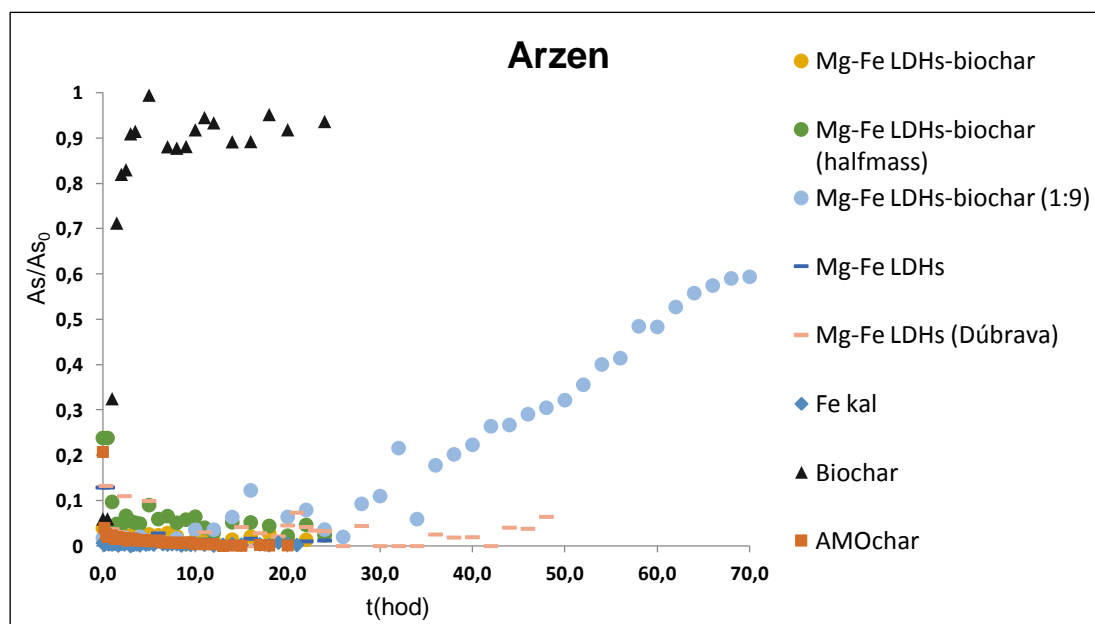
Graf č. 7: Průrazová křivka adsorbentu biochar, důlní voda Pezinok.

Křivka retenční účinnosti pro biochar v průběhu experimentu (Graf č. 7, 11) zobrazuje velmi rychlé naplnění retenční kapacity adsorbentu. Křivka je podobná pro As i pro Sb. Retenční účinnosti adsorbent u As dosáhl jen 17% a pro Sb 0% (Graf č. 6, 12).

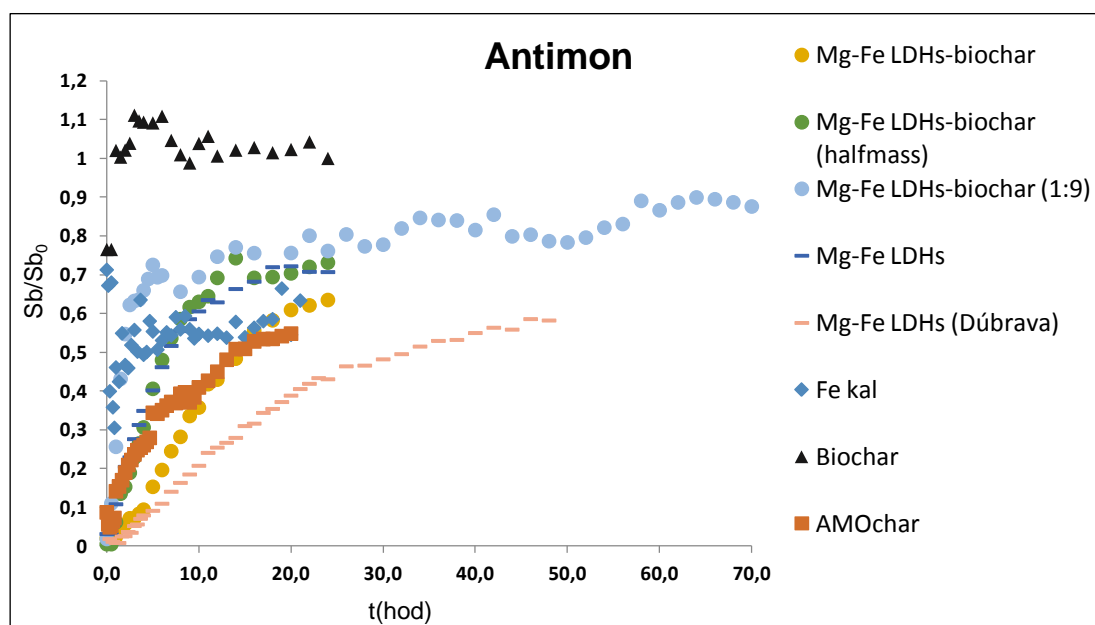


Graf č. 8: Průrazová křivka adsorbentu AMOchar, důlní voda Pezinok.

AMOchar modifikovaný biochar čistým amorfním oxidem Mn, se jeví se svojí retenční kapacitou pro As velmi dobře (Graf č. 8, 9) a po celou dobu experimentu držel retenční účinnost 98% a u Sb dosáhla retenční účinnost na konci experimentu jen 46%. (Graf č. 8, 12).



Graf č. 9: Porovnání průřezových křivek As pro všechny použité materiály.



Graf č. 10: Porovnání průřezových křivek Sb pro všechny použité materiály.

Podle zobrazených parametrů retenční účinnosti pro As v grafech č. 9 a č. 10 pro vodu Pezinok nelze jednoznačně vyhodnotit nejúčinnější adsorbent. Výsledky kolonových experimentů si jsou velmi podobné a u všech testovaných materiálů

dosahuje pro As 98%, kromě biocharu 17% a kompozitu s pískem Mg-Fe LDHs-biochar (1:10), který dosahuje na konci experimentu 40%. Pro Sb podle grafů č. 9 a č. 10 platí, že kompozit Mg-Fe LDHs-biochar dosahuje retenční účinnosti na konci experimentu 40%, pro Mg-Fe LDHs-biochar (halfmass) 30%. Pro verzi s pískem Mg-Fe LDHs-biochar (1:9) 18%. 30% má Mg-Fe LDHs a Fe-kal i AMOchar mají okolo 45-46%.

U důlní vody Dúbrava, která byla použita pro Mg-Fe LDHs (Graf č. 4) výsledky ukazují velmi dobrou retenční účinnost jak pro As 98% tak i pro Sb 45%, nicméně je třeba brát v potaz iniciální koncentrace hlavně u As (0,03 mg/L), pro Sb (0,71 mg/L) byla koncentrace blízká vodě Pezinok (Tab. č. 6).

Vyhodnocení parametrů (Tab. č. 2. - 5.) na průběh kolonových experimentů, jako jsou časy odběrů frakcí, výška lože adsorbentu v koloně nebo délka experimentu nemá přímý vliv. Zásadný se jeví typ adsorbentu umístěný v koloně, hmotnost adsorbentu, a zda byl adsorbent pro dostatečný a rovnoměrný průtok důlní vody smíchan s pískem ve variantě kompozitu Mg-Fe LDHs-biochar v poměru 1:9 (adsorbent 1 g : písek 9 g), (Graf č. 3).

Důlní voda / adsorbent	iniciální As (mg/L)	iniciální Sb (mg/L)	výstupní As (mg/L)	výstupní Sb (mg/L)
Pezinok / Mg-Fe LDHs-biochar	0,23	0,44	0,00	0,12
Pezinok / Mg-Fe LDHs-biochar (half.)	0,27	0,44	0,02	0,19
Pezinok / Mg-FeLDHs-biochar : písek	0,62	0,52	0,12	0,38
Pezinok / Mg-Fe LDHs	0,25	0,45	0,00	0,20
Dúbrava / Mg-Fe LDHs	0,03	0,71	0,00	0,20
Pezinok / Fe-kal	0,62	0,52	0,00	0,28
Pezinok / Biochar	0,25	0,43	0,21	0,44
Pezinok / AMOchar	0,62	0,52	0,01	0,16

Tab. č. 7: Iniciální a výstupní hodnoty důlních vod s obsahem As a Sb v kolonových experimentech jednotlivých adsorbentů.

Veškeré produkty syntézy včetně LDHs z Fe kalu a LDH-biochar (Mg-Fe LDHs-biochar) se projevily jako účinné adsorbenty As a Sb z důlních vod z vytypovaných lokalit v okolí Pezinku a Dúbravy (Tab. č. 7). Vlastnosti Mg-Fe LDHs vyrobeného pomocí Fe kalu jsou závislé na konečné hodnotě pH během syntézy adsorbentu. Retenční potenciál adsorbentů Mg-Fe LDHs, Mg-Fg LDHs-biochar pro As je po přibližně 60 hodinách experimentu nevyčerpaný a zůstává stále vysoký do ukončení experimentu po 72 hodinách.

## 7. Diskuze

Jemné nadrcení adsorbentu Mg-Fe LDHs-biochar a následné zhutnění způsobené průtokem důlní vody kolonou vedlo k vytvoření varianty experimentu s poloviční navázkou do kolony nazvané Mg-Fe LDHs-biochar (halfmass) a k variantě Mg-Fe LDHs-biochar (1:9) míšení adsorbentu s pískem. V průběhu experimentů v kolonových systémech se kompozit Mg-Fe LDHs-biochar (včetně jeho variací) projevil jako velmi účinný adsorbent.

Retenční účinnost v průběhu experimentů vyjádřená průřezovou křivkou u Mg-Fe LDHs-biochar (5g v koloně) vykazovala účinnost pro As 98% po celou dobu experimentu (Pezinok) a u Sb byla v rozmezí 98 - 30%. Varianta adsorbentu Mg-Fe LDHs-biochar (halfmass), při váze navážky adsorbentu 2,5g, byla retenční účinnost pro As 98% a Sb byla v rozmezí 98 - 30%. Varianta míšení písku s Mg-Fe LDHs-biochar (1:9), váha adsorbentu 1 g : 9 g váze písku, dala vzniknout lepší hydraulické propustnosti důlní vody kolonou. V této druhé variantě dále byla prodloužena časová dotace samotného kolonového testu na 72 hodin a navýšen objem důlní vody na 8,5 L (Tab. č. 5), retenční úspěšnost k poměru váhy adsorbentu k ostatním testovaným adsorbentům byla bezprecedentní u As na konci experimentu 40% a pro Sb 18%.

Je zřejmé, že úspěšnost retenční účinnosti As a Sb, je závislá na váze adsorbentu v koloně a rovnoměrné saturaci navážky v koloně důlní vodou. Mg-Fe LDHs-biochar 5g, Mg-Fe LDHs-biochar (halfmass) 2,5g a Mg-Fe LDHs-biochar (1:9), 1g.

Při porovnání s adsorbentem Mg-Fe LDHs syntetizovaným z Fe-kalu, který dokázal zachytit u důlní vody Pezinok iniciální As 0,25 mg/L výstupní 0,004 mg/L, iniciální Sb 0,45 mg/L výstupní 0,2 mg/L, při objemu důlní vody 4,5 L a důlní vody Důbrava iniciální As 0,03 mg/L výstupní 0,0007 mg/L, iniciální Sb 0,71 mg/L výstupní 0,2 mg/L, při objemu důlní vody 4,5 L. Křivka retenční účinnosti obecně vykazovala slibné výsledky pro As 98% Pezinok i Důbrava, a pro Sb byla v rozmezí 96 - 30% Pezinok a 96 - 45% Důbrava. Kompozit Mg-Fe LDHs-biochar v porovnání s Mg-Fe LDHs, účinněji odstraňuje As i Sb (Graf č. 9, 10), jen pokud zvážíme variantu Mg-Fe LDHs-biochar (1:9) s ohledem na parametry jednotlivých experimentů jako je váha navážky v koloně a objem důlní vody (Tab. č. 2 - 5).

Pro odstranění As a Sb z vodných roztoků jsou v současnosti využívané různé typy podvojných vrstevnatých hydroxidů. Lu et al., (2015) použili pro tento účel Zn-Fe/LDHs, přitom nastavení kolonových experimentů bolo podobné jako v našem experimentu. Podvojně hydroxidy byly smíšené s křemenným pískem v hmotnostním poměru 1:20. V koloně bylo umístěno 0,9 g adsorbentu a délka lože včetně písku činila 10 cm. Rychlost průtoku vody kolonou byl 0,6 ml/min a za 24 hodin se jednalo o celkový objem 0,9 L. Výsledky retenční účinnosti pro As dosahovaly 98% a pro Sb dosahovaly 99%.

Z kolonových testů vyplývá, že 1 kg materiálu Zn-Fe LDHs by mohl upravit 12 500 L znečištěné vody. Vysoká retenční účinnost Sb byla dosažena pravděpodobně z důvodu nízkého průtoku kapaliny kolonou (0,6 ml/min) a zvýšením účinnosti průtoku kapaliny kolonou díky přidanému písku (1:20), s přihlédnutím na naše parametry v tabulkách č. 2 - 5.

Vysoká retenční účinnost Fe-kalu, který dokázal zachytit u důlní vody Pezinok, iniciální As 0,62 mg/L výstupní 0,002 mg/L, iniciální Sb 0,52 mg/L výstupní 0,28 mg/L, při objemu důlní vody 4,5 L. Retenční účinnost byla pro As 98% po celou dobu experimentu a dosahovala stejných výsledků jako kompozit Mg-Fe LDHs-biochar, pro Sb se retenční účinnost pohybovala na úrovni 46% po celou dobu experimentu. I v tomto případě byly výsledky v porovnání s kompozitem Mg-Fe LDHs-biochar podobné.

Ve Slovenské republice byl používán k eliminování vysokých hodnot As a Sb za pomoci čiření železitým koagulantem síranem železitým ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) vedeným pod názvem PREFLOC (Munka a kol., 2008). Na vodárenském zdroji Dúbrava ke splnění požadovaného limitu koncentrace antimonu v upravené pramenité vodě se docílilo dávkováním Preflocu 65-72 mg/L kombinací s dávkou 18- 20 mg/L  $\text{Fe}^{3+}$  s dávkami vápna, které se pohybovaly v rozmezí 30-40 mg/L (Munka a kol., 2008). Výsledky z koagulačních zkoušek jednoznačně prokázaly, že čiřením vody Preflocem a alkalizací  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  je možné odstraňovat i takové vysoké koncentrace antimonu, jaké se vyskytovaly v Kvačkajovskom potoku. Dávkou Preflocu 230 mg/l  $\text{Fe}^{3+}$  a 570 mg/L  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a při hodnotách pH v rozsahu 3,5 až 6,0 během flokulace, se pohybovala koncentrace antimonu v upravené vodě v rozmezí 1,9-5,0  $\mu\text{g/L}$ , retenční účinnost pro Sb byla 98 - 99%), (Munka a kol., 2008). Přírodní oxidy železa a půdy bohaté na železo byly studovány jako adsorbenty arzenu a bylo zjištěno, že laterit bohatý na velké množství oxidů a hydroxidů železa je účinný pro odstraňování



arzenu. Vyluhovací testy ukázaly silné spojení arzenu k povrchu minerálů oxidu železa, přičemž retenční účinnost lateritu se pohybovala v rozmezí 86 - 78% u arzenu (Ungureanu et al., 2015). Podle dosažených výsledků lze železité půdy a kaly všeobecně považovat díky přírodnímu obsahu forem železa za retenčně vhodný prostředek pro As a Sb.

Biochar jako pyrogenní materiál bohatý na uhlík má specifický povrch a jeho mikropóry mají důležitou roli v adsorpci molekul na sorpční povrch biocharu a přítomné funkční skupiny na jeho povrchu mají velmi důležitou funkci při poutání kovů a metaloidů (Lehmann and Joseph, 2009). I přes tyto vlastnosti má nízkou efektivitu při sorpci aniontů a jeho využití pro odstraňování metaloidů z kontaminovaných vod je značně omezené, což vysvětluje dosažené výsledky retenční účinnosti pro As a Sb. Biochar dokázal zachytit u důlní vody iniciální As 0,25 mg/L výstupní 0,21 mg/L, iniciální Sb 0,43 mg/L výstupní 0,43 mg/L, při objemu důlní vody 4,5 L. Křivka retenční účinnosti se pohybovala pro As 0 - 17% a pro Sb byla 0%. Biochar není možné podle vlastností a dosažených výsledků porovnat s nově modifikovaným kompozitem Mg-Fe LDHs-biochar.

Nízká efektivita biocharu při adsorpci As a Sb vede k chemické modifikaci biocharu. Je to jeden ze způsobů jak zvýšit jeho sorpční účinnosti (Trakal et al., 2014). Navrhovanou modifikací biocharu s využitím LDHs, nebo modifikací s využitím amorfního oxidu Mn (AMO) - AMOchar. Přidáním amorfního oxidu Mn, dokázal AMOchar zachytit u důlní vody iniciální As 0,62 mg/L výstupní 0,01 mg/L, iniciální Sb 0,52 mg/L výstupní 0,16 mg/L, při objemu důlní vody 4,5 L. I při porovnání k neupravenému biocharu byla zvýšena retenční účinnost k As 98% po celou dobu experimentu a pro Sb se pohybovala v rozmezí 95 - 46%, což odráží vysokou afinitu testovaných metaloidů k sorbování na povrchu AMOcharu.

Oxidy Mn v kompozitech s biochary poskytují sorpční místa, která se zdají být důležitější, nežli specifický povrch čistého biocharu během sorpce. To je v souladu s jinými studiemi (Trakal et al., 2014) hlavně kvůli podobnosti kovových (loidních) sorpčních mechanismů, kde chemisorpce (odráží se hlavně vysokou hodnotou kapacity výměny kationtů, odpovídající iontovou výměnou). Tato výměna souvisí s biocharem a nebo amorfními oxidy Mn.

Porovnáme-li AMOchar a Mg-Fe LDHs-biochar, tak je zřejmé že kompozity skládající se z biocharu a další složky, které biochar chemicky modifikuje, se jeví jako ta správná cesta. Výše uvedené výsledky si jsou blízké, a pokud porovnáme váhu použitého adsorbentu a množství důlní vody, AMOcharu (6g, 4,5 L důlní vody) a varianty Mg-Fe LDHs-biochar (1:9), (1g, 8,5 L důlní vody) je kompozit Mg-Fe LDHs-biochar retenčně účinnější.

Braghiroli et al., (2020), provedl kolonové experimenty s důlní vodou o obsahu koncentrace As 0,9 mg/L, průměrném průtoku kolonou 1,5 ml/min a navážce adsorbentů v kolonách mezi 52 g a 75 g. Experimenty byly prováděny s biocharem impregnovaným Fe, smíchaným s  $\text{FeCl}_3$  roztokem obsahujícím 2,5%  $\text{Fe}^{3+}$ , který dosahoval retenční účinnosti 98 - 40%. Jako druhý v kolonových experimentech byl využit biochar aktivován  $\text{CO}_2$  a poté impregnován Fe, roztokem  $\text{FeCl}_3$ , takto upravený biochar dosáhl retenční účinnosti 95 - 40%. Jako třetí adsorbent použil biochar, který byl nejprve impregnován Fe, roztokem  $\text{FeCl}_3$  a následně byl aktivovaný v atmosféře  $\text{CO}_2$ . Tento prototyp dosahoval retenční účinnosti 85 - 20%. Výsledky ukázaly nejlepší výkon pro odstranění As v následujícím pořadí: Impregnovaný biochar Fe > biochar aktivovaný  $\text{CO}_2$  > biochar impregnovaný Fe a aktivovaný  $\text{CO}_2$ . Pro zlepšení retenční účinnosti Braghiroli et al., (2020) uvažovali o prodloužení času hydraulické doby zdržení v koloně vyšší než 2 hodiny snížením průtokové rychlosti pod 1,5 ml/min, pro dosažení výhodnější interakce adsorbenty s As.

Zhang et al., (2016) provedli kolonové experimenty s magnetickým biocharem a jeho retenční účinností pro As. Při přípravě magnetického biocharu byla dřevní hmota podrobena společnému srážení směsí chloridu železnatého  $\text{Fe}^{2+}$  a chloridu železitého  $\text{Fe}^{3+}$ , s následnou pyrolýzou v atmosféře  $\text{N}_2$  při 250 °C. Průtok roztoku As byl přibližně 0,55 ml/min. Účinnost pro As se pohybovala po dobu 24h v rozmezí 98 - 95%. Ligandová výměna mezi As aniontem a hydroxylovaným povrchem  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a H-vazbou byla do velké míry zodpovědná za sorpci As.

Calugaru et al., (2019) vyhodnotili retenční účinnost tří adsorbentů pro As a Sb v kolonových experimentech s laboratorně upravenou vodou o obsahu 1 mg/L As a 1 mg/L Sb. Byl použit neupravený biochar, biochar upravený odpařováním Fe (26,9% Fe) a biochar upravený srážením Fe (12,6% Fe). Kolonové experimenty byly prováděny s navážkou neupraveného biocharu (32 g), Fe odpařovaného biocharu (59

g) a Fe vysráženého biocharu (56 g). Průtok vody s metaloidy kolonou byl nastaven po dobu 286 dnů při 1 h hydraulické doby zdržení na průtokovou rychlost 54,6 ml/h.

Výsledky během 24h u neupraveného biocharu dosahoval nízké retenční účinnosti pro As 35 - 10%, Sb 25 - 0%, což je ve shodě s našimi výsledky pro čistý neupravený biochar. Biochar upravený odpařováním Fe dosáhl retenční účinnosti As 98 - 70%, Sb 98 - 40%. Biochar upravený srážením Fe dosáhl retenční účinnosti As 98 - 30%, Sb 98 - 40%.

Pokud porovnáme výsledky tak retenční účinnost neupravených biocharů je podobná s výsledky jiných kolonových experimentů, stejně tak pokud porovnáme modifikované biochary s Fe nebo s Mn, které si s výsledky jsou velmi podobné.

## 8. Závěr

Cílem této diplomové práce bylo popsat v rešeršní části kontaminace důlních vod arzenem a antimonem a shrnout technologie používané k jejich odstranění. V praktické části byla zhodnocena efektivita retenční účinnosti pro arzen a antimon u kompozitu biocharu a podvojných vrstevnatých hydroxidů Mg-Fe LDHs-biocharu s dalšími adsorbenty Mg-Fe LDHs, Fe-kalu, biocharu a AMOcharu ve vybraných důlních vodách na Slovensku, formou experimentů v kolonovém systému.

Retenční účinnost materiálu byla ověřena v kolonových sestavách simulujících podobné, ale obsáhlejší technologie používané k úpravám vod všeobecně kontaminovanými metaloidy, kovy a jinými toxickými a karcinogenními látkami. Účelem kolonových experimentů bylo prvotní testování využitelnosti nového kompozitu Mg-Fe LDHs-biochar v terénních podmínkách.

Nově připravené adsorbenty Mg-Fe LDHs a výhodná modifikace s biocharem za vzniku kompozitu Mg-Fe LDHs-biochar, umožnilo syntetizovat adsorbent disponující velkým specifickým povrchem, stabilitou a adsorpční kapacitou především pro anionty metaloidů.

Výsledky kolonových experimentů byly graficky znázorněny a účinnost kompozitu Mg-Fe LDHs-biocharu byla porovnaná s dalšími ekonomicky běžně využívanými materiály, různě modifikovanými biochary a odpadními materiály.

U všech testovaných materiálů je účinnost pro As 98%, kromě biocharu 17% a kompozitu s pískem Mg-Fe LDHs-biochar (1:10), který dosahuje na konci experimentu 40%. Pro Sb kompozit Mg-Fe LDHs-biochar dosahuje retenční účinnosti na konci experimentu 40%, pro Mg-Fe LDHs-biochar (halfmass) 30%. Pro verzi s pískem Mg-Fe LDHs-biochar (1:9) 18%. 30% má Mg-Fe LDHs a Fe-kal i AMOchar mají okolo 45-46%.

U důlní vody Dúbrava, která byla použita pro Mg-Fe LDHs výsledky ukazují velmi dobrou retenční účinnost jak pro As 98% tak i pro Sb 45%, nicméně je třeba brát v potaz iniciální koncentrace hlavně u As (0,03 mg/L), pro Sb (0,71 mg/L) byla koncentrace blízka vodě Pezinok.

Mezi nejvýznamnější přednost kompozitu Mg-Fe LDHs-biochar je využití odpadních materiálů při jeho syntéze. Vzhledem ke specifickému procesu výroby se nepředpokládá, že by nové sorbenty tvořily v technologiích čištění vod hlavní stupeň

čištění. Pravděpodobně budou sloužit během finálního procesu dočišťování, jako koncový stupeň čištění a úpravy vod. Taktéž není předpokladem, že by tyto adsorbenty byly vyráběny ve velkých objemech a sloužily pro čištění všech znečištěných vod arzenem a antimonem. Je možné je velmi efektivně a cíleně využít při čištění a dočištění menších objemů vod znečištěné důlní činností, u kterých je předpoklad dalšího využití pro závlahu, užitkovou vodu, ale zejména pro úpravu na pitnou vodu.

Velké množství důlních lokalit nemá možnost z důvodu znečištění podzemních a povrchových vod kovy a metaloidy tyto vody využívat k jakémukoliv účelu, i když tyto vody jsou jinak prakticky čisté. Využití nově syntetizovaných adsorbentů, tak může v určité míře s ohledem na využití vod tento problém řešit. Tyto účinné čistící technologie nabývají na významu zejména v posledních letech výskytu vysokých teplot a dlouhodobému nedostatku vydatných srážek a nedostatkem kvalitních vodních zdrojů (Veselská a kol., 2019). Potenciál studovaných adsorbentů cílí na sanační firmy zabývající se rekultivací důlních děl s následným využitím vody k zavlažování nebo jako užitkovou vodu pro obyvatelstvo. Využití je možné i v okolí průmyslových zón s emisemi sledovaných metaloidů pro zmírnění nežádoucích dopadů.

## 9. Seznam literatury

- ABRAHAM, M. R., & SUSAN, T. B. (2017). Water contamination with heavy metals and trace elements from Kilembe copper mine and tailing sites in Western Uganda; implications for domestic water quality. *Chemosphere*, 169, 281–287.
- AHMED, M. J., HAMEED, B. H. (2018). Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixed-bed column: A review. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 149, 257–266
- ALBERTI, G., COSTANTINO, U.: Solid state supramolecular chemistry: Two- and three-dimensional inorganic networks, In: G. Alberti, T. Bein (Eds.), *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, vol. 7, Pergamon and Elsevier Science, Oxford, (1996)
- ANDRÉ, P., UHER, P., STANKOVIC, J., NÁCVIK, J., (1999): Mineralogická a geochemická charakteristika mineralizace v štole Ernest v Limbachu. (Malé Karpaty). *Minerálu Slovaca*, 31, 283-290.
- ANDREIADIS, E. S., (2005): Breakthrough curves – determination of specific parameters. Bucharest: *Polytechnic univerzity of Bucharest*.
- ASHLEY, P. M., CRAW, D., GRAHAM, B.P., CHAPPEL, D.A., (2003): Environmental mobility of antimony around mesothermal stibnite deposits, New South Wales, Australia and southern New Zealand. *J. Geochem. Explor.* 77, 1–14.
- ASHLEY, P. M., CRAW, D., TIGHE, M.K., WILSON, N.J., (2006): Magnitudes, spatial scales and processes of environmental antimony mobility from orogenic gold-antimony mineral deposits, Australasia. *Environ. Geol.* 51, 499–507.
- BAARLOKOVÁ, D., ILAVSKÝ, J., MUNKA, K. (2007): Porovnanie sorpčných materiálov GEH a BAYOXIDE E 33 pri odstraňovaní antimónu z vody. *Zborník z konferencie VODA Zlín 2007*.
- BARNES, I., CLARKE, F. E., (1964): Geochemistry of ground water in mine drainage problems. – *US Geological Survey Professional Paper*, 473 A, 1–6. Washington.

- BANKS, D., YOUNGER, P. L., ROLF-TORE, A., IVERSEN-EGIL, R., BANKS, S. B., (1996): Minewater chemistry: the good, the bad and the ugly. *Environmental Geology*, 157-174.
- BAUER, M., BLODAU, C., (2006). Mobilization of arsenic by dissolved organic matter from iron oxides, soils and sediments. *Sci. Total Environ.* 354 (2-3), 179-190.
- BENCKO, V., CIKRT, M., LENER, J., (1995): Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka, *Grada Publishing*, Praha.
- BHATTACHARYA, P., WELCH, A. H., STOLLENWER, K. G., MCLAUGHLIN, M. J., BUNDSCHUH, J., PANAUULLAH, G., (2007). Arsenic in the environment: biology and Chemistry. *Sci. Total Environ.* 379 (2-3), 109-120.
- BRAGHIROLI, F. L., CALUGARU, I. L., GONZALEZ-MERCHAN. C., NECULITA, C. M., BUOAFIF, H., KOUBAA, A., (2020): Efficiency of eight modified materials for As(V) removal from synthetic and real mine effluents. *Minerals Engineering.* 151. 106310. 10.1016/j.mineng.2020.106310.
- CALUGARU I. L., NECULITA, C., GENTY, T., ZAGURY, G., (2019): Removal efficiency of As(V) and Sb(III) in contaminated neutral drainage by Fe-loaded biochar. *Environmental Science and Pollution Research.* 26. 10.1007/s11356-019-04381-1.
- CICMANOVÁ, S., GRMELA, A. (1999): Důlní vody v legislativě Slovenské a České republiky. Problémy s jejich vymezením ve specifických případech báňské činnosti. *Časopis Minerální suroviny-Surowce mineralne*, č. 2; 12/1999, ss. 13-22, ISSN1212-7248 , vyd. Těžební únie Brno.
- CÍLEK, V., (1998): Arzen v podzemních vodách Bangladéše. *Vesmír*, 77, 607.
- COHEN, R., (2006): Use of microbes for cost reduction of metal removal from metals and mining industry waste streams. – *Journal of Cleaner Production*, 14, 1146-1157
- CZERNIK, S., BRIDGWATER, A.V., (2004): Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy Fuels* 18 (2), 590e598.
- ČERNÍK, M., (2008): Geochemie a remediace důlních vod. Praha: Aquatest.

- DAUS, B., WENNRICH, R., WEISS, H., (2003): Sorption materials for arsenic removal from water: a comparative study. *Water Research*, Volume 38, Issue 12, July 2004, Pages 2948-2954.
- DE SAUSA LIMA, J. R., DE MORAES SILVA, W., DE MEDEIROS, E. V., DUDA, G. P., CORREA, M. M., FILHO, A. P. M., CLERMONT-DAUPHIN, C., ANTONINO, A. C. D., HAMMECKER, C., (2018). Effect of biochar on physicochemical properties of a sandy soil and maize growth in a greenhouse experiment, *Geoderma* 319, 14-23. DOI:10.1016/j .geoderma. 2017.12.033
- DELLA PUPPA, L., KOMÁREK, M., BORDAS, F., BOLLINGER, J.C., JOUSSEIN, E., (2013): Adsorption of copper cadmium, lead and zinc onto a synthetic manganese oxide. *J. Colloid Interface Sci.* 399, 99–106.
- DINELLI, E., TATEO, F. (2002). Different types of fine-grained sediments associated with acid mine drainage in the Libiola Fe–Cu mine area (Ligurian Apennines, Italy). *Applied Geochemistry*, 17(8), 1081
- FILELLA, M., BELZILE, N., CHEN, Y.W., (2002): Antimony in the environment: a review focused on natural waters I. *Occur. Earth Sci. Rev.* 57 (1e2), 125-176.
- FLAKOVÁ, R., KRCINAR, D., ŠRÁČEK, O., (2013): The Distribution of Antimony and Arsenic in Waters of the DA(0)brava Abandoned Mine Site, Slovak Republic. *Mine Water and the Environment*, DOI: 10.1007/s10230-013-0229-5.
- FU, Z. Y., WU, F. C., AMARASIRIWARDENA, D., MO, C.L., LIU, B. J., ZHU, J., DENG, Q. J., LIAO, H. D., (2010): Antimony, arsenic and mercury in the aquatic environment and fish in a large antimony mining area in Hunan, China. *Sci. Total Environ.* 408 (16), 3403-3410.
- GRAY, J. E., & EPPINGER, R. G. (2012). Distribution of Cu, Co, As, and Fe in mine waste, sediment, soil, and water in and around mineral deposits and mines of the Idaho Cobalt Belt, USA. *Applied Geochemistry*, 27(6), 1053–1062.
- GRMELA, A., (1999): Problematika důlních vod a ochrana kvality povrchových vod při jejich vypouštění. In *Sborník vědeckých prací vysoké školy báňské - Technické univerzity Ostrava*.



- GRMELA, A., BLAŽKO, A., (2004): Důlní vody a jejich začlenění v legislativě České republiky, VŠB-TU, Ostrava.
- GWENZI, W., NYAMADZAWO, G., (2014): Hydrological impacts of urbanization and urban roof water harvesting in water-limited catchments: a review. *Environ. Process.* 1 (4), 573-593.
- GWENZI, W., CHAUKURA, N., NOUBACTEP, CH., MUKOME, F., (2017): Biochar-Based Water Treatment Systems as a Potential Low-cost and Sustainable Technology for Clean Water Provision. *Journal of Environmental Management.* 197. 10.1016/j.jenvman.2017.03.087.
- HAFFERT, L., CRAW, D., (2008): Mineralogical controls on environmental mobility of arsenic from historic mine processing residues, New Zealand. *Appl. Geochem.* 23, 1467–1483.
- HAO, W., BJORKMAN, E., LILLIESTRALE, M., HEDINEDIN, N., (2013): Activated carbons prepared from hydrothermally carbonized waste biomass used as adsorbents for CO<sub>2</sub>. *Applied energy*, 112, str. 526-532.
- HILLER, E., LALINSKÁ, B., CHOVAN, M., JURKOVIČ, L., KLIMKO, T., JANKULÁR, M., HOVORIČ, R., ŠOTTNÍK, P., FLAKOVÁ, R., ŽENIŠOVÁ, Z., ONDREJKOVÁ, I., (2012): Arsenic and antimony contamination of waters, stream sediments and soils in the vicinity of abandoned antimony mines in the Western Carpathians, Slovakia. *Appl Geochem* 27:598–614. doi:10.1016/j.apgeochem.2011.12.005.
- HORÁKOVÁ, M., JANDA, V., KOLLER, J., KOLLEROVÁ, L., KOUBÍKOVÁ, J., POKORNÁ, D., - PTÁKOVÁ, H., SCHEJBAL, P., SMRČKOVÁ, Š., STRNADOVÁ, N., SÝKORA, V., (2003): Analytika vody. – Vydavatelství VŠCHT, Praha.
- HUDCOVÁ, B., ERBEN, M., VÍTKOVÁ, M., KOMÁREK, M., (2019): Antimonate adsorption onto Mg-Fe layered double hydroxides in aqueous solutions at different pH values: Coupling surface complexation modeling with solid-state analyses. *Chemosphere.* 168. 539-548. 10.1016/j.chemosphere.2019.05.008.
- 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.

- CHAUKURA, N., GWENZI, W., TAVENGWA, N., MANYUCHI, M. M., (2016): Biosorbents for the removal of synthetic organics and emerging pollutants: opportunities and challenges for developing countries. *Environ. Dev.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.envdev.2016.05.002>.
- CHOVAN, M., (1990): Mineralogical-paragenetical relations on the Dúbrava Sb-deposits and their significance for metalogenesis of the Nízke Tatry Mts. *Acta Geol Geogr Univ Comen* 45:89–101.
- CHOY, J. H., PARK, M.: Clay Surfaces: Fundamentals and Applications (Wypych F., Satyanarayana K. G., ed.), str. 403. *Elsevier*, Amsterdam 2004.
- JAIN, C. K., ALI, I., (2000): Arzenic: occurrence, toxicity and speciation techniques. *Water Res.* 34 (17), 4304-4312.
- JAKUBEC, K., BENDL, J., (1996): ICP-MS a možnosti jejího využití v analýzách vzorků životního prostředí: Polutanty v ekosystému I. Praha, 1996. 82 s.
- JAKUBÍKOVÁ, B., KOVANDA, F. Možnosti využití podvojných vrstevnatých hydroxidů v medicínálních aplikacích. *Chem. Listy.* 2010 (104), 906-912.
- JEKEL, M., AMY, G. L., (2006): Interface Science in drinking water treatment. In: Newcombe, G., Dixon, D. (Eds.). Elsevier, pp.
- JEŽ, J., a kolektiv, (2003): Monitoring složek životního prostředí, zpráva za rok 2002, DIAMO s. p., OZ Dolní Rožinka.
- JIN, H., HANIF, M.U., CAPAREDA, S., CHANG, Z., HUANG, H., AI, Y., (2016): Copper (II) removal potential from aqueous solution by pyrolysis biochar derived from anaerobically digested algae-dairy-manure and effect of KOH activation. *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (1), 365-372.
- JOHNOSON, B., DZIURLA, M., KOLMERT, A., HALLBERG, K.: The mikrobiology of acid mine drainage: genesis and biotreatment, South Africa *Journal of Science* 98, May/June 2002.
- JOHNSON, D. B., HALLBERG, K. B., (2005): Acid mine drainage remediation options: a review. *Sci. Total Environ.* 338 (1), 3–14.
- KANG, M., KAWASAKI, M., TAMADA, S., KAMEI, T., MAGARA, Y., (2000): Effect of pH on the removal of arsenic and antimony using reverse

osmosis membranes. *Desalination* 131 (1-3), 293-298.

- KEFENI, K. K., MAMBA, B. B., & MSAGATI, T. A. M. (2017). Magnetite and cobalt ferrite nanoparticles used as seeds for acid mine drainage treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 333, 308–318
- KRAMÁŘ, L. Manipulační a provozní řád pro čistírnu důlních vod Horní Slavkov, dokument systému jakosti SI-SUL-09-03-01-12, DIAMO, s.p., o.z. SUL Příbram, červenec 2003.
- LEHMANN, J., JOSEPH, S., *Biochar for environmental management: science and technology*. Sterling, VA: Earthscan, 2009. ISBN 978-1-84407-658-1.
- LOTTERMOSER, B., (2010): Mine Wastes [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010-6-5, s. 1-41.
- LU, H., ZHU, Z., ZHANG, H., ZHU, J., QIU, Y. (2015): Simultaneous removal of arsenate and antimonate in simulated and practical water samples by adsorption onto Zn/Fe layered double hydroxide. *Chemical Engineering Journal*. 276. 10.1016/j.cej.2015.04.095.
- MAJZLAN, J., ŠTEVKO, M., LÁNCZOS, T.,(2016): Soluble secondary minerals of antimony in Pezinok and Kremnica (Slovakia) and the question of mobility or immobility of antimony in mine waters. Article in *Environmental Chemistry* · May, 10.1071/EN16013
- MOHAN, D., PITTMAN Jr., C. U., (2007): Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review. *J. Hazard. Mater.* 142 (1e2), 1-53.
- MOLGORA, C. C., DOMINGUEZ, A. M., AVILA, E. M., DROUGI, P., BUELNA, G., (2013): Removal of arsenic from drinking water: a comparative study between electrocoagulationmicrofiltration and chemical coagulation-microfiltration processes. *Sep. Purif. Technol.* 118, 645-651.
- MONDAL, P., BHOWMICK, S., CHATTERJEE, D., FIGOLI, A., VAN DER BRUGGEN, B., (2013): Remediation of inorganic arsenic in groundwater for safe water supply: a critical assessment of technological solutions. *Chemosphere* 92 (2), 157-170.
- MUNKA, K., GAJDOŠ, L., KARÁCSONYOVÁ, M. (2008): Odstraňovanie antimónu v procese čírenia pri úprave vody. Sborník konferencie Pitná voda

- 2008, s. 201-206. W&ET Team, Č. Budějovice 2008. ISBN 978-80-254-2034-8.
- ONDŘEJKOVÁ, J., ŽENIŠOVÁ, Z., FLAKOVÁ, R., KRČMÁŘ, D., ŠRÁČEK, O., The Distribution of Antimony and Arsenic in Waters of the Důbrava Abandoned Mine Site, Slovak Republic. *Mine Water Environ* (2013) 32:207–221, DOI 10.1007/s10230-013-0229-5.
  - PAL, P., CHAKRABORTTY, S., LINNANEN, L., (2014): A nanofiltration-coagulation integrated system for separation and stabilization of arsenic from groundwater. *Sci. Total Environ.* 476, 601-610.
  - PETRÁNEK, J., BŘEZINA, J., BŘÍZOVÁ, E., CHÁB, J., LOUN, J., ZELENKA, P., (2016): Encyklopedie geologie. Praha: Česká geologická služba. 352 s. ISBN 978-80-7075-901-1.
  - PÍŠA V., Posouzení účinnosti ÚDV a ČOV, provozovaných HUMECO,a.s., 2003, VÚHU Most, arch. č. ŤPP-050/03
  - PIVEC, E., CHRT, J, KAŠPAR, P., ULRYCH, J. (1984): Neoidní polymetalická mineralizace v Roztokách nad Labem. ACADEMIA nakladatelství Československé akademie věd, Praha 1984.
  - POMYKAČOVÁ, I., KOŽÍŠEK, F., WEYESSA, G., D., NĚMCOVÁ, V., NEŠPŮRKOVÁ, L. (2010): Problematika arzenu v pitné vodě v České republice. Sborník konference Pitná voda 2010, s. 145-150. W&ET Team, Č. Budějovice 2010. ISBN 978-80-254-6854-8.
  - PTÁČEK, M., ERLEBACH, J., LISCHKE, P., MATĚJKA, Z. (1981): Čištění odpadních vod z galvanotechniky a chemické povrchové úpravny kovů. SNTL – Nakladatelství technické literatury, n.p. ISBN, 04-630-81.
  - RIVES, V. (ed.): Layered double hydroxides: Present and future. Nova Science Publishers, Inc., New York 2001.
  - ROHWERDER, T., GEHRKE, T., KINZLER, K., SAND, W., (2003): Bioleaching review part A – Progress in bioleaching – fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation. – *Applied Microbiology and Biotechnology*, 63, 3, 239–248. Berlin.
  - ŘEHOŘ, V., KRAMÁŘ, L., LUSK, K., DIAMO, s. p., o. z. SUL Příbram, Stráž pod Ralskem, Občasník, Ročník XII (XXIX), číslo 2, 2006

- SADIQ, M., (1997): Arzenic Chemistry in Soils: An overview of thermodynamic predictions and field observation. *Water, Air and Soil Pollution* 93, 117–136.
- SAHABI, D. M., TAKEDA, M., SUZUKI, I., ZOIZUMI, J., (2009): Adsorption and abiotic oxidation of arsenic by aged biofilter media: equilibrium and kinetics. *J. Hazard. Mater.* 168 (2-3), 1310-1318.
- SAUER, A., MIRANDA, M., SHINDE, D. (2010). Mine the Gap Connecting Water Risks and Disclosure in the Mining Sector. *World Resource Institute [USA]*, Published on: 31 August 2010
- SEIDA, Y., NAKANO, Y., NAKAMURA, Y., (2001): Rapid removal of dilute lead from water by pyroaurite-like compound. *Water Res.* 35(10), 2341-2346.
- SHARMA, V.K., SOHN, M., (2009): Aquatic arsenic: toxicity, speciation, transformations, and remediation. *Environ. Int.* 35 (4), 743-759.
- SHEN, Ch., GRANDE, C. A., LI, P., YU, J., RODRIGUES, A.E., (2010): Adsorption equilibria and kinetics of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> on activated carbon beads. *Chemical engineering journal* 160, str. 398-40.
- SMEDLEY, P.L., KINNIBURGH, D.G., (2002): A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* 17 (5), 517-568.
- SOMBATHY, L., (2004): Hornictví v Pezinku po 2. světové válce. In *Zpravodaj 2-4 / 2004, Bevex-důlní výzkum spol. s r. o*, 115-119.
- ŠRÁČEK, O., DATEL, J., MLS, J., (2002): Kontaminační hydrogeologie. *Nakladatelství Karolinum, Praha.* 237 s.
- TRAKAL, L., MICHÁLKOVÁ, Z., BEESLEY, L., VÍTKOVÁ, M., OUŘEDNÍČEK, P., BARCELÓ, A. P., ETTLER, V., ČÍHALOVÁ, S., KOMÁREK, M., (2018): AMOchar: Amorphous manganese oxide coating of biochar improves its efficiency at removing metal (loid) s from aqueous solutions. *Sci. Total Environ.* 625, 71-78.
- TRAKAL, L., ŠIGUT, R., ŠILLEROVÁ, H., FATURÍKOVÁ, D., KOMÁREK, M., (2014): Copper removal from aqueous solution using biochar: Effect of chemical activation. *Arabian Journal of Chemistry.* 7. 43-52. 10.1016/j.arabjc.2013.08.001.

- TRAKALA, L., VITKOVA, M., HUDCOVA, B., BEESLEY, L., KOMÁRAK, M., (2019): Chapter 7 - Biochar and Its Composites for Metal(loid) Removal From Aqueous Solutions, Editor(s): Yong Sik Ok, Daniel C.W. Tsang, Nanthi Bolan, J.M. Novak, Biochar from Biomass and Waste, Elsevier,2019, Pages 113-141, ISBN 9780128117293.
- UNGUREANU, G., SANTOS, S., BOAVENTURA, R., BOTELHO, C., (2015): Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption. *Journal of environmental management*. 151C. 326-342. 10.1016/j.jenvman.2014.12.051.
- VESELSKÁ, V., ŠILLEROVÁ, H., HUDCOVÁ, B., TRAKAL, L., LACINA, P., (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 č. M049/M/2019. Výstup projektu TAČR Zéta.Praha TJ01000015. CZU v Praze a GEOTest, a.s. Certifikace ČSJ 05.02.2019.
- WANG, S., GAO, B., LI, Y., (2016): Enhanced Arsenic Removal by Biochar Modified with Nickel (Ni) and Manganese (Mn) Oxyhydroxides. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 37. 10.1016/j.jiec.2016.03.048.
- WANG, T., LI, C., WANG, CH., WANGA, H., (2018): Biochar/MnAl-LDH composites for Cu (II) removal from aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. (538), 443-450.
- WAYCHUNAS, G. A., REA, B. A., FULLER, C. C., DAVIS, J. A., (1993): Surface-chemistry of ferrihydrite. 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 2251–2269.
- WEI, X., VIADERO Jr, R. C., BUZBY, K. M., (2005): Recovery of iron and aluminum from acid mine drainage by selective precipitation. *Environ. Eng. Sci.* 22 (6), 745-755.
- WICKRAMASHINGE, S. R., HAN, B. B., ZIMBRON, J., SHEN, Z., KARIM, M. N., (2004): Arsenic removal by coagulation and filtration: comparison of groundwaters from the United States and Bangladesh. *Desalination* 169 (3), 231-244.

- YANG, W. J., DING, K. B., ZHANG, P., QIU, H., CLOQUET, C., WEN, H. J. (2019). Cadmium stable isotope variation in a mountain area impacted by acid mine drainage. *Science of the Total Environment*, 646, 696–703
- ZEMAN, J.: Obecný geochemický model přírodního mokřadního systému. – MS, ÚGV, PřF MU, Brno (2008).
- ZHANG, F., WANG, X., XIONGHUI, Ji., LIJUAN. M., (2016): Efficient arsenate removal by magnetite-modified water hyacinth biochar. *Environmental Pollution*. 216. 10.1016/j.envpol.2016.06.013.
- ZHANG, M., GAO, B., VARNOSFADERANI, S., HHERBAR, A., YAO, Y., INYANG, M., (2013a): Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal. *Bioresour. Technol.* 130, 457e462.
- ZHANG, X.M., RAN, W., XU, Y., YU, G., LI, X., DONGQING, Q.S., (2013b). Functional Gross determine biochar properties (pH and EC) as studied by two-dimensional <sup>13</sup>C NMR correlation spectroscopy. *PLOS ONE* 8 (6), 1e7.
- ZHOU, Y., GAO, B., ZIMMERMAN, A.R., CHEN, H., ZHANG, M., CAO, X., (2014): Biocharsupported zerovalent iron for removal of variol contaminants from aqueous solutions. *Bioresour. Technol.* 152, 538- 542.
- ZHU, J., WU, F.C., PAN, X.L., GUO, J.Y., WEN, D.S., (2011): Removal of antimony from antimony mine flotation wastewater by electrocoagulation with aluminum electrodes. *J. Environ. Sci. China* 23 (7), 1066-1071.
- ZIMÁK, J., (2005): Ložiska nerostných surovin. Katedra geologie PřF UP Olomouc

### **Legislativní zdroje**

- Zákon č.89/2016 Sb., kterým se mění zákon č. 44/1988 Sb., o ochraně a využití nerostného bohatství (horní zákon), ve znění pozdějších předpisů.
- Nařízení vlády č. 401/2015 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod.