

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

FATULTA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

KATEDRA GEOENVIROMENTÁLNÍCH VĚD



Č E S K Á
Z E M Ě D Ě L S K Á
U N I V E R Z I T A V P R A Z E

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

SORPCE KOVŮ NA ZEOLITY

SORPTION OF METALS ON ZEOLITES

Vedoucí práce: Ing. Barbora Hudcová, Ph.D.

Autor práce: Milada Švarcová

2020

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Milada Švarcová

Krajinářství

Územní technická a správní služba

Název práce

Sorpce kovů na zeolity

Název anglicky

Sorption of metals on zeolites

Cíle práce

Hlavním cílem práce bude zpracování komplexní literární rešerše zaměřené na kovy v životním prostředí (s důrazem na zinek) a jejich záchyt pomocí zeolitů. První část práce bude zaměřena na popis vybraných ri- zikových kovů (zdroje, vlastnosti, mobilita v životním prostředí). Následně bude popsána adsorpce na pevné materiály včetně detailního popisu jednotlivých mechanismů (adsorpce, iontová výměna). Významná část práce bude věnována zeolitům, kdy bude popsána jejich struktura, typy, vlastnosti a využití včetně záchytu kovů (efektivita, mechanismy). Experimentální část práce bude zaměřena na rovnovážné adsorpční experimenty zinku při různých hodnotách pH na různé typy zeolitů. Získané výsledky budou popsány, vysvětleny a shrnuty formou Diskuze.

Metodika

První část práce bude věnována zpracování důkladné literární rešerše na základě dostupné literatury (do- poručené a vyhledané). Literární rešerše bude zaměřena na několik témat: 1) Kovy v životním prostředí s důrazem na zinek (zdroje, mobilita, možnosti remediacce), 2) Adsorpce na pevné materiály (mechanismy – chemická a fyzikální adsorpce, iontová výměna), 3) Zeolity – struktura, typy, vlastnosti a záchyt kovů na tyto materiály. Experimentální část práce bude věnována rovnovážným adsorpčním experimentům zinku na zeolity při různých hodnotách pH. Tato část práce bude rozdělena na několik částí: 1) Metodika provedených experimentů a analýz, b) Získané výsledky, c) Diskuze získaných výsledků. Vypracování se bude řídit Metodickými pokyny pro zpracování bakalářských prací na FŽP ČZU.

Doporučený rozsah práce

30-40

Klíčová slova

zinek, zeolit, adsorpce, iontová výměna, adsorpční hrany

Doporučené zdroje informací

Čejka, J., Žilková, N., 2000. Syntéza a struktura zeolitů. Chem. Listy 94, 278-287.

Koshy, N., Singh, D.N., 2016. Fly ash zeolites for water treatment applications. J. Environ. Chem. Eng. 4, 1460–1472.

Perego, C., Bagatin, R., Tagliabue, M., Vignola, R., 2013. Zeolites and related mesoporous materials for multi-talented environmental solutions. Microporous Mesoporous Mater. 166, 37–49.

Wang, S., Peng, Y., 2010. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment.

Chem. Eng. J. 156, 11-24.

Předběžný termín obhajoby

2019/20 LS – FŽP

Vedoucí práce

Ing. Barbora Hudcová, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra geoenvironmentálních věd

Elektronicky schváleno dne 19. 3. 2020

prof. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 19. 3. 2020

prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.

Děkan

V Praze dne 26. 3. 2020

Abstrakt

Hlavním cílem této bakalářské práce bylo studium sorpce kovů na zeolity. V první části práce byla zpracována literární rešerše, kde jsou shrnuty informace o vybraných kovech v životním prostředí a metody jejich odstraňování. Dále jsou popsány mechanismy adsorpce, iontové výměny a srážení. Podstatná část práce je věnována popisu zeolitů. Experimentální část práce se zabývala sorpcí zinku na tři různé typy zeolitů (přírodní zeolit ZC, syntetické zeolity 13X a Z4) při různých hodnotách pH (3,5-8,5) a koncentracích pozadového elektrolytu NaNO₃ (0,1 M, 0,01 M, 0,001 M). Na základě experimentu byly zjištěny sorpční hrany a pomocí programu Visual MINTEQ byla zjištěna možná precipitace pevné fáze vznikající za podmínek experimentu. Sorpce zinku na zeolity probíhala převážně od pH 4,5 až do hodnoty pH 8,5, kdy dosahovala u všech materiálů 90-98 %. Všechny studované zeolity vykazaly nízkou stabilitu při pH 3,5, avšak při vyšších hodnotách pH byly již materiály stabilní. Bylo zjištěno, že u přírodního zeolitu ZC a syntetického 13X probíhala sorpce spíše mechanismem chemické adsorpce. V případě syntetického zeolitu Z4 byla sorpce ovlivněna iontovou silou, tudíž zde lze předpokládat i vliv fyzikální adsorpce. Při vyšších hodnotách pH, zejména při pH 8,5, byl záchyt zinku ovlivněn procesem srážení. Nejvíce se z roztoků vysrážel minerál hydrozinkit. Na základě získaných výsledků se zeolity jeví jako vhodná remediační činidla pro lokality kontaminované zvýšenými koncentracemi zinku.

Klíčová slova: zinek, zeolit, adsorpce, iontová výměna, adsorpční hrany

Abstract

The main aim of this bachelor's thesis was the study of metal sorption on zeolites. In the first part of the thesis, a literary research was prepared, which summarized information on selected metals in the environment and methods of their removal. Afterwards, the mechanisms of adsorption, ion exchange and precipitation were described. A substantial part of the thesis is devoted to the description of zeolites. The experimental part of the thesis was focused on sorption of zinc onto three different types of zeolites (natural zeolite ZC, synthetic zeolites 13X and Z4) at different pH values (3.5-8.5) and different concentrations of background electrolyte NaNO₃ (0.1 M, 0.01 M, 0.001 M). Based on the experiment, the sorption edges were ascertained, and a possible precipitation of the solid phase during the experiment was evaluated using Visual MINTEQ programme. Sorption of zinc usually takes place from pH 4.5 up to pH 8.5, when the sorption was 90-98 %. All studied zeolites showed low stability at pH 3,5; however, materials were stable at higher pH values. It was observed that sorption onto natural zeolite ZC and synthetic 13X was predominantly chemical adsorption. In the case of synthetic zeolite Z4, sorption was influenced by ionic strength; therefore, physical adsorption could be assumed as well. At higher pH values, especially at pH 8.5, zinc removal was influenced by the precipitation process. Hydrozinkite was the most precipitated mineral from the solutions. Based on the obtained results, zeolites appear as suitable remediation agents for sites contaminated with higher zinc concentrations.

Key words: zinc, zeolite, adsorption, ion exchange, adsorption edges

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma: Sorpce kovů na zeolity vypracovala samostatně a citovala jsem všechny informační zdroje, které jsem v práci použila a které jsem rovněž uvedla na konci práce v seznamu použitých informačních zdrojů. Jsem si vědoma, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů, ve znění pozdějších předpisů, především ustanovení § 35 odst. 3 tohoto zákona, tj. o užití tohoto díla. Jsem si vědoma, že odevzdáním bakalářské práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů, ve znění pozdějších předpisů, a to i bez ohledu na výsledek její obhajoby.

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

V Praze dne 23. června 2020

.....
Milada Švarcová

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala Ing. Barboře Hudcové, Ph.D. za její odborné vedení, trpělivost, ochotu a cenné rady a připomínky při zpracování této bakalářské práce.

Obsah

1	Úvod.....	10
2	Cíle.....	11
3	Teoretická část	12
3.1	Kovy v životním prostředí	12
3.1.1	Zinek	12
3.1.2	Kadmium.....	13
3.1.3	Měď.....	13
3.1.4.	Olovo.....	13
3.2	Mobilita kovů v životním prostředí	14
3.3	Způsoby odstraňování kovů ze životního prostředí	14
3.3.1	Metody dekontaminace půdy	15
3.3.2	Metody odstraňování kovů z vodních zdrojů.....	16
3.4	Sorpce na pevné materiály	16
3.4.1	Adsorpce	17
3.4.2	Iontová výměna.....	18
3.4.3	Srážení.....	19
3.5	Kinetické experimenty	19
3.6	Rovnovážné experimenty.....	20
3.7	Vliv pH a iontové síly	21
3.8	Zeolity.....	21
3.8.1	Charakteristika	21
3.8.2	Struktura.....	22
3.8.3	Modifikace zeolitů	23
3.8.4	Typy zeolitů	23
3.8.5	Syntetické zeolity.....	24
3.8.6	Využití.....	25
3.8.7	Záchyt kovů na zeolity	25
3.9	Program MINTEQ	27
3.9.1	Saturační index.....	27
4	Experimentální část.....	29
4.1	Metodika	29

4.1.1	Použité materiály a chemikálie	29
4.1.2	Adsorpční hrany	29
4.2	Výsledky	30
4.2.1	Adsorpční experimenty	30
4.2.2	Stabilita materiálů	33
4.2.2	Modelování precipitace	38
4.3	Diskuze	40
5	Závěr	43
6	Seznam použitých zdrojů a literatury	44
7	Seznam obrázků a tabulek	54

1 Úvod

Znečištění životního prostředí rizikovými kovy je jeden z největších environmentálních problémů současné doby. Je velmi obtížné rizikové kovy odstranit, a to díky jejich vysoké toxicitě a odolnosti. Jejich hromadění představuje velké riziko, jak pro životní prostředí, tak pro organismy žijící v něm (Gelly et al., 2019; Guo et al., 2019; Xiao et al., 2019a; Xiao et al., 2019b; Zhao et al., 2019). Na eliminaci těchto rizikových kovů se používají metody založené na principu srážení, iontové výměny nebo adsorpce (Gavrilescu, 2004). Právě adsorpce je jedna z dostupných technik, která je považována za účinnou, relativně levnou a šetrnou k životnímu prostředí. Účinnost adsorpce závisí především na typu použitého adsorbentu (Fu et Wang, 2011). Mezi nejslibnější minerály, které mají vynikající sorpční vlastnosti, patří zeolity (Álvarez-Ayuso et al., 2003). Zeolity jsou hlinitokřemičitany s porézní strukturou a vynikajícími fyzikálně-chemickými vlastnostmi. Dají se využít v katalýze, stavebnictví, zemědělství nebo sanaci půdy. Zeolity mají vysokou oblibu díky svým vlastnostem, celosvětovým výskytem a nízkými náklady, kdy je možné je jednoduše syntetizovat v laboratoři, či těžít ve formě přírodního zeolitu (Bish et Ming, 2001; Tsitsishvili et al., 1992; Wang et Peng, 2010). Zeolity se také dají synteticky připravit z mnoha materiálů, které obsahují křemík a hliník. Jedním takovým materiálem je uhelný popílek, což je odpadní produkt ze spalování uhlí v tepelné elektrárně. Na jedné straně je to odpad, který znečišťuje životní prostředí a na druhé straně skvělý materiál pro přípravu sorbentu, který následně může čistit životní prostředí. Díky vysoké variabilitě, široké škále využití a jedinečným vlastnostem jsou zeolity považovány za vynikající sorpční materiály s vysokou účinností pro odstraňování celé řady znečišťujících látek ze životního prostředí (He et al., 2020; Osacký et al., 2019).

2 Cíle

Hlavním cílem práce je zpracování komplexní literární rešerše zaměřené na kovy v životním prostředí (s důrazem na zinek) a jejich záchyt pomocí zeolitů. První část práce je zaměřena na popis vybraných rizikových kovů (zdroje, vlastnosti, mobilita v životním prostředí). Následně je popsána adsorpce na pevné materiály včetně detailního popisu jednotlivých mechanismů (adsorpce, iontová výměna). Významná část práce je věnována zeolitům, kdy je popsána jejich struktura, typy, vlastnosti a využití včetně záchytu kovů (efektivita, mechanismy). Experimentální část práce je zaměřena na rovnovážné adsorpční experimenty zinku při různých hodnotách pH na různé typy zeolitů. Získané výsledky jsou popsány, vysvětleny a shrnuty formou diskuze.

3 Teoretická část

3.1 Kovy v životním prostředí

Kovy jsou jedny z nejhojnějších prvků v zemské kůře. Minerály tvoří původní zdroj kovů, které se nacházejí v půdě a vodním prostředí. Za distribuci kovů do pozemního, vodního a atmosférického prostředí jsou zodpovědné procesy zvětvávání. Za primární příčinu znečištění životního prostředí kovy jsou považovány městské zástavby a průmyslové zóny. Nejhlavnějšími znečišťovateli jsou slévárny, ocelárny, zpracovatelé a výrobci kovů (Allan et al., 1995).

Ve starší literatuře se často znečišťující kovy označují jako těžké kovy, což jsou takové kovy, jejichž hustota přesahuje 5g/cm^3 . Do této skupiny se řadí mnoho prvků, ale jen některé mají nějaký význam pro životní prostředí. Z environmentálního hlediska je však doporučováno označovat znečišťující kovy jako kovy rizikové, nikoliv jako kovy těžké. Většina z rizikových kovů (např. Zn, Cd, Cu, Pb) způsobuje závažné zdravotní problémy, jako je například snížení růstu a vývoje, rakovina, poškození nervového systému nebo dokonce i smrt (Barakat, 2011).

3.1.1 Zinek

Zinek je modrobílý kov s vysokým leskem, který se ve vlhkém prostředí pomalu vytrácuje působením povrchové oxidace. Za normální teploty je velmi křehký. Tažný a kujný bývá až při teplotách $100\text{-}150^\circ\text{C}$. Ve vodě je nerozpustný, ale rozpouští se dobře v hydroxidech. Zinek v čistém stavu se buď nerozpouští, anebo probíhá jeho rozpuštění jen velmi pomalu. Reaguje s kyselinami za vzniku vodíku (Remy, 1971).

Mezi nejznámější rudy zinku patří ZnS (sfalerit neboli blejno zinkové) a ZnCO_3 (smithsonit). Početná ložiska těchto rud se nachází na území USA, Kanady nebo Austrálie. Další méně známé rudy jsou hemimorfit $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ a franklinit $(\text{Zn,Fe})\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Greenwood et Earnshaw, 1993).

Zinek se vyrábí pražením sulfidu za přístupu vzduchu, kdy vznikne oxid a ten se následně redukuje uhlíkem. Mezi nejvýznamnější slitiny patří mosaz a alpaka (Housecroft et Sharpe, 2014). Zinek má široké uplatnění především v podobě zinkového plechu nebo k pokrývání střech. Používá se i na odlévání různých předmětů. Významné množství zinku se požívá na výrobu galvanických článků (Remy, 1971). Zinek je esenciální prvek a je součástí několika enzymů. Důležitou

roli hraje pro správnou funkci imunitního systému. V životním prostředí se vyskytuje díky důlní činnosti, výrobě oceli nebo spalováním uhlí (Havel et al., 2014).

3.1.2 Kadmium

Kadmium mnohdy provází zinek v jeho rudách, hlavně v kalamínu a ve sfaleritu. Je to bílý, lesklý a měkký kov. Na vzduchu se však rychle stává matným. Kadmium se používá především k ochrannému pokovování proti korozi, obzvláště pro automobily, letadla, stroje, klavírní struny a další. Nesmí se však aplikovat na předměty, které přijdou do styku s jídlem, neboť lehce reaguje s kyselinami a rozpustné sloučeniny kadmia jsou prudce jedovaté (Remy, 1971). Do životního prostředí se kadmium dostává hlavně spalováním uhlí, odpadů nebo z dolů, dále z hnojiv nebo z úniků z provozů s nebezpečnými odpady. Zdrojem může být i cigaretový kouř (Petrlík et Válek, 2014). Kadmium nelze biologicky rozložit přírodním procesem, a proto v ekosystému přetrvává po dlouhou dobu, což má neblahý vliv na jakost vody, úrodu, kvalitu plodin, lidské zdraví, a především životní prostředí (Guo et al, 2008; Hamid et al., 2019).

3.1.3 Měď

Měď je kov načervenalé barvy. Je měkká a tažná s vynikající elektrickou a tepelnou vodivostí. Přirozeně se vyskytuje v životním prostředí, avšak v zemské kůře je poměrně vzácná. Nejvíce se měď vyskytuje v podobě sulfidů (chalkopyrit, chalkosin). Do prostředí je uvolňována především hornickým a metalurgickým průmyslem a spalováním fosilních paliv. V půdě se váže na organické látky a přetrvává v povrchových vrstvách půdy. Sorpce, redukce a srážení jsou významné procesy, které ovlivňují migraci a opakovaný výskyt mědi v půdě (Kleger et Válek, 2014; Mandal et al., 2020). Ve vodě je pevně fixována v sedimentech. Její hlavní využití je na výrobu elektrických vodičů a elektronických součástek. Také se používá na výrobu kabelů a elektromotorů. V zemědělství má uplatnění především proti řasám, houbovým a bakteriálním onemocněním rostlin (Kleger et Válek, 2014).

3.1.4. Olovo

Olovo je lesklý, kujný, stříbrošedý kov. Je to špatný vodič elektrického proudu, nicméně dobře odolává korozi. Vyskytuje se ve sloučeninách, nejčastěji v sulfidu olovnatém neboli galenitu (PbS). Používá se na výrobu akumulátorů pro automobilový průmysl, munice, pájek a přesných vah. Je rezistentní proti

rentgenovým a gama paprskům. Do půdy se olovo dostává především ze vzduchu, domovních odpadů a hnojiv (Havel et al., 2014). Používání olovnatého leteckého plynu v letadlech je po spalovacích procesech druhým největším zdrojem emisí olova do ovzduší (EPA, 2006). Hlavním faktorem, který řídí mobilitu olova ve vodě, je hodnota pH. Čím nižší pH, tím víc se do vody uvolňují olovnaté kationty, a tím se zvyšuje jejich toxicita (Levin et al., 2020). Olovo se v půdě hromadí v horních povrchových vrstvách. Půda je hlavním úložištěm olova pro životní prostředí (Laidlaw et al., 2005).

3.2 Mobilita kovů v životním prostředí

V půdním a vodním prostředí je mobilita rizikových kovů velice závislá na jejich adsorpční a kinetické reakci s půdní matricí. Půdy s vysokým obsahem organické hmoty a vysokým pH vykazují silnou sorpci pro všechny rizikové kovy, a to díky přítomnosti uhličitánů. Některé rizikové kovy, jako jsou Zn a Cu, jsou nezbytnými stopovými prvky potřebnými pro růst rostlin i živočichů. Jiné rizikové kovy se zase používají jako fungicidy. Mobilita a potenciální toxicita rizikových kovů je dána retenčními a uvolňovacími reakcemi s půdní matricí. Mezi tyto reakce se řadí například srážení a rozpouštění, iontová výměna, adsorpční a desorpční reakce. Tyto reakce jsou ovlivňovány vlastnostmi půdy, jako je hodnota pH, obsah organických látek, množství a typ převládajícího jílu, uhličitano vápenatého a jiných. Mnoho studií ukazuje, že sorpce Cd, Cu, Ni, Pb a Zn je závislá na čase, tj. je významně ovlivněna kinetickými procesy (Elbana et al., 2018).

3.3 Způsoby odstraňování kovů ze životního prostředí

Díky lidské činnosti se do životního prostředí dostává významné množství organických a anorganických sloučenin, a to buď vědomě (průmyslové vypouštění), nebo nepředvídatelnými haváriemi (ropné skvrny). Z tohoto důvodu je nezbytné tyto znečišťující látky ze životního prostředí odstranit. Běžné metody používané k odstraňování kovů ze životního prostředí jsou cenově nákladné, a navíc mohou přinášet určité riziko kvůli případnému vzniku nebezpečných vedlejších produktů. Mezi takové postupy patří například iontová výměna, chemické srážení nebo reverzní osmóza. Proto je velice důležité vyvinout nové metody pro eliminaci kovů ze životního prostředí. Jedna z alternativních metod, které se v poslední době věnuje pozornost, je sorpce na pevné materiály či biosorpce. Právě sorpce je jedna z nejefektivnějších metod, které se používají k odstranění iontů rizikových kovů. Je

málo nákladná, šetrná k životnímu prostředí a velice účinná i při malých koncentracích. Účinnost sorpce závisí především na adsorpčním výkonu adsorbentu, tj. na rychlosti dosažení rovnováhy a adsorpční efektivitě (Gavrilescu, 2004; Liu et al., 2020). Zatímco klasická sorpce se zabývá záchytem na pevné materiály (např. jíly, zeolity, oxidy Fe či Mn), biosorpce je proces, kdy nastává detoxikace nebezpečných látek pomocí mikrobů a rostlin. Jednou z výhod této metody je, že může být prováděna na místě vzniku znečištění. Biosorbenty jsou organické materiály, které se připravují z přirozeně bohaté odpadní biomasy. Tato technologie je velmi účinná i při velice nízké hladině kovů (Gavrilescu, 2004).

3.3.1 Metody dekontaminace půdy

Existuje řada způsobů, jak odstranit kontaminanty z půdy. Používají se techniky in situ a ex situ. Často je zapotřebí použít více technik najednou, případně je dle potřeby (např. různé typy kontaminace na dané lokalitě) kombinovat (Sparks, 1993). In situ metody jsou takové metody, které se používají v místě kontaminace. Naopak ex situ zahrnují postupy odstraňování, kdy se půda vykope a odveze na jiné místo, kde je pak i ošetřena (Sparks, 2003).

Volatilizace je způsob dekontaminace pomocí vzduchu. Vzduch je do půdy přiváděn ventilátorem, který způsobuje proudění vzduchu přes půdu prostřednictvím štěrbinové nebo stíněné trubky, tím může vzduch proudit a půda zůstane netknutá (Sparks, 1993).

Biodegradace rozkládá kontaminanty v půdě pomocí mikroorganismů, které se v ní přirozeně vyskytují. Biologickou degradaci ovlivňuje řada faktorů, mezi které patří vlhkost, pH, teplota, přítomnost mikroorganismů a další (Sparks, 2003).

Solidifikace je technika, kdy se do vytěžené půdy přidá látka, která kontaminanty obalí a tím jim zabrání v pohybu. Takto namíchaná směs se poté uloží na skládku (Sparks, 2003).

Chemická extrakce je metoda, která zahrnuje smíchání vytěžené zeminy s rozpouštědlem, aby se odstranily znečišťující látky. Následně se rozpouštědlo a uvolněné kontaminanty oddělí od půdy. Poté se půda omyje a provzdušní z důvodu odstranění rozpouštědla. Následně se filtruje na jemné částice a zpracuje (Sparks, 2003).

3.3.2 Metody odstraňování kovů z vodních zdrojů

Mezi běžné metody eliminace rizikových kovů z vodních zdrojů se řadí membránová filtrace, adsorpce na aktivní uhlí nebo elektrokoagulace (Joseph et al, 2019).

Membránová filtrace je technologie, kdy se používají různé typy membrán. Membrány jsou nejčastěji vyráběny z polymerních materiálů, jako je polyamid, polysulfon nebo polykarbonát. Organické membrány mají několik výhod, avšak neodolají vysokým teplotám a tlakům. Naproti tomu keramické membrány, díky své vynikající tepelné a mechanické trvanlivosti, snášejí dobře vysoké teploty a tlaky. Mezi membránové procesy se řadí ultrafiltrace, reverzní osmóza, nanofiltrace a elektrodialýza (Fu et Wang, 2011; Bowen et Jenner, 1995; Kaur et al, 2018; Parma et Chowdhury, 2014).

Adsorpce na aktivní uhlí je považována za jednu z nejúčinnějších metod odstraňování rizikových kovů z odpadní vody. Aktivní uhlí je výborný adsorbent s velmi dobrými fyzikálními a chemickými vlastnostmi, mezi které patří velká plocha povrchu, vysoká adsorpční kapacita a porézní struktura (Fu et Wang, 2011; Zietzschmann et al, 2016).

Elektrokoagulace je jednou z nejúčinnějších metod využívaných k odstranění znečišťujících látek z vod. Skládá se ze tří fází. Nejdříve dochází k oxidaci anody a redukci katody, což vede k uvolnění kovových iontů prostřednictvím elektro-rozpouštění. To vede k tvorbě mikrobublin O_2 a vodíku. Následně se spojují koaguláty s narušenými polutanty za vzniku velkých vloček. Ve třetí fázi nastává odstranění vločkových částic sedimentací nebo elektroflotací (Gao et al, 2010b).

3.4 Sorpce na pevné materiály

Sorpce lze obecně definovat jako přenos kapalně či plynné látky na povrch (případně dovnitř) pevné látky. Pokud hovoříme o procesu přenosu hmoty na povrch pevné látky, jedná se o adsorpci, jestliže ale látka vniká až do nitra materiálu (nejčastěji do kapalného média), nazývá se tento děj absorpce (Remy, 1971). Jde tedy o procesy, které probíhají na rozhraní mezi dvěma fázemi. V závislosti na typu rozhraní rozeznáváme tyto druhy systémů: kapalina/plyn, kapalina/kapalina, pevná látka/kapalina a pevná látka/plyn (Dabrowski, 2001). Množství sorpce může ovlivnit

mnoho faktorů, například počáteční hodnota pH, teplota nebo iontová síla (Sparks, 2003).

3.4.1 Adsorpce

Adsorpce je proces, při kterém na sebe pevná látka váže ionty pomocí fyzikálních (přitažlivých) sil, vlivem iontové výměny nebo přímo tvorbou nových chemických vazeb s povrchem pevné látky (Liang et al, 2013). Množství adsorpce závisí jak na vlastnostech adsorbující se látky, tak na vlastnostech adsorbentu (Bartovská et Šišková, 2010). Pevná látka, na které dochází k adsorpci, se nazývá adsorbent a látka, jež je schopna se adsorbovat, se značí jako adsorptiv. Adsorbenty se dělí na přirozené a umělé. Mezi přirozené adsorbenty se řadí zeolity nebo saze. Mezi umělé pak patří aktivní uhlí, silikagel, oxid hlinitý, oxid titaničitý nebo porézní sklo (Bartovská et Šišková, 2010).

Adsorpce se dělí dle typu sil, které váží adsorbovanou látku k adsorbentu, na fyzikální a chemickou. Při fyzikální adsorpci (fyzisorpce) jsou molekuly přitahovány k povrchu pevné látky van der Waalsovými silami a děje se tak na celém povrchu pevné látky. Fyzikální adsorpce je doprovázena snížením volné energie a entropie adsorpčního systému, proto je tento děj exotermický. Jedná se o vícevrstvou adsorpci, kdy se na povrchu pevné látky, kde je již vytvořena monovrstva adsorbátu, mohou vytvořit další vrstvy (Adamson, 1990; Bartovská et Šišková, 2010). Chemická adsorpce (chemisorpce) je proces, kdy jsou molekuly přitahovány k povrchu adsorbentu a následně dochází ke vzniku chemické vazby s povrchem. Vazba se může vytvořit jen mezi určitými molekulami a specifickým místem na povrchu. Chemisorpce probíhá na místech, které mají vyšší energii, neboť k vytvoření chemické vazby je potřeba aktivační energie. Na povrch se může adsorbovat pouze jedna vrstva molekul. Dochází tedy ke vzniku monovrstvy adsorbátu (Bartovská et Šišková, 2010).

Pro kvantitativní popis adsorpce se nejčastěji využívají adsorpční izotermy, které poskytují základní informace o adsorpčním procesu. Adsorpční izoterma je definována jako rovnovážný stav mezi množstvím adsorbované látky a tlakem nebo koncentrací této látky v plynné nebo kapalně fázi při konstantní teplotě (Dabrowski, 2001). Existuje několik druhů adsorpčních izoterem. Jejich tvar závisí na druhu adsorbentu, na druhu adsorbátu a na vzájemném působení mezi plynem (kapalinou) a

pevným povrchem. Dále je třeba brát v potaz, jestli vzniká monovrstva, nebo se jedná o vícevrstevnatou adsorpci. Dále také hraje roli, zda se vytváří chemická nebo fyzikální vazba mezi adsorbátem a povrchem (Bartovská et Šišková, 2010). Nejčastěji jsou k popisu adsorpce využívány tři typy adsorpčních izoterm. Jedná se o Freundlichovu izotermu, Langmuirovu izotermu a izotermu BET (Brunauer–Emmett–Teller). Freundlichova izoterma byla definována na základě experimentu. Je to nejstarší používané analytické vyjádření rovnovážné adsorpce. Langmuirova izoterma je rovnice, kterou odvodil Irving Langmuir podle kinetických představ. Podmínkou je, že vzniká jen jedna vrstva adsorbovaných molekul, adsorbované molekuly na sebe vzájemně nepůsobí a že adsorpce je na všech místech povrchu stejná. Z podmínek vyplývá, že je tato rovnice vhodná pro popis chemisorpce. Izoterma BET je vztah popisující adsorpci na rovinných površích s neomezeným množstvím adsorpčních vrstev. Tato izoterma se používá pro popis fyzikální adsorpce, zejména pak pro následný výpočet specifického povrchu adsorbentu (Bartovská et Šišková, 2010).

3.4.2 Iontová výměna

Iontová výměna je proces, kdy dochází k výměně iontů mezi roztokem a stejně nabitými ionty v iontoměničovém materiálu (Inamuddin et Luqman, 2012). Iontoměnič je definován jako nerozpustný pevný materiál, který nese vyměnitelné kationty a/nebo anionty. Nosiče kationtů se označují jako katexy a nosiče aniontů anezy (Helfferich, 1962). Ionty, které mají vyšší náboj, jsou adsorbovány přednostně (Šráček et Zeman, 2004). Iontová výměna byla poprvé objevena na základě poznatku, že draselné a amonné ionty z vody mohou být odstraněny díky jílovým minerálům obsažených v půdě a při tom se uvolní ekvivalentní množství iontů vápníku. Mezi přirozeně se vyskytující látky schopné iontové výměny patří celá řada anorganických látek, jako například zeolity. Pro praktičtější využití procesu iontové výměny se začaly používat i syntetické organické polymery (Poole et al, 2019). Uplatnění iontové výměny je velice rozsáhlé. Aplikace iontové výměny zahrnuje především čistící procesy, ale používá se i na separaci a extrakci uranu a plutonia z odpadu jaderného průmyslu. Nejznámějším využitím je změkčování vody (Inamuddin et Luqman, 2012).

3.4.3 Srážení

Srážení je definováno jako vytvoření oddělitelné pevné fáze v kapalném médiu. V širším slova smyslu to znamená, že se během srážení produkuje nová kondenzovaná fáze. Srážení se hojně používá na separaci pevné látky ve vodném roztoku. Kupříkladu přidáním vodného roztoku fluoridu sodného do vodného roztoku chloridu vápenatého dochází k vzniku nerozpustného fluoridu vápenatého. Ve většině případů se jedna z látek v roztoku naprosto oddělí (tj. vytvoří se sraženina) v poměrně čisté formě. Ta se dále může izolovat z vodné fáze filtrací nebo odstředěním. Množství látky, která může být vyseparována z roztoku, je stanovena pomocí konstanty rozpustnosti produktu, kterou lze získat určením množství rozpuštěné látky obsažené ve známém množství nasyceného roztoku. Tato veličina je obecně známá jako rozpustnost. Rozpustnost může být změněna v případě, že se do roztoku přidá iont, který utváří sraženinu. Množství rozpuštěné složky je možné snížit až na zanedbatelnou hodnotu, a to díky správně nastavené koncentraci přidaného iontu, avšak nikdy se nesníží až na nulu (Murray, 2019). Podle typu srážedel se metody srážení dělí na jednoduché srážení, srážení s dvojitou solí a oxidační srážení. Mezi běžná jednoduchá srážedla patří OH^- , CO_3^{2-} , S^{2-} a $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (Nie et al, 2014). Srážení kovů je ovlivněno hlavně hodnotou pH a jejich množstvím. Obecně vytváří kovové ionty sraženinu, když se pH roztoku zvyšuje. Při správné hodnotě pH a teplotě se sraženina stává více krystalickou (Reed et Matsumoto, 1993).

3.5 Kinetické experimenty

Kinetika adsorpce je důležitá pro určení základních parametrů popisujících adsorpci, mezi které patří vývoj adsorpčního procesu v závislosti na čase včetně času nezbytného k dosažení rovnováhy (Walker, 1999; Moussout et al, 2018). Obecně je adsorpční proces při úpravě vodných roztoků závislý na řadě parametrů jako je hodnota pH, iontová síla, teplota, koncentrace rozpuštěné látky, dávka sorbentu nebo jeho struktura (Moussout et al, 2018). Pro stanovení kinetických parametrů z experimentálních dat je nezbytné využít vhodný matematický model (Garcia-Reyes et Rangel-Mendez, 2010). Všeobecně se k popisu dat používají dva druhy kinetických modelů, a to model pseudo-prvního řádu a pseudo-druhého řádu. Kinetika pseudo-prvního řádu byla poprvé předložena na konci 19. století Lagergrenem (Simonin, 2016).

Lagergren prezentoval výraz reakčního modelu pseudo-prvního řádu takto:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

kde q_e (mg/g) a q_t (mg/g) je množství adsorpce absorbátu na hmotnost adsorbentu v čase t (min) a k_1 (min^{-1}) je rychlostní konstanta pseudo-prvního řádu (Moussout et al, 2018).

Druhým typem modelu je rovnice pseudo-druhého řádu:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{q_e k_2 t + 1}$$

kde q_e (mg/g) a q_t (mg/g) je adsorbované množství v čase t (min) a k_2 (g/mg.min) je rychlostní konstanta pseudo-druhého řádu (Moussout et al, 2018).

3.6 Rovnovážné experimenty

Rovnovážné adsorpční experimenty jsou založeny na stanovení adsorpční rovnováhy. Adsorpční rovnováha je doba, kdy fáze skládající se z adsorptivu přijde do kontaktu s adsorbentem po dostatečně dlouhou dobu a koncentrace absorbátu (tj. adsorbovaná látka) je následně v dynamické rovnováze s koncentrací adsorptivu (Kumar et Sivanesan, 2007; Ghiaci et al, 2004). Rovnovážné experimenty jsou nejčastěji popsány pomocí adsorpčních izoterm. Adsorpční izoterma je křivka, která kvantitativně popisuje záchyt látky z vodného prostředí na povrch pevné fáze při konstantní teplotě a hodnotě pH (Limousin et al, 2007; Allen et al, 2004). Nejčastěji používané izotermické modely jsou Langmuirův a Freundlichův model.

Nelineární Langmuirova izoterma:

$$q_e = q_m \frac{k_L C_e}{1 + k_L C_e}$$

kde C_e (mg/l) je rovnovážná koncentrace, q_m (mg/g) a k_L jsou konstanty, které označují maximální adsorpční kapacitu monovrstvy a afinitu adsorbentu k absorbátu.

Nelineární Freundlichova izoterma:

$$q_e = k_F C_e^{n_F}$$

kde C_e (mg/l) je rovnovážná koncentrace, n_F a k_F jsou Freundlichovy adsorpční koeficienty, přičemž k_F popisuje pevnost adsorpce a n_F souvisí s různorodostí povrchu adsorbentu (Muthukkumaran et Aravamudan, 2017).

3.7 Vliv pH a iontové síly

Rozpustnost rizikových kovů, které se mohou v prostředí vyskytovat ve formě oxidů, hydroxidů, uhličitánů nebo jiných minerálů, je významně ovlivněna hodnotou pH. Hodnota pH rovněž ovlivňuje povrchový náboj adsorbentu, koncentraci protiiontů navázaných na povrchových skupinách nebo míru ionizace povrchových skupin adsorbentu (Taşar et al., 2014). Poměrně malé změny pH dokážou způsobit velmi výrazné zvýšení, nebo naopak snížení koncentrace vyluhovaných látek (van der Sloot et al., 2007). Nízké hodnoty pH způsobují uvolňování kationtů a vysoké hodnoty pH naopak vyvolávají uvolnění aniontů (van der Sloot et Kosson, 2010). Obecně tedy platí, že pokud je hodnota pH nízká, pak je adsorpce kovů za daných podmínek malá. Adsorpce kovů postupně roste vlivem rostoucího pH, a to z nulové hodnoty až na skoro úplnou adsorpci (tzn. 100%) v relativně malém rozmezí pH. Tento rozsah pH se značí jako adsorpční hrana. Při vysokém pH se kovové ionty z roztoku úplně odstraní (Bradl, 2004). Povrchy minerálů mají pozitivní náboj při nízkém pH díky sorpci protonů, naopak vlivem deprotonace získávají záporný náboj při vysokém pH (Basaldella et al., 2007; Trgo et al., 2006; Peng et al., 2009).

Iontová síla má rovněž významný vliv na chování a efektivitu odstraňování kovů, pokud jsou dané kovy vázány na povrch adsorbentu elektrostatickými silami. Zvyšující se iontová síla pak snižuje účinek adsorpce kovů díky kompetici mezi stejně nabitými ionty o tyto místa na povrchu (Onyanha et al., 2008).

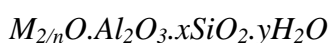
3.8 Zeolity

3.8.1 Charakteristika

Zeolity jsou mikroporézní krystalické hlinitokřemičitany, které mohou být jak přírodní, tak i syntetické. Mají trojrozměrnou strukturu, která se skládá z tetraedrů vzájemně spojených kyslíkovými můstky. Struktura zeolitu má negativní náboj, a to díky substituci Si^{4+} za Al^{3+} . Tento náboj vyrovnávají anorganické nebo organické kationty, nejčastěji pak alkalické kovy (Li, Na, K, Rb, Cs) nebo kovy alkalických zemin (Mg, Ca, Ba) (Čejka et Žilková, 2000; Koshy et Singh, 2016; Wang et Peng,

2010). Poprvé byl název zeolit použit v roce 1756 a to švédským mineralogem Cronstedtem. Ten zpozoroval, že při zahřívání materiálu se vypařuje velké množství vody, která byla předtím adsorbována. Podle této vlastnosti nazval zeolity od řeckého zeo, tedy vroucí, a lithos, tedy kámen (Čejka et Žilková, 2000; Bingre et al., 2018; Breck, 1973). V roce 2016 se ve světě vytěžilo přibližně 3 miliony tun přírodních zeolitů. Mezi hlavní producenty patří Čína, dále Jižní Korea, Japonsko, Jordánsko, Turecko, Slovensko, Spojené státy americké a Kuba (Bernhardt et Reilly, 2019). K jedinečným fyzikálně-chemickým vlastnostem zeolitů patří schopnost iontové výměny, katalýzy a sorpce. Další významnou vlastností přírodních zeolitů je, že jsou odolné vůči chemickým, biologickým, mechanickým i tepelným změnám (Margeta, 2013). Zeolity se podle poměru Si/Al dělí na dvě skupiny: a) s nízkým poměrem Si/Al (<10) a b) tzv. vysokosilikátové (Si/Al>10) (Wang et Peng, 2010; Koshy et Singh, 2016; Čejka et Žilková, 2000).

Složení zeolitů je možné vyjádřit tímto vzorcem:



kde M jsou kationty I. A nebo II. A skupiny periodické soustavy prvků, n představuje mocenství daného kationtu, x je rovno nebo větší než 2, jelikož v zeolitech nelze uspořádat dva atomy hliníku spojených společným kyslíkovým můstkem vedle sebe, y je stupeň hydratace zeolitu (Čejka et Žilková, 2000).

3.8.2 Struktura

Základní strukturální jednotkou zeolitů je tetraedr TO_4 ($T=Si, Al$). Tetraedry jsou vzájemně spojeny pomocí kyslíkových můstků. Jednotlivé atomy kyslíku jsou rozmístěny ve vrcholech tetraedrů a obklopují centrální atom. Není možné, aby byly dva sousední T atomy spojeny přes společně sdílenou hranu nebo rovinu tetraedru, vždy dochází k propojení výhradně jedním můstkovým kyslíkovým atomem. V zeolitech se vyskytují druhotné strukturální jednotky, z nichž nejjednodušší jsou rovinné útvary (čtverec, pětiúhelník), jiné jsou trojrozměrné. Pokud je počet T atomů v druhotných stavebních jednotkách sudý, tak jednotky vytvářejí strukturální typy zeolitů s nízkým poměrem Si/Al, když je počet lichý, tak jednotky tvoří zeolity vysokosilikátové. Spojováním druhotných stavebních jednotek dochází ke vzniku trojrozměrných útvarů. Základní stavební jednotkou mnoha zeolitů je tzv. sodalitová jednotka (kubooktaedr - spojka krychle a okatedru), jejichž následným propojováním

vznikají zeolity různé struktury. Pokud se spojí sodalitové jednotky přes čtyřčetná okna, tak dojde ke vzniku struktury sodalitu. Když se následně tato vzniklá čtyřčetná okna spojí s kyslíkovým můstkem, tak vznikne struktura zeolitu typu A. Pokud se spojí šestičetná okna, tak vzniká zeolit typu Y. Zeolity obsahují uvnitř své krystalické struktury kanály a dutiny, které mají určitý tvar a rozměr. Kanálová struktura je dána počtem T atomů ($T=Si, Al$) a vstup do ní je omezen velikostí vstupních oken. Tato velikost definuje, jaké molekuly mohou pronikat do kanálové struktury zeolitu, což je důležitý aspekt v adsorpci nebo katalýze. Podle velikosti vstupních oken se přírodní zeolity dělí na úzkoporézní (8 T atomů), středně porézní (10 T atomů) a širokoporézní (12 T atomů) (Čejka et Žilková, 2000).

3.8.3 Modifikace zeolitů

Adsorpční vlastnosti zeolitů záleží na chemickém a strukturním složení adsorbentu, poměru Si/Al, typu a umístění kationtu. Aby se zlepšila adsorpční účinnost přírodního zeolitů, lze tyto vlastnosti změnit různými chemickými úpravami. Základním postupem, který se k těmto účelům, je ošetření kyselinou nebo zásadou (Wang et Peng, 2010). Ošetření kyselinou je jedna z nejčastějších a nejjednodušších metod pro modifikaci zeolitů. Účinnost ošetření závisí na chemickém složení, struktuře, minerálním znečištění a pracovních podmínkách. Důvodem modifikace přírodních zeolitů je také případné rozpuštění některých amorfních materiálů, které blokují póry zeolitů. Podle Brønstedovy a Lewisovy teorie dochází k rozpuštění přírodních zeolitů v kyselém roztoku důsledkem kyselého/zásaditého chování aluminosilikátové struktury v přítomnosti H^+ nebo OH^- iontů v roztoku (Filippidis et Kantiranis, 2007). Ošetření kyselinou chlorovodíkovou dochází k deakacionalizaci (získání takzvaných „vodíkových forem“ zeolitů), dealuminizaci a někdy i k zničení krystalové mřížky. Vliv působení kyseliny chlorovodíkové je na různé zeolity odlišný (Allen et al., 2009). Díky změně chemického složení a struktuře zeolitů dochází následně ke změně vlastností minerálů (Margeta et al., 2013).

3.8.4 Typy zeolitů

Přírodní zeolity se dělí na sedm hlavních skupin, a to podle jejich krystalové struktury, morfologie, fyzikálních vlastností, způsobu vazby sekundárních jednotek v trojrozměrné soustavě, objemu volných pórů a typů vyměnitelných kationtů ve

struktura (Margeta et al., 2013). Pokud je objevena nová struktura zeolitů, tak je posouzena strukturální komisí Mezinárodní asociace zeolitů. Když se prokáže, že je nová struktura jedinečná, přidělí se jí třípísmenný kód např. CLI, MOR, ANA (Baerlocher et al., 2007). Existuje více jak 50 přírodních zeolitů a více než 150 zeolitů syntetických. Na světě je popsáno několik přírodních zeolitů. Mezi běžné druhy zeolitů patří klinoptilolit, mordent, phillipsit, chabazit, stilete, analcit nebo laumontit. Naopak mezi vzácné patří offretit, paulingit, barrerit nebo mazzit. Mezi nejvíce používaný přírodní zeolit patří klinoptilonit (Kalaitzis et al., 2019; Polat et al., 2004; Wang et Peng, 2010). V laboratoři je rovněž možné připravit syntetické zeolity, které mají v porovnání s přírodními zeolity lepší sorpční kapacitu, což je dáno jejich upraveným složením, strukturou a vlastnostmi. Přírodní zeolity jsou však levnější a lépe dostupné než syntetické či dále modifikované zeolity (Misaelides, 2011).

3.8.5 Syntetické zeolity

Přírodní zeolity se nachází po celém světě, ale většina zeolitů, které se používají v průmyslu, je syntetizována z různých materiálů obsahujících křemík a hliník (Molina et Poole, 2004). Na celém světě se každý rok syntetizuje přes 1 milion tun zeolitů. Kolem 80 % syntetických zeolitů se využívá jako iontoměniče, 8-10 % je využito jako adsorbenty a přibližně 10-12 % jako katalyzátory (Čejka et Žilková, 2000). Přírodní zeolity mají omezené velikosti pórů a kanálků, naproti tomu syntetické zeolity mohou mít nepřeberné množství struktur a velikostí pórů (Hollmann et al., 1999; Dyer et Keir, 1984). Díky syntéze může být připraven zeolit, který má vstupní okna tvořenými až 14 T atomy a velikosti pórů kolem 10Å. Syntéza zeolitů je především závislá na reakční teplotě, době syntézy a složení reakční směsi (Čejka et Žilková, 2000). Existuje celá řada metod pro syntézu zeolitů, jako hydrotermální metoda, hydrotermální s fúzní předúpravou, metoda roztavené soli a metody, které používají mikrovlny a ultrazvuk (Du Plessis et al., 2013; Mainganye et al., 2013; Musyoka et al., 2012; Querol et al., 2007; Qureol et al., 1997; Querol et al., 2001; Bukhari et al., 2015; Querol et al., 2002). Možným zdrojem pro výrobu zeolitů je i popílek ze spalování uhlí, a to díky jeho vysokému obsahu Si a Al (Höller et Wirsching, 1985; Moreno et al., 2001). Nejpoužívanější metodou pro přeměnu popílku na zeolit je hydrotermální proces, kdy se nejdříve popílek smíchá s hydroxidem sodným (Molina et Poole, 2004).

3.8.6 Využití

Snadná dostupnost a nízké náklady jsou hlavními faktory pro široké uplatnění zeolitů. Zeolity mají celou řadu aplikací přes adsorpci, katalýzu po stavebnictví nebo zemědělství. Používají se především v oblasti životního prostředí, jako například čištění vody (včetně odpadní), dekontaminace půdy a čištění vzduchu (Ghasemi et al., 2016; Bish et Ming, 2001; Tsitsishvili et al., 1992). Jejich velkou výhodou je, že se snadno regenerují a dají se tedy opětovně použít. Zároveň zeolity nezpůsobují další znečištění životního prostředí, jelikož se jedná o přírodní materiály či jim strukturně podobné (Margeta et al., 2013; Misaelides, 2011). Zeolity jsou vhodné i jako sorbenty pro barviva (Ozdemir et al., 2004; Meshko et al., 2001). Zeolity se dají použít v různých formách, a to jako prášek (Moreno et al., 2001), kaše (García-Sánchez et al., 1999) nebo granule (Ostroski et al., 2009). Vhodnost dané formy záleží na typu aplikace a podmínkách. Obecně je pro čištění tekoucí vody vhodný zeolitový prášek, kdežto pro čištění odpadní vody se více hodí zeolitová kaše a pro sanaci půdy jsou zase nejvhodnější granule (Gworek, 1992).

3.8.7 Záchyt kovů na zeolity

Záchyt iontů kovů na přírodní zeolit z vodného roztoku je proces, který se skládá především z iontové výměny a adsorpce. Tyto dva procesy může doprovázet srážení a to hlavně při vyšších počátečních koncentracích nebo hodnotách pH (Manceau et al., 1999). Významnou vlastností zeolitů je proces výměny iontů (Bish et Ming, 2001; Kallo, 2001). Hlavním rysem iontové výměny je kapacita, selektivita a kinetika výměny. Při úpravě vody hraje důležitou roli právě selektivita zeolitů vůči kationtům a případně aniontům. Selektivita je vlastnost ionexů (tzn. látek schopných iontové výměny) a závisí na intenzitě elektrostatického pole v pórech zeolitů. Zeolity, které mají nízkou intenzitu pole a obsahují více Si, jsou selektivnější pro kationty, které mají nízkou hustotu náboje (K^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Cs^+). Zeolity s vyšším obsahem Al, které mají vysokou intenzitu pole, jsou naopak selektivnější pro kationty s vysokou hustotou náboje (Na^+ , Li^+). Pokud se v roztoku vyskytují různé ionty se stejným nábojem, pak se selektivita zvětšuje s rostoucím atomovým číslem (Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+). Iontová výměna a adsorpce probíhají zároveň s procesem hydrolyzy ve vodném roztoku, kdy dochází k uvolňování hydroxylových skupin (nárůst pH na počátku hydrolyzy), které se následně zachytí na povrchu zeolitu. Díky bazickému povrchu zeolitu je umožněn vznik elektrostatických vazeb

s příslušnými vyměnitelnými kationty (vytvoří se komplex) (Armbruster, 2001; Langella et al., 2000; Margeta et al., 2013). Chování zeolitu při iontové výměně záleží na několika aspektech, a to na struktuře zeolitu, velikosti, koncentraci a náboji příslušného kationtu, hustotě náboje na povrchu, nebo na koncentraci roztoku elektrolytu (tzn. iontové síle) (Bish et Ming, 2001; Kallo, 2001).

Adsorpce rizikových kovů na zeolity je obecně závislá na několika faktorech, a to na typu a počáteční koncentraci rizikového kovu, typu zeolitu, poměru kapaliny a pevné látky, době působení, na teplotě a hodnotě pH (Wang et al., 2006; Wu et al., 2008; Remenárová et al., 2014). Při adsorpci rizikových kovů zeolity je především důležitá kinetika iontové výměny, která u rizikových kovů záleží na typu kovových kationtů a na typu zeolitu (Wang et Peng, 2010). Některé zeolity mají záporný povrchový náboj při pH menším než 3, pak se tyto zeolity používají jako sorbenty pro kationty při hodnotě pH menší než 3 (Apiratikul et Pavasant, 2008). Při vyšším pH se H^+ ionty snaží méně o kationtovou výměnu, a proto mají možnost výměny kationtů jiné ionty, jako jsou kationty kovů nebo amonné ionty (Juan et al., 2009). Všeobecně se uvádí, že když je pH vyšší (cca 10), tak přijímání kationtů kovů zeolity je vyšší než jejich kapacita kationtové výměny (Steenbruggen et Hollman, 1998). Zároveň, když je pH hodně vysoké (nad 10), tak dochází ke srážení, a pokud pH klesne pod 4, tak může naopak dojít k rozpadu zeolitických krystalů (Prasad et al., 2011; Murayama et al., 2003). Různé zeolity mohou díky rozdílné struktuře pórů selektivně adsorbovat vybrané rizikové kovy (Wu et al., 2008). Účinnost odstranění kationtů kovů obecně roste se stoupající dobou kontaktu (Visa et al., 2012; Wang et al., 2006).

Aplikace přírodních zeolitů při čištění odpadních vod znečištěných rizikovými (či potenciálně rizikovými) kovy, jako například Zn, Cr, Pb, Cd, Cu, Mn, Fe a další, se jeví jako vhodná náhrada za standardní technologie, kterými jsou například chemické srážení, iontová výměna/adsorpce (s využitím méně dostupných či dražších iontoměníčů/adsorbentů), membránová filtrace, koagulace a flotace (Fu et Wang, 2011). Účinnost odstranění kovových kationtů z odpadní vody závisí na jejich počáteční koncentraci v odpadní vodě, hodnotě pH, pravděpodobnosti vytvoření kovového hydroxylového aniontu, předešlé chemické a tepelné modifikaci zeolitu a na množství vody, které má být vyčištěno (Margeta et al., 2013). Přírodní zeolity obecně vykazují velmi dobré iontoměníčové vlastnosti i pro různé další kationty,

jako jsou např. amonné ionty (Wang et Peng, 2010). Na rozdíl od přírodních zeolitů, synteticky připravené materiály často vykazují vyšší adsorpční efektivitu vůči celé řadě kontaminujících látek. Vhodnou alternativou je aplikace zeolitů připravených z odpadních materiálů, jako je například popílek (Koshy et Singh, 2016) či perlit (Osacký et al., 2019).

Aplikace zeolitů při sanaci půdy se provádí třemi způsoby (Querol et al., 2006). První způsob zahrnuje rozpuštění zeolitů, a tím dodání zásaditosti zemině, a následného vysrážení kovů v nerozpustných fázích (Chen et al., 2000). Druhou možností je zvýšení alkality půdy pouhou přítomností zeolitu, což vede k významnému zvýšení sorpce kationtů kovů (povrch zeolitu získává při vysokém pH záporný náboj) (Basaldella et al., 2007; Trgo et al., 2006; Peng et al., 2009). Poslední způsob zahrnuje zachytávání kationtů kovů pomocí kationové výměny (Castaldi et al., 2005; Nissen et al., 2000). Hlavními faktory při odstraňování kovů z půdy pomocí zeolitů je tedy hodnota pH a kapacita kationové výměny (Castaldi et al., 2005; Querol et al., 2006).

3.9 Program MINTEQ

Program MINTEQ je počítačový program na vytváření chemických rovnovážných modelů, které slouží pro výpočet speciace kovů, rovnováhy, rozpustnosti, sorpce a dalších vlastností kovů ve vodných roztocích připravených v laboratořích, tak i v přírodních vodných systémech. Pomocí tohoto programu lze určit například obsah anorganických iontů a komplexů ve vodě, zjistit účinek rozpuštění nebo srážení pevné fáze ve vodním prostředí nebo zaznamenat změnu chemického složení vzorku během titrace. Do programu se zadávají údaje, jako je hodnota pH, iontová síla, koncentrace jednotlivých komponent v roztoku nebo teplota (Gustafsson, 2013).

3.9.1 Saturační index

Saturační index (SI), nebo také index nasycení, slouží k výpočtu rozpustnosti minerálů tzn. umožňuje stanovit množství usazeného minerálu za daných podmínek. Saturační index určuje, zda je roztok nasycený, nenasycený anebo přesycený. Saturační index je vyjádřen jako:

$$SI = \log \frac{IAP}{K_{sp}}$$

kde IAP je součin iontové aktivity a K_{sp} je rovnovážná konstanta rozpustnosti.

Pokud IAP je rovno K_{sp} , tak saturační index je roven nule a roztok je v rovnovážném stavu s minerálem. Jestliže je SI větší než nula, pak je roztok přesycen a daný minerál se vysráží. A když je SI menší než nula, tak se daný minerál bude v roztoku rozpouštět tzn. roztok bude nenasycený (Šrámek et Zeman, 2004; Doubra et al., 2017).

4 Experimentální část

4.1 Metodika

4.1.1 Použité materiály a chemikálie

Během experimentu byly použity roztoky, které byly připraveny z hexahydrátu dusičnanu zinečnatého ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) o koncentraci $c = 10^{-4} \text{ M}$ a z dusičnanu sodného (NaNO_3) jako pozadového elektrolytu o koncentracích $c = 10^{-1}/10^{-2}/10^{-3} \text{ M}$. Množství těchto chemikálií bylo vypočteno pomocí vzorce:

$$m = c \cdot V \cdot M$$

kde m je hmotnost navážky rozpuštěné látky (g), c je koncentrace rozpuštěných látek (mol/l), V je objem roztoku (l) a M je molární hmotnost rozpuštěné látky (g/mol).

Zeolity použité v experimentu byly označeny jako ZC, Z4 a 13X. Zeolit ZC je přírodní zeolit klinoptilolit, který byl vytěžen na Slovensku v Nižném Hrabovci a je komerčně dostupný. Zeolity Z4 a 13X jsou syntetické a byly připraveny v laboratoři na Přírodovědecké fakultě Univerzity Komenského v Bratislavě. Zeolit Z4 byl syntetizovaný z perlitu a jeho struktura odpovídá zeolitu ze skupiny faujasitu (FAU) a gismondinu (GIS). Zeolit 13X byl syntetizovaný z čistých chemikálií a jedná se o zeolit ze skupiny faujasitu (FAU).

4.1.2 Adsorpční hrany

V rámci experimentální části byly studovány adsorpční hrany, které charakterizují adsorpční účinnost materiálů při odlišných hodnotách pH a iontových silách. Obecně lze v případě tohoto typu experimentu pozorovat závislost, kdy s rostoucím pH dochází k větší adsorpci kationtů, která naopak klesá, když hodnoty pH klesají (Šráček et Zeman, 2004). Konkrétně se experiment provedený v rámci této bakalářské práce týkal adsorpce zinku na tři různé zeolity (ZC, Z4 a 13X) při různých hodnotách pH (3,5 - 8,5) a iontových sil (0,1-0,001 M). Před začátkem samotného experimentu bylo nezbytné nakalibrovat pH sondy (pH metr: pH7310, WTW, Germany; pH sondy: SenTix 41, WTW, Germany) pomocí pufrů o známé hodnotě pH (4,00, 7,00 a 10,00). Standardní postup samotného experimentu probíhal tak, že nejdříve byl na analytických vahách navážen hexahydrát dusičnanu zinečnatého ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a dusičnanu sodného (NaNO_3). Obě pevné látky byly následně převedeny pomocí trychtýře a stříčky do odměrné baňky o objemu 1 litr,

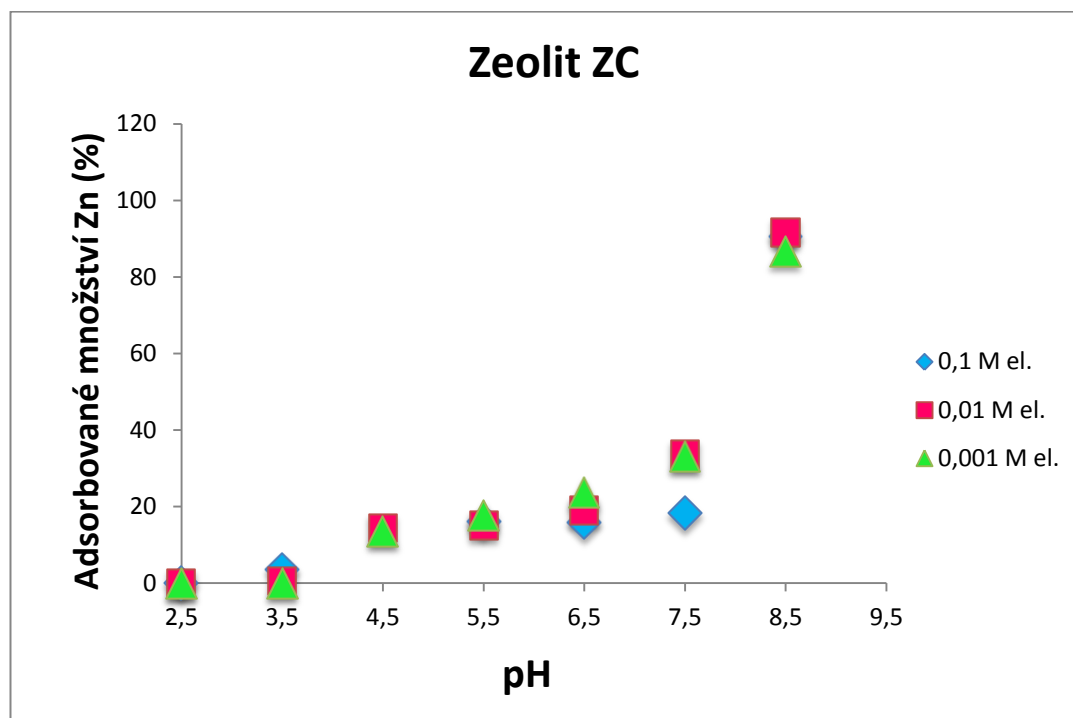
kteřá byla doplněna po rysku demineralizovanou vodou. Následně byl roztok důkladně promíchán, aby se jednotlivé složky dokonale rozpustily. Poté se na analytických vahách navážil samotný sorpční materiál (25 mg) do kádinek o objemu 100 ml, kde následně probíhal sorpční experiment. Po navážení se k zeolitu přidal pomocí pipety roztok, který odpovídal navážce sorbentu tak, aby byl vždy dosažen poměr kapalně/pevné fáze 1 g/l, tj. k 25 mg zeolitu bylo přidáno 25 ml roztoku. Dále se kádinky se sorbentem a roztokem umístily na orbitální třepačku (GFL 3005), kde byla směs dvě hodiny míchána. Rovnovážný čas byl stanoven na základě předchozích experimentů, které nebyly součástí této bakalářské práce. Po celou dobu míchání bylo upravováno pH za pomoci kyseliny dusičné HNO_3 a hydroxidu sodného NaOH (o koncentracích 1-0,01 M). Po dosažení dvou hodinového limitu byly odebrány vzorky pomocí pipety o objemu 10 ml, převedeny do stříkačky s filtrem o velikosti pórů 0,45 μm a následně přefiltrovány do zkumavek. Tyto vzorky byly předány k analýze pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES; Agilent Technologies 700 Series). Adsorbované množství (%) bylo zjištěno jako rozdíl koncentrace zinku v roztoku před a po adsorpčním experimentu. Kromě zinku byly rovněž vyhodnoceny koncentrace Al a Si pro zjištění stability materiálů za podmínek experimentu. Dále byla provedena analýza dat pomocí programu Visual MINTEQ, kde byla zjištěna možná precipitace nové pevné fáze.

4.2 Výsledky

4.2.1 Adsorpční experimenty

Na obrázcích č. 1-3 je znázorněno procentuální zastoupení sorbovaného množství Zn na zeolitech při různých hodnotách pH a při různých koncentracích elektrolytu (tj. iontových silách). Na obrázku č. 1 se jedná o sorpci zinku na přírodní zeolit ZC. Z grafu je patrné, že sorpce v případě nejsilnějšího elektrolytu (0,1 M NaNO_3) začala při pH 3,5 a poté se velmi pozvolna zvedala, kdy při pH 7,5 dosahovala hodnot kolem 18%. Výsledná sorpce při hodnotě pH 8,5 dosáhla 90%. U elektrolytu o koncentraci 0,01 M NaNO_3 došlo k sorpci až při pH 4,5. Následně sorpce mírně vzrůstala, kdy při pH 8,5 dosahovala 91%. U nejslabšího elektrolytu (0,001 M NaNO_3) taktéž sorpce zinku započala při pH 4,5 a velmi pozvolna se zvyšovala až na konečných 86% při hodnotě pH 8,5. Z průběhu adsorpční hrany lze předpokládat, že

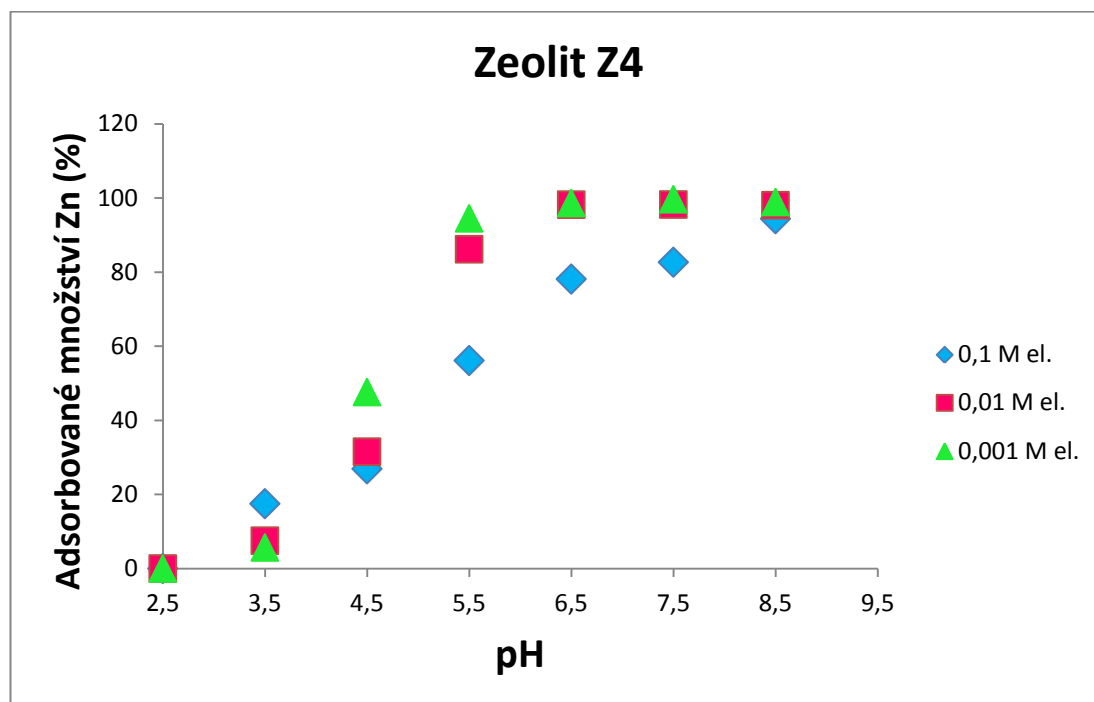
skokový nárůst sorpce při pH 8,5 bude pravděpodobně spojen s dalšími efekty (např. precipitace).



Obrázek 1: Adsorpční hrany zobrazující sorpci zinku na zeolit ZC.

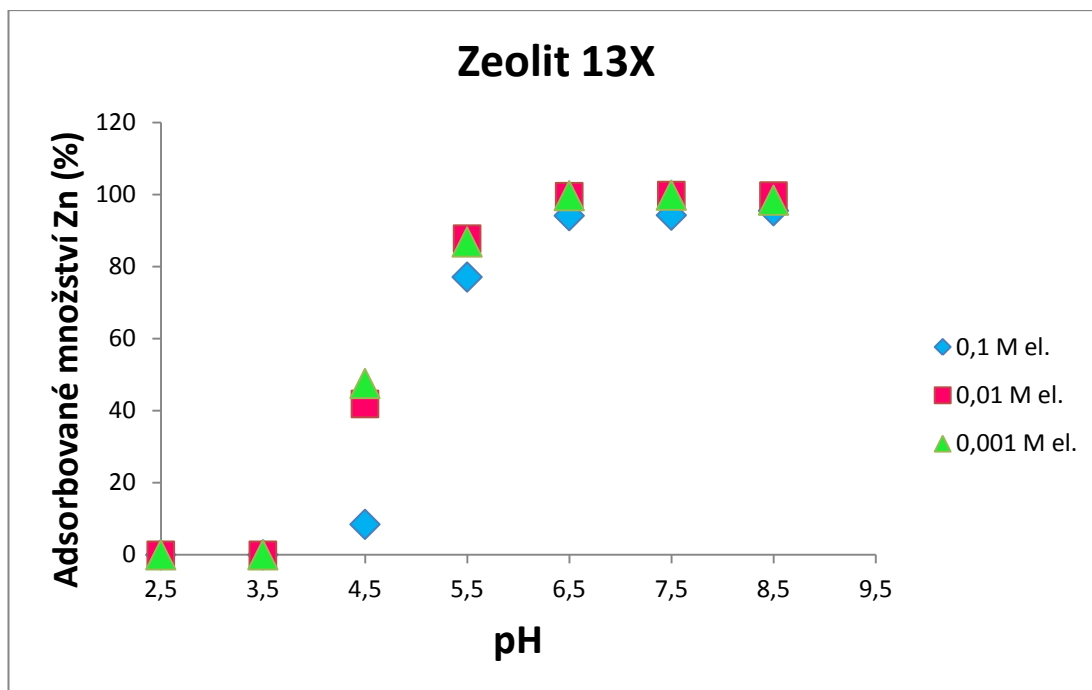
Na obrázku č. 2 jsou znázorněny adsorpční hrany zinku na syntetický zeolit Z4. U nejsilnějšího elektrolytu (0,1 M NaNO₃) sorpce započala při pH 3,5 a v porovnání se zeolitem ZC následně rychle stoupala. Už při pH 5,5 dosáhla sorpce více jak 50%. Nejvyšší hodnota byla rovněž pozorována při pH 8,5, kdy sorpce dosáhla 94%. Při koncentraci 0,01 M NaNO₃ začala sorpce zinku rovněž při pH 3,5 a následně významně vzrostla (v porovnání s 0,1 M elektrolytem), kdy při pH 5,5 byla již na 86%. Při hodnotě pH 8,5 pak dosáhla téměř 100%. U elektrolytu s koncentrací 0,001 M NaNO₃ probíhala sorpce obdobně, kdy při pH 3,5 začala prudce stoupat a dosáhla maxima 99 % při hodnotě pH 7,5. Pouze neznatelně pak sorpce klesla při pH 8,5 na 98%. Tato malá změna je však na hraně detekce přístroje, tudíž lze brát tyto hodnoty jako ekvivalentní. U tohoto zeolitu je patrný výrazný vliv iontové síly, tj. je vidět jasný rozdíl mezi různými koncentracemi elektrolytu (nižší sorpce při vyšší koncentraci elektrolytu), tudíž zde lze předpokládat vliv fyzikální adsorpce. Tento efekt je patrný již od pH 4,5. Při vyšších hodnotách pH jsou však změny patrné

pouze u nejsilnějšího elektrolytu a při hodnotě pH 8,5 jsou již rozdíly skoro nezatelné.



Obrázek 2: Adsorpční hrany zobrazující sorpci zinku na zeolit Z4.

Na obrázku č. 3 je znázorněna sorpce zinku na zeolit 13X. U elektrolytu s nejsilnější koncentrací 0,1 M NaNO_3 sorpce začala až při hodnotě pH 4,5. Poté prudce vzrostla a následně se již od hodnoty pH 6,5 významně neměnila. Nejvyšší sorpce (95%) bylo dosaženo při pH 8,5. Při koncentraci středně silného elektrolytu 0,01 M NaNO_3 byl začátek sorpce rovněž při hodnotě pH 4,5, avšak při této hodnotě pH již sorbované množství dosáhlo 41%. Posléze se sorbované množství dvojnásobně zvýšilo a k úplné sorpci, tedy 100%, došlo už při hodnotě pH 6,5. Podobného průběhu bylo dosaženo i v případě nejslabšího elektrolytu o koncentraci 0,001 M NaNO_3 . V tomto případě sorpce začínala rovněž při hodnotě pH 4,5, kdy bylo sorbováno téměř 50% zinku. Úplná sorpce nastala rovněž při pH 6,5. V případě zeolitu 13X lze vidět významný vliv iontové síly pouze při pH 4,5, avšak při vyšších hodnotách pH není rozdíl mezi iontovými silami téměř znatelný.

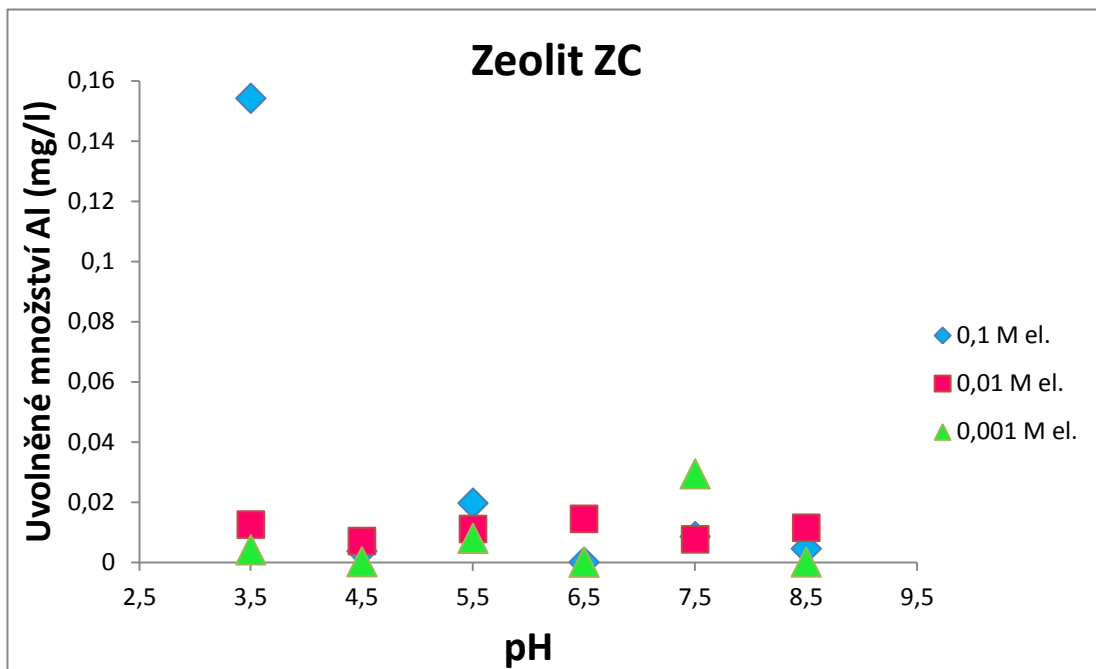


Obrázek 3: Adsorpční hrany zobrazující sorpci zinku na zeolit 13X.

V porovnání všech tří zeolitů je patrné, že nejnižší sorpční efektivita v celém rozsahu pH bylo dosaženo s využitím přírodního zeolitu ZC, kdy se při velmi nízkém pH nesorboval téměř žádný Zn. Vlivem vzrůstajícího pH se sorpce jen mírně zvyšovala a výrazná změna nastala až při pH 8,5. Z tvaru adsorpční hrany lze však předpokládat, že při této hodnotě pH byl celkový proces ovlivněn jiným procesem (např. precipitací). V případech dvou syntetických zeolitů byly adsorpční hrany významně slibnější, kdy byl v porovnání s přírodním zeolitem patrný nárůst i při nižších hodnotách pH. Jako nejefektivnější sorbent se jeví zeolit 13X, avšak výsledky jsou téměř srovnatelné se zeolitem Z4 (s výjimkou 0,1 M elektrolytu).

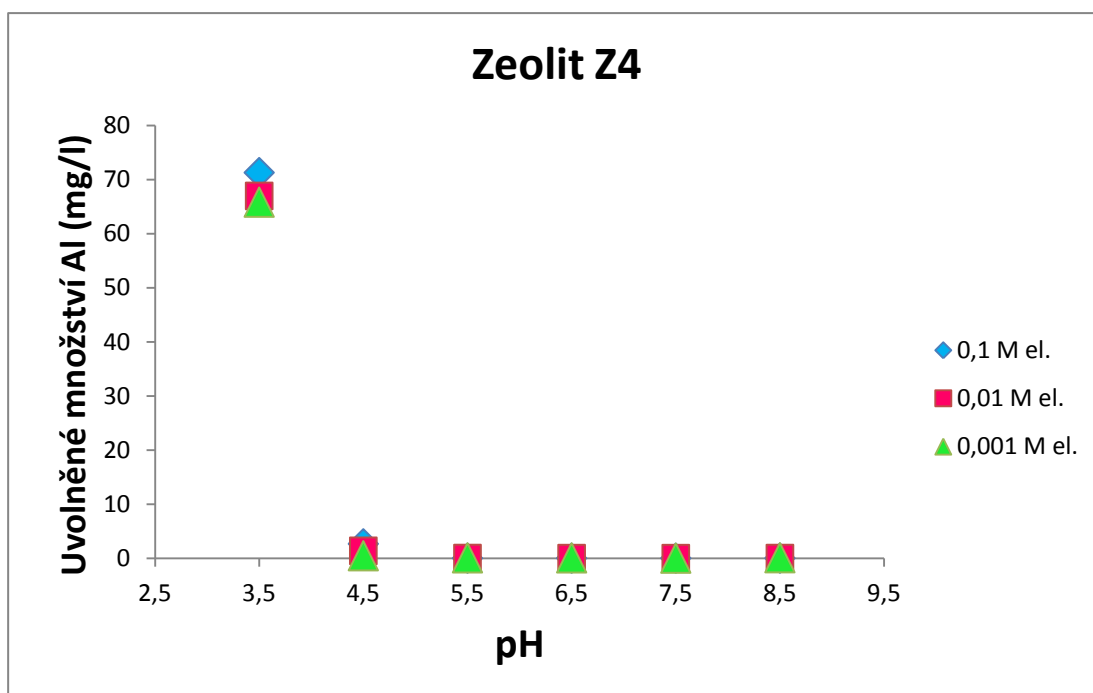
4.2.2 Stabilita materiálů

Na obrázcích č. 4-6 je znázorněno uvolněné množství hliníku ze zeolitů při různé hodnotě pH. Na obr. č. 4 je zobrazena stabilita přírodního zeolitu. Je patrné, že tento zeolit je stabilní v širokém rozsahu pH, nepatrné uvolnění hliníku nastalo pouze v případě nejsilnějšího elektrolytu (0,1 M NaNO₃) při pH 3,5, kdy se však uvolnilo pouze 0,15 mg/l hliníku. Při vyšších hodnotách pH a slabších koncentracích elektrolytů (0,01 M a 0,001 M NaNO₃) již nedocházelo k žádnému významnému uvolňování hliníku.



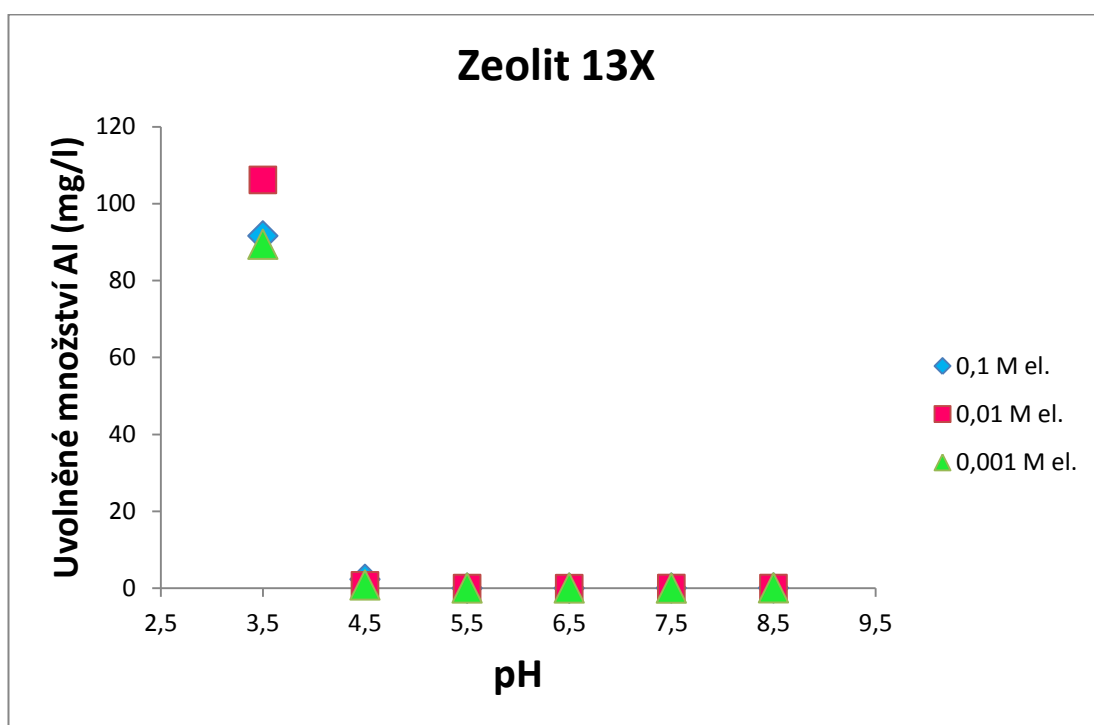
Obrázek 4: Množství uvolněného hliníku ze zeolitu ZC.

Na obrázku č. 5 je znázorněno množství uvolněného hliníku ze syntetického zeolitu Z4. Nejvíce hliníku se uvolnilo rovněž při pH 3,5, kdy toto množství dosahovalo nejvyšších hodnot (71 mg/l) u nejsilnějšího elektrolytu (0,1 M NaNO₃). Při koncentraci elektrolytu 0,01 M NaNO₃ byla hodnota uvolněného množství 66 mg/l a při nejslabší koncentraci 0,001 M NaNO₃ se uvolnilo 65 mg/l hliníku. U vyšších hodnot pH se hliník uvolňoval v zanedbatelném množství.



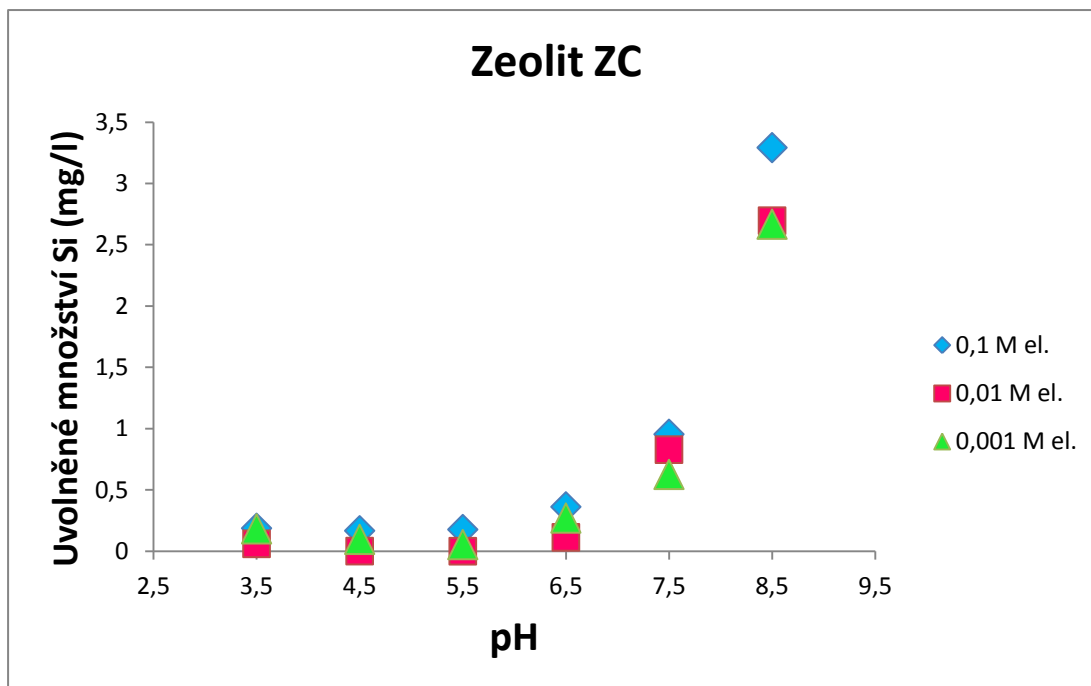
Obrázek 5: Množství uvolněného hliníku ze zeolitu Z4.

Na obrázku č. 6 je zobrazeno uvolněné množství hliníku ze zeolitu 13X, kdy se jeho největší množství uvolnilo rovněž při pH 3,5, avšak při střední koncentraci elektrolytu (0,01 M NaNO₃). Uvolněné množství dosahovalo hodnot přes 106 mg/l. U nejsilnějšího (0,1 M NaNO₃) a nejslabšího (0,001 M NaNO₃) elektrolytu se při hodnotě pH 3,5 uvolnilo kolem 90 mg/l. Při vyšších hodnotách pH však již k žádnému výraznému uvolňování hliníku nedocházelo.



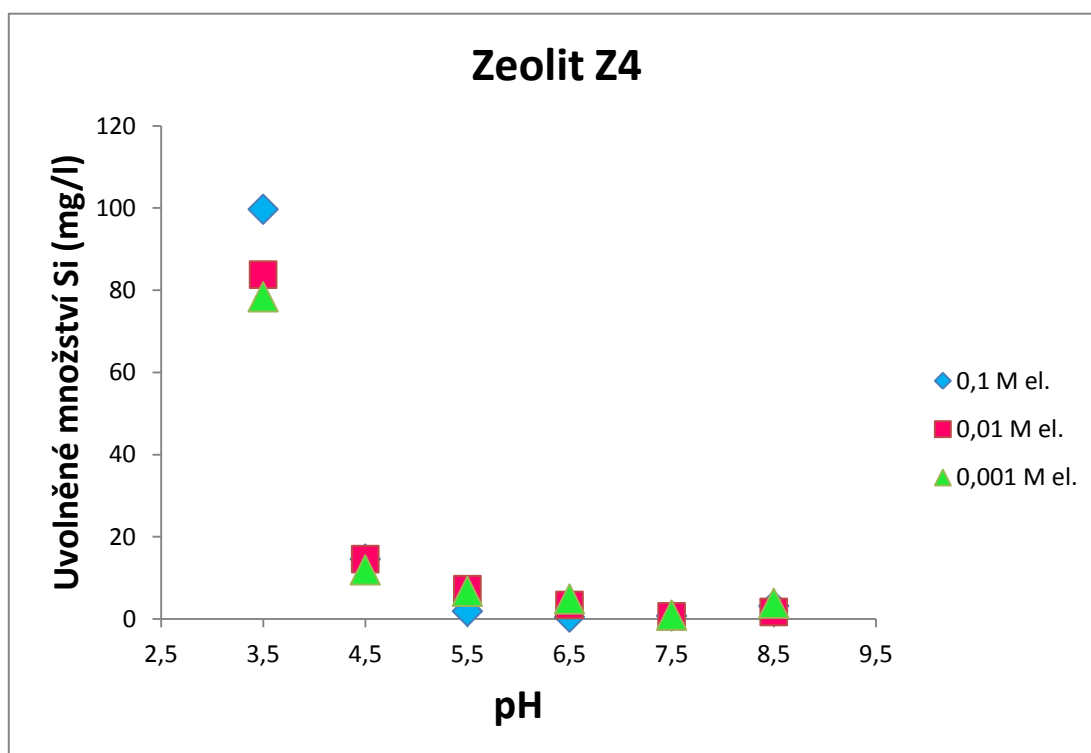
Obrázek 6: Množství uvolněného hliníku ze zeolitu 13X.

Na obrázcích č. 7-9 je znázorněné uvolněné množství křemíku ze zeolitů. Na obr. č. 7 je zobrazen zeolit ZC. Při koncentraci elektrolytu 0,1 M NaNO₃ se křemík postupně uvolňoval se vzrůstajícím pH. Nejvíce křemíku, přes 3 mg/l, se uvolnilo při pH 8,5. U elektrolytu 0,01 M NaNO₃ se začal křemík nepatrně uvolňovat již při pH 3,5, avšak výraznější uvolňování bylo patrné až od pH 7,5. Ve všech případech se nejvíce křemíku uvolnilo při pH 8,5.



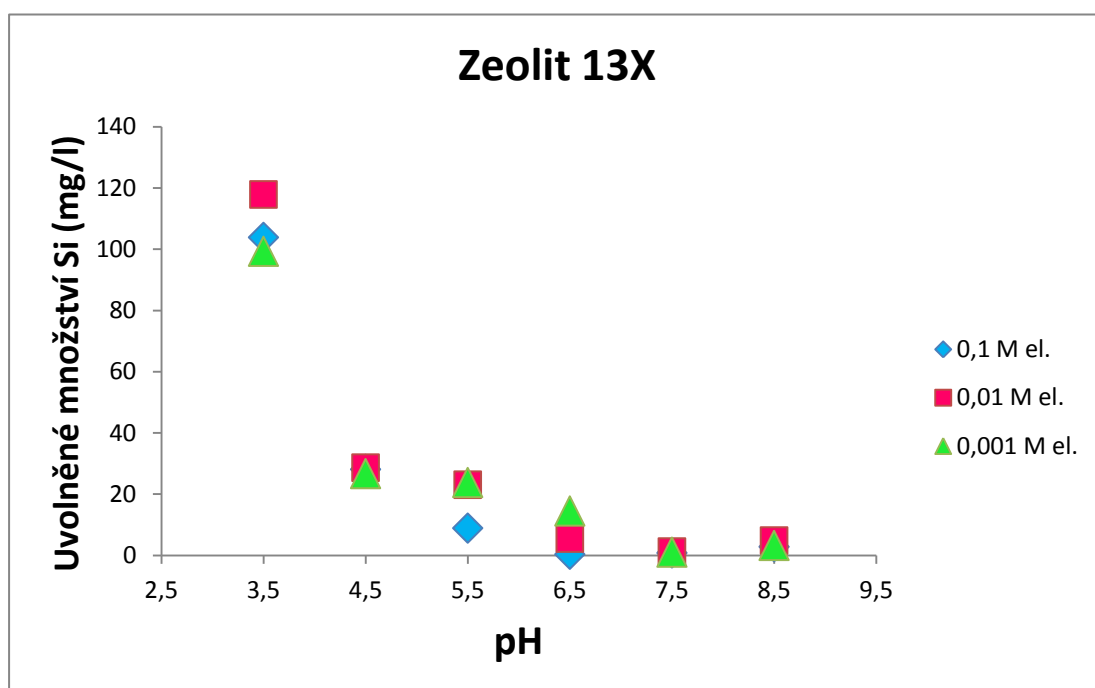
Obrázek 7: Množství uvolněného křemíku ze zeolitu ZC.

Na obrázku č. 8 je znázorněno množství křemíku uvolněné ze zeolitu Z4. Při nejslabším elektrolytu 0,1 M NaNO₃ se nejvíce křemíku uvolnilo při pH 3,5, kdy se jednalo o téměř 100 mg/l. Postupně uvolněné množství klesalo. U středně silného elektrolytu 0,01 M NaNO₃ i slabého elektrolytu 0,001 M NaNO₃ se rovněž uvolnilo nejvíce křemíku při pH 3,5 a obdobně jeho množství v roztoku klesalo vlivem rostoucího pH.



Obrázek 8: Množství uvolněného křemíku ze zeolitu Z4.

Na obrázku č. 9 je vyobrazeno množství uvolněného křemíku ze zeolitu 13X. U nejslabšího elektrolytu 0,1 NaNO₃ se rovněž nejvíce křemíku uvolnilo při pH 3,5. Postupně se uvolněné množství snižovalo (při pH 6,5 se uvolnilo pouze 0,37 mg/l). Při hodnotě pH 8,5 se začalo téměř nepatrné množství křemíku znovu uvolňovat, kdy se do roztoku dostalo kolem 2,8 mg/l. U středně silného elektrolytu 0,01 M NaNO₃ se největší množství 117,9 mg/l uvolnilo při pH 3,5. Poté jeho uvolňování klesalo až do hodnoty 1,25 mg/l při hodnotě pH 7,5. Při koncentraci elektrolytu 0,001 M NaNO₃ se stejně, jako u předešlých elektrolytů, uvolnilo nejvíce křemíku při pH 3,5. Následně uvolněné množství klesalo až do hodnoty pH 7,5 a poté se při hodnotě pH 8,5 pouze nepatrně zvedlo.



Obrázek 9: Množství uvolněného křemíku ze zeolitu 13X.

Ze studovaných zeolitů vyšel jako nejstabilnější přírodní zeolit ZC. U tohoto zeolitu se uvolnilo pouze zanedbatelné množství hliníku a křemíku, což by na stabilitu tohoto zeolitu nemělo mít žádný vliv. Zajímavé je, že hliník se uvolňoval při nízkém pH, kdežto křemík se uvolňoval až při pH 8,5. U syntetických zeolitů Z4 a 13X probíhalo uvolňování hliníku a křemíku podobně. Oba prvky se začaly uvolňovat v poměrně velkém množství při pH 3,5. Následně uvolňování kleslo na velmi malé (až zanedbatelné) hodnoty. Z tohoto zjištění je možné vyčíst, že syntetické zeolity jsou při nízkých hodnotách pH nestabilní. Obecně lze však

zhodnotit, že v rámci provedeného experimentu byly zeolity dostatečně stabilní (s výjimkou sorpce při pH 3,5).

4.2.2 Modelování precipitace

Ke stanovení speciace anorganických sloučenin a možné precipitace pevné fáze během adsorpčního experimentu bylo provedeno modelování pomocí programu Visual MINTEQ. Výsledky pro jednotlivé síly elektrolytů a pH 6,5-8,5 jsou znázorněny v tabulkách č. 1-3. Případná precipitace nové pevné fáze byla zhodnocena na základě hodnot saturačního indexu. V tabulce č. 1 (výsledky pro pH 6,5) je dle velikosti saturačních indexů patrné, že ani v jednom případě nedošlo ke srážení tzn. nedocházelo k nasycení roztoků a případně vzniklé minerály se ihned rozpouštěly. Z tohoto důvodu nejsou v této části práce uvedeny nižší hodnoty pH, kdy rovněž k žádnému srážení nedocházelo. Při pH 7,5 (tab. č. 2) docházelo k vysrážení minerálu hydrozinkit při všech koncentracích elektrolytu. Při středně silné a silné koncentraci elektrolytu NaNO₃ se vysrážel ještě minerál smitsonit. V případě pH 8,5 (tab. č. 3) převládá ve všech třech elektrolytech přesycení roztoku, kdy se vysrážela většina možných minerálů. Nejvíce se však ve všech roztocích vysrážel minerál hydrozinkit.

pH	0,1 M elektrolyt		0,01 M elektrolyt		0,001 M elektrolyt	
	Minerál	SI	Minerál	SI	Minerál	SI
6,5	hydrozinkit	-9,195	hydrozinkit	-7,780	hydrozinkit	-7,161
	natron	-9,504	natron	-11,352	natron	-13,290
	smitsonit	-2,140	smitsonit	-1,857	smitsonit	-1,734
	-	-	-	-	-	-
	termonatrit	11,438	termonatrit	-13,298	termonatrit	-15,237
	zinkit	-2,700	zinkit	-2,418	zinkit	-2,295
	-	-	-	-	-	-
	Zn(NO ₃) ₂ :6H ₂ O(s)	10,022	Zn(NO ₃) ₂ :6H ₂ O(s)	-11,596	Zn(NO ₃) ₂ :6H ₂ O(s)	-13,411
	Zn(OH) ₂ (am)	-3,946	Zn(OH) ₂ (am)	-3,662	Zn(OH) ₂ (am)	-3,539
	Zn(OH) ₂ (beta)	-3,226	Zn(OH) ₂ (beta)	-2,942	Zn(OH) ₂ (beta)	-2,819
	Zn(OH) ₂ (delta)	-3,316	Zn(OH) ₂ (delta)	-3,032	Zn(OH) ₂ (delta)	-2,909
	Zn(OH) ₂ (epsilon)	-3,006	Zn(OH) ₂ (epsilon)	-2,722	Zn(OH) ₂ (epsilon)	-2,599
	Zn(OH) ₂ (gamma)	-3,206	Zn(OH) ₂ (gamma)	-2,922	Zn(OH) ₂ (gamma)	-2,799
	ZnCO ₃ (s)	-2,240	ZnCO ₃ (s)	-1,957	ZnCO ₃ (s)	-1,834
ZnCO ₃ :1H ₂ O(s)	-2,781	ZnCO ₃ :1H ₂ O(s)	-2,498	ZnCO ₃ :1H ₂ O(s)	-2,374	

Tabulka 1: Saturační indexy minerálů při různé iontové síle a pH 6,5.

pH	0,1 M elektrolyt		0,01 M elektrolyt		0,001 M elektrolyt	
	Minerál	SI	Minerál	SI	Minerál	SI
7,5	hydrozinkit	0,754	hydrozinkit	2,130	hydrozinkit	2,724
	natron	-7,504	natron	-9,352	natron	-11,290
	smitsonit	-0,150	smitsonit	0,125	smitsonit	0,243
	termonatrit	-9,438	termonatrit	11,298	termonatrit	-13,238
	zinkit	-0,711	zinkit	-0,436	zinkit	-0,318
	-	-	-	-	-	-
	Zn(NO ₃) ₂ :6H ₂ O(s)	10,033	Zn(NO ₃) ₂ :6H ₂ O(s)	11,614	Zn(NO ₃) ₂ :6H ₂ O(s)	-13,434
	Zn(OH) ₂ (am)	-1,956	Zn(OH) ₂ (am)	-1,680	Zn(OH) ₂ (am)	-1,562
	Zn(OH) ₂ (beta)	-1,236	Zn(OH) ₂ (beta)	-0,960	Zn(OH) ₂ (beta)	-0,842
	Zn(OH) ₂ (delta)	-1,326	Zn(OH) ₂ (delta)	-1,050	Zn(OH) ₂ (delta)	-0,932
	Zn(OH) ₂ (epsilon)	-1,016	Zn(OH) ₂ (epsilon)	-0,740	Zn(OH) ₂ (epsilon)	-0,622
	Zn(OH) ₂ (gamma)	-1,216	Zn(OH) ₂ (gamma)	-0,940	Zn(OH) ₂ (gamma)	-0,822
	ZnCO ₃ (s)	-0,250	ZnCO ₃ (s)	0,025	ZnCO ₃ (s)	0,143
	ZnCO ₃ :1H ₂ O(s)	-0,791	ZnCO ₃ :1H ₂ O(s)	-0,516	ZnCO ₃ :1H ₂ O(s)	-0,397

Tabulka 2: Saturační indexy minerálů při různé iontové síle a pH 7,5.

pH	0,1 M elektrolyt		0,01 M elektrolyt		0,001 M elektrolyt	
	Minerál	SI	Minerál	SI	Minerál	SI
8,5	hydrozinkit	9,184	hydrozinkit	9,755	hydrozinkit	9,949
	natron	-5,505	natron	-7,353	natron	-9,291
	smitsonit	1,536	smitsonit	1,650	smitsonit	1,688
	termonatrit	-7,439	termonatrit	-9,299	termonatrit	11,239
	zinkit	0,975	zinkit	1,089	zinkit	1,127
	-	-	-	-	-	-
	Zn(NO ₃) ₂ :6H ₂ O(s)	10,346	Zn(NO ₃) ₂ :6H ₂ O(s)	12,089	Zn(NO ₃) ₂ :6H ₂ O(s)	13,989
	Zn(OH) ₂ (am)	-0,270	Zn(OH) ₂ (am)	-0,155	Zn(OH) ₂ (am)	-0,117
	Zn(OH) ₂ (beta)	0,450	Zn(OH) ₂ (beta)	0,565	Zn(OH) ₂ (beta)	0,603
	Zn(OH) ₂ (delta)	0,360	Zn(OH) ₂ (delta)	0,475	Zn(OH) ₂ (delta)	0,513
	Zn(OH) ₂ (epsilon)	0,670	Zn(OH) ₂ (epsilon)	0,785	Zn(OH) ₂ (epsilon)	0,823
	Zn(OH) ₂ (gamma)	0,470	Zn(OH) ₂ (gamma)	0,585	Zn(OH) ₂ (gamma)	0,623
	ZnCO ₃ (s)	1,436	ZnCO ₃ (s)	1,550	ZnCO ₃ (s)	1,588
	ZnCO ₃ :1H ₂ O(s)	0,895	ZnCO ₃ :1H ₂ O(s)	1,009	ZnCO ₃ :1H ₂ O(s)	1,048

Tabulka 3: Saturační indexy minerálů při různé iontové síle a pH 8,5.

4.3 Diskuze

Na základě získaných výsledků je zřejmé, že sorpce na přírodní zeolit probíhala odlišně od sorpce na syntetické zeolity. U přírodního zeolitu ZC, jehož struktura odpovídala klinoptilolitu, dosahovala celková sorpce velmi malých hodnot, kdy byl patrný pouze skokový nárůst při nejvyšší hodnotě pH (ovlivněno srážením). Obecně mají syntetické zeolity v porovnání s přírodními mnohem vyšší sorpční kapacitu, což je dáno nižším poměrem Si:Al (Ouki et Kavannagh, 1997), kdy tento poměr u přírodního zeolitu klinoptilolitu (ze stejného ložiska jako studovaný zeolit ZC; Reháková et al., 2003) dosahoval ve srovnání se zeolitem syntetizovaným z perlitu (stejným postupem jako zeolit Z4; Osacký et al., 2019) i synteticky připravenými zeolity typu X (Ezzeddine et al., 2018) významně vyšších hodnot. Na základě těchto poznatků lze interpretovat značně rozdílné výsledky sorpce zinku s využitím syntetických zeolitů Z4 a 13X a přírodního zeolitu ZC získané v rámci této bakalářské práce. Navíc přírodní zeolity často obsahují další příměsy (např. křemen), které mohou snižovat celkovou sorpční účinnost (Ezzeddine et al., 2018). Na základě získaných výsledků probíhala sorpce zinku na studované syntetické zeolity Z4 a 13X obdobně i přes odlišné postupy syntézy (respektive vstupní suroviny). Zinek se výrazně začal adsorbovat už při hodnotě pH 5,5 a množství adsorbovaného zinku rostlo se zvyšující se hodnotou pH. Je však nutné zmínit, že od pH 7,5 začaly být výsledky adsorpce ovlivněny srážením (více pak při pH 8,5). V práci Rao et al. (2006) byl proveden podobný experiment, kde zkoumali sorpci zinku na zeolit 4A a 13X. Sorpce byla velmi malá při nízkém pH a zvyšovala se se vzrůstajícím pH, tak jako v případě této bakalářské práce. V jejich práci sorpce dosáhla maxima při hodnotě pH 6,5, což je rovněž totožné s výsledky této práce. Obecně lze tedy zhodnotit, že zeolity připravené z odpadních materiálů (např. popílek, perlit) mohou dosahovat podobných výsledků jako zeolity připravené z čistých chemikálií, což výrazně snižuje náklady na samotnou syntézu a výslednou cenu potenciálních sorpčních materiálů (Osacký et al., 2019).

Na efektivitu záchytu zinku na zeolity má také poměrně velký vliv iontová síla. Podle vlivu iontové síly na celkový průběh adsorpce lze určit povahu adsorpce iontů na minerály, kdy se může jednat o čistě elektrostatickou interakci, nebo i chemickou adsorpci. Elektrostatická interakce je řízena povrchovým nábojem na minerálu a je nezávislá na kovovém iontu, který se adsorbuje (fyzikální adsorpce).

Naopak při chemické interakci vzniká chemická vazba mezi pevnou látkou a adsorptivem. Pokud se jedná o fyzikální adsorpci, tak právě iontová síla (koncentrace pozad'ového elektrolytu) může ovlivnit celkový průběh (efektivitu) záchytu iontu na povrchu pevné fáze z důvodu možné kompetice mezi kationty elektrolytu a příslušného kovu (Strawn et Sparks, 1999). Účinek iontové síly v případě chemické adsorpce je zanedbatelný (Lützenkirchen, 1997). V případě provedení experimentů při různých iontových silách lze tedy odvodit základní mechanismy adsorpce (Hudcová et al., 2017). Z výsledků práce lze vypožorovat, že největší rozdíly v adsorpci jsou patrné při nejsilnějším elektrolytu, tedy při koncentraci 0,1 M NaNO₃. U přírodního zeolitu ZC a syntetického zeolitu 13X nebyl pozorován významný rozdíl mezi iontovými silami. Naopak v případě syntetického zeolitu Z4 měla iontová síla významný vliv na záchyt zinku. Lze tedy zhodnotit, že v případě výsledků této bakalářské práce působila iontová síla nejvýznamněji při adsorpci zinku na zeolit Z4, kdy lze předpokládat vliv fyzikální adsorpce. Naopak při sorpci zinku na zeolity ZC a 13X není vliv iontové síly patrný, proto lze předpokládat, že zde působila převážně chemická adsorpce. Obecně může sorpce kovů na zeolity probíhat třemi sorpčními mechanismy, jedná se o čistě fyzikální adsorpci, kationtovou výměnu, nebo o čistě chemickou adsorpci. Často se však jedná o kombinaci těchto mechanismů. V práci Shilina et al. (2017) bylo pozorováno, že kationty kovů se nejvíce adsorbují čistě chemickým mechanismem, kdy dochází k vybudování silných vazeb s hliníkokřemičitým skeletem zeolitu. V práci Dzombak et Hudson (1995) je však uvedeno, že adsorpce kovů na zeolity probíhá dvěma mechanismy. Při nízkém pH převládá proces výměny kationtů v mezivrstvách, což je zapříčiněno elektrostatickou interakcí mezi ionty. Při vyšších hodnotách pH dochází k uvolňování H⁺ a tedy ke specifické (chemické) sorpci. Naopak Khayambashi et al. (2013) ve své práci uvádí, že sorpce zinku na zeolity, které byly vytěžené v Íránu a v Číně, probíhá převážně nespecifickým mechanismem, tedy fyzikální sorpcí.

Stabilitu zeolitů lze zhodnotit na základě uvolňování hliníku a křemíku z jejich struktury do roztoku. V případě změn podmínek (např. hodnota pH) jsou zeolity ovlivněny jevy, jako je rozpouštění nebo jiné strukturální změny (Dyer, 1988). Obecně může k rozpadu zeolitů dojít, jestliže pH klesne pod 4 (Murayama et al., 2003). V případě výsledků této bakalářské práce se nejvíce křemíku a hliníku uvolňovalo právě při nízkém pH. U přírodního zeolitu klinoptilolitu bylo uvolněné

množství obou prvků velmi malé, kdy se nejvíce hliníku uvolnilo při pH 3,5 a nejvíce křemíku naopak při pH 8,5. Množství uvolněného křemíku bylo téměř 22x vyšší než u hliníku. U syntetických zeolitů Z4 a 13X se také nejvíce hliníku uvolnilo při nízkém pH 3,5, ale celkově se uvolnilo mnohem větší množství než v případě přírodního zeolitu ZC. Křemík se však naopak od přírodního zeolitu rovněž uvolňoval při nízkém pH 3,5 a jeho celkové uvolněné množství bylo pouze nepatrně vyšší než v případě hliníku. Charistos et al. (1997) ve své práci studovali chemické chování zeolitů v kyselinách a zásadách. Mimoto zkoumali vliv pH na přírodní zeolit, který je složen z natrolitu a thomsonitu. V jeho studii se největší množství hliníku a křemíku uvolnilo při nízkém pH. Počáteční hodnota pH byla 1,12 a po přidání materiálu se zvedla na 3,43. Uvolněné množství hliníku bylo 18,5 mg a křemíku 21,75 mg. Rozdílná stabilita mezi syntetickými a přírodními zeolity byla pozována ve studii Kraljević Pavelić et al., (2017), kdy přírodní zeolit klinoptilolit byl ve srovnání se syntetickým zeolitem A výrazně stabilnější v kyselém prostředí.

Jak již bylo uvedeno výše, proces adsorpce může být ovlivněn možnou precipitací kovů ve formě uhličitanů a hydroxidů, a to především při vyšších hodnotách pH (Manceau et al., 1999). Pro určení nasycení roztoku minerály a případného vysrážení minerálů slouží různé modely a indexy (např. součinné rozpustnosti, saturční index). Saturční index je nejrozšířenější postup pro výpočet rozpustnosti minerálů, tj. určit, zda se daný minerál v roztoku za daných podmínek usadí ve formě nerozpustné sraženiny (Doubra et al., 2017). V případě výsledků této bakalářské práce docházelo k významnějšímu srážení až při pH 8,5, kdy byly hodnoty saturačních indexů u většiny minerálů kladné, kdy se nejvíce vysrážel minerál hydrozinkit. Získané výsledky korespondují s řadou studií shrnutých v rámci práce Ejtemaei et al. (2014), kdy vlivem rostoucího pH docházelo k tvorbě minerálů na bázi Zn. Obecně hraje precipitace spolu s adsorpcí významnou roli při zachytu kovů za vyšších hodnot pH.

5 Závěr

Po celém světě dochází ke kontaminaci složek životního prostředí různými rizikovými prvky, což může vést k drastickým dopadům v podobě otravy organismů a jejich následnému úhynu. Proto je potřeba neustále zdokonalovat a vymýšlet nové způsoby odstraňování těchto rizikových látek. V rešeršní části této bakalářské práce byla věnována pozornost potenciálně nebezpečným rizikovým kovům a možnostem jejich eliminace ze složek životního prostředí. Jedna z nejpoužívanějších, a zároveň nejvhodnějších, metod odstraňování kontaminantů je adsorpce na pevné materiály. Při adsorpci hraje důležitou roli především typ adsorbentu. Mezi materiály vhodné pro adsorpci patří zeolity. Z výsledků bakalářské práce je patrné, že se adsorpce zinku na studované zeolity zvyšovala se vzrůstajícím pH. Na základě experimentu bylo dále možné porovnat jednotlivé typy zeolitů, kdy syntetické zeolity dosahovaly významně lepších výsledků při záchytu zinku v porovnání s přírodními zeolity. Ze syntetických zeolitů se prokázala srovnatelná účinnost zeolitů připravených z odpadních materiálů (perlit) a z chemikálií laboratorní čistoty. V případě aplikace vysoce efektivních sorbentů na reálné lokality hraje důležitou roli i výsledná cena materiálů, kterou významně snižuje využití odpadních materiálů při procesu syntézy. Studium adsorpce kovů na zeolity připravené z levných surovin je významným krokem k nalezení vhodnějších a ekonomicky dostupných materiálů pro eliminaci rizikových kovů ze životního prostředí.

6 Seznam použitých zdrojů a literatury

- Adamson A. W., 1990: Physical Chemistry of Surfaces. Wiley, New York.
- Allan R., Förstner U., Salomons W., 1995: Heavy metals: Problems and Solutions. Springer Berlin Heidelberg, Berlin/Heidelberg, 408. ISBN 9783642793189
- Allen S.J., Ivanova E., Koumanova B., 2009: Adsorption of sulphur dioxide on chemically modified natural clinoptilolite. Acid modification. Chemical Engineering Journal 152. 389-395.
- Allen S. J., McKay G., Porter J. F., 2004: Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. Journal of Colloid and Interface Science 280. 322-333.
- Álvarez-Ayuso E., García-Sánchez A., Querol X., 2003: Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. Water Research 37. 4855-4862.
- Apiratikul R., Pavasant P., 2008: Sorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} using modified zeolite from coal fly ash. Chemical Engineering Journal 144. 245-258.
- Armbruster T., 2001: Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research. Studies in Surface Science and Catalysis 135. 13-27.
- Baerlocher Ch., McCusker L.B., Olson D.H., 2007: Atlas of Zeolite Framework, Sixth Revised Edition. Elsevier, Netherlands.
- Barakat M. A., 2011: New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. Arabian Journal of Chemistry 4. 361-377.
- Bartovská L., Šišková M., 2010: Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav. Vysoká škola chemicko-technologická, Praha.
- Basaldella E. I., Vázquez P. G., Iucolano F., Caputo D., 2007: Chromium removal from water using LTA zeolites: Effect of pH. Journal of Colloid and Interface Science 313. 574-578.
- Bernhardt D., Reilly J.F., 2019: Mineral Commodity Summaries. U.S.D.o.t.I., U.S. Geological Survey. 204.
- Bingre R., Louis B., Nguyen P., 2018: An overview on zeolite shaping technology and solutions to overcome diffusion limitations. Catalysts 8. 1-18.
- Bish D.L., Ming D.W., 2001: Applications of natural zeolites in water and wastewater treatment. In: Bish D.L., Ming D.W. (eds): Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications. Mineralogical Society of America, Washington, DC. 519-550.

- Bowen W. R., Jenner F., 1995: Theoretical descriptions of membrane filtration of colloids and fine particles: An assessment and review. *Advances in Colloid and Interface Science* 56. 141-200.
- Bradl H. B., 2004: Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science* 277. 1-18.
- Breck D. W., 1973: *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use*. Wiley, New York.
- Bukhari S.S., Behin J., Kazemian H., Rohani S., 2015: Conversion of coal fly ash to zeolite utilizing microwave and ultrasound energies: a review. *Fuel* 140. 250-266.
- Castaldi P., Santona L., Melis P., 2005: Heavy metal immobilization by chemical amendments in a polluted soil and influence on white lupin growth. *Chemosphere* 60. 365-371.
- Čejka J., Žilková N., 2000: Syntéza a struktura zeolitů. *Chemické Listy* 94. 278-287.
- Dabrowski A., 2001: Adsorption – from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science* 93. 135-224.
- Doubra P., Kamran-Pirzaman A., Mohammadi A.H., Hassanalizadeh R., 2017: Thermodynamic modelling of scale (Calcite, Barite, Anhydrite and Gypsum) deposition from brine. *Journal of Molecular Liquids* 230. 96-103.
- Du Plessis P.W., Ojumu T.V., Petrik L.F., 2013: Waste minimization protocols for the process of synthesizing zeolites from South African coal fly ash. *Materials* 6. 1688-1703.
- Dyer A., 1988: *Zeolite Molecular Sieves*. Wiley, Chichester, U. K.
- Dyer A., Keir D., 1984: Nuclear waste treatment by zeolites. *Zeolites* 4. 215-217.
- Dzombak D.A., Hudson R.J.M., 1995: Ion exchange: the contributions of diffuse layer sorption and surface complexation. In: Huang C.P., O'Melia C.R., Morgan J.J. (eds.): *Aquatic Chemistry-Interfacial and Interspecies Processes*. American Chemical Society, Washington DC. 59-94.
- Ejtemaei M., Gharabaghi M., Irannajad M., 2014: A review of zinc oxide mineral beneficiation using flotation method. *Advances in Colloid and Interface Science* 206. 68-78.
- Elbana T. A., Selim H. M., Akrami N., Newman A., Shaheen S. M., Rinklebe J., 2018: Freundlich sorption parameters for cadmium, copper, nickel, lead, and zinc for different soils: Influence of kinetics. *Geoderma* 324. 80-88.

EPA U.S. – United States Environmental Protection Agency, ©2006: Air Quality Criteria Document for Lead (online) [cit. 2020.02.27], dostupné z <<https://cfpub.epa.gov/ncea/risk/recordisplay.cfm?deid=158823>>.

Ezzeddine Z., Batonneau-Gener I., Pouilloux Y., 2018: Cation exchange mechanism of divalent metals ions in synthetic NaX and LTA zeolites: efficiency and selectivity. *European Chemical Bulletin* 7. 93-98.

Filippidis A., Kantiranis N., 2007: Experimental neutralization of lake and stream waters from N. Greece using domestic HEU-type rich natural zeolitic material. *Desalination* 213. 47-55.

Fu F., Wang Q., 2011: Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management* 92. 407-418.

Gao S., Yang J., Tian J., Ma F., Tu G., Du M., 2010: Electro-coagulation-flotation process for algae removal. *Journal of Hazardous Materials* 177. 336-343.

Garcia-Reyes R. B., Rangel-Mendez J. R., 2010: Adsorption kinetics of chromium (III) ions on argo-waste materials. *Bioresource Technology* 101. 8099-8108.

Garcia-Aánchez A., Alastuey A., Querol X., 1999: Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils. *Science of the Total Environment* 242. 179-188.

Gavrilescu M., 2004: Removal of Heavy Metals from the Environment by Biosorption. *Engineering in Life Sciences* 4. 219-232.

Gelly R., Fekiacova Z., Guihou A., Doelsch E., Deschamps P., Keller C., 2019: Lead, zinc and copper redistributions in soils along a deposition gradient from emissions of a Pb-Ag smelter decommissioned 100 years ago. *Science of the Total Environment* 665. 502-512.

Ghasemi Z., Sourinejad I., Kazemian H., Rohani Sohrab., 2016: Application of zeolites in aquaculture industry: a review. *Reviews in Aquaculture* 10. 75-95.

Ghiaci M., Abbaspur A., Kia R., Seyedejn-Azad F., 2004: Equilibrium isotherm studies for the sorption of benzene, toluene, and phenol onto organo-zeolites and as-synthesized MCM-41. *Separation and Purification Technology* 40. 217-229.

Greenwood N.N., Earnshaw A., 1993: *Chemie prvků*. Informatorium, Praha, 1635.

Guo J., Dai X., Xu W., Ma M., 2008: Overexpressing GSH1 and AsPCS1 simultaneously increases the tolerance and accumulation of cadmium and arsenic in *Arabidopsis thaliana*. *Chemosphere* 72. 1020-1026.

- Guo D., Ren C.Y., Ali A., Du J., Zhang Z.Y., Li R.H., Zhang T.Q., 2019: Streptomyces pactum and sulfur mediated the antioxidant enzymes in plant and phytoextraction of potentially toxic elements from a smelter-contaminated soils. Environmental Pollution 251. 37-44.
- Gustafsson, J.P., 2013. Visual MINTEQ. Version 3.1. Division of Land and Water Resources, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.
- Gworek B., 1992: Inactivation of cadmium in contaminated soils using synthetic zeolites. Environmental Pollution 75. 269-271.
- Havel M., Gažáková L., Válek P., 2014: Olovo (online) [cit. 2020.02.27], dostupné z <<https://arnika.org/olovo>>.
- Havel M., Petrlík J., Válek P., Vebr V., 2014: Zinek (online) [cit.2020.02.27], dostupné z <<https://arnika.org/zinek>>.
- Hamid Y., Tang L., Sohail M.I., Cao X., Hussain B., Aziz M.Z., Usman M., He Z.-l., Yang X., 2019: An explanation of soil amendments to reduce cadmium phytoavailability and transfer to food chain. Science of The Total Environment 660. 80-96.
- He X., Yao B., Xia Y., Huang H., Gan Y., Zhang W., 2020: Coal fly ash derived zeolite for highly efficient removal of Ni²⁺ in waste water. Powder Technology 367. 40-46.
- Helferich F., 1962: Ion Exchange. McGraw-Hill, New York.
- Holler H., Wirsching U., 1985: Zeolite formation from fly-ash. Fortschr. Mineral 63. 21-43.
- Hollmann G. G., Steenbruggen G., Janssen-Jurkovičová M., 1999: A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash. Fuel 78. 1225-1230.
- 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.
- Housecroft C.E., Sharpe A. G., 2014: Anorganická chemie. Vysoká škola chemicko-technologická, Praha, 1119.
- Charistos D., Godelitsas A., Tsipis C., Sofoniou M., Dwyer J., Manos G., Filippidis A., Triantafyllidis C., 1997: Interaction of natrolite and thomsonite intergrowths with aqueous solutions of different initial pH values at 25°C in the presence of KCl: Reaction mechanisms. Applied Geochemistry 12. 693-703.
- Chen Z.S., Lee G.J., Liu J.C., 2000: The effects of chemical remediation treatments on the extractability and speciation of cadmium and lead in contaminated soils. Chemosphere 41. 235-242.

Inamuddin I., Luqman M., 2012: Ion-Exchange Technology I: Theory and Materials. Springer, Berlin.

Joseph L., Jun B.-M., Flora J. R. V., Park Ch. M., Yoon Y., 2019: Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review. *Chemosphere* 229. 142-159.

Juan R., Hernández S., Andrés J.M., Ruiz C., 2009: Ion exchange uptake of ammonium in wastewater from a sewage treatment plant by zeolitic materials from fly ash. *Journal of Hazardous Material* 161. 781-786.

Kalaitzis A., Stoulos S., Melfos V., Kantiranis N., Filippidis A., 2019: Application of zeolitic rocks in the environment: assessment of radiation due to natural radioactivity. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 319. 975-985.

Kallo D., 2001: Applications of natural zeolites in water and wastewater treatment. In: Bish D.L., Ming D.W. (eds): *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications*. Mineralogical Society of America, Washington, DC. 519-550.

Kaur H., Bulasara V. K., Gupta R. K., 2018: Influence of pH and temperature of dip-coating solution on the properties of cellulose acetate-ceramic composite membrane for ultrafiltration. *Carbohydrate Polymers* 195. 613-621.

Khayambashi B., Anuar A.R., Samsuri A.W., Siva K.B., Afyuni M., 2013: Sorption and desorption of zinc by clinoptilolite and clinoptilolite-tridymite. *Malaysian Journal of Soil Science* 17. 69-83.

Kleger L., Válek P., 2014: Měď (online) [cit.2020.02.27], dostupné z <<https://arnika.org/med>>.

Koshy N., Singh D.N., 2016: Fly ash zeolites for water treatment applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4. 1460-1472.

Kraljević Pavelić, S., Micek, V., Filošević, A., Gumbarević, D., Žurga, P., Bulog, A., Orct, T., Yamamoto, Y., Preočanin, T., Plavec, J., Peter, R., Petravić, M., Vikić-Topić, D., Pavelić, K., 2017: Novel, oxygenated clinoptilolite material efficiently removes aluminium from aluminium chloride-intoxicated rats in vivo. *Microporous and Mesoporous Materials* 249, 146–156.

Kumar K. V., Sivanesan S., 20017: Sorption isotherm for safranin onto rice husk: Comparison of linear and non-linear methods. *Dyes and Pigments* 72. 130-133.

Laidlaw A. S. M., Mielke H. W., Filipelli G. M., Johnson D. L., Gonzales C. R., 2005: Seasonality and children's blood lead levels: developing a predictive model using climatic variables and blood lead data from Indianapolis IN, Syracuse NY, and New Orleans LA. *Environmental Health Perspect* 113. 793-800.

- Langella A., Pansini M., Cappelletti P., de Gennaro B., de Gennaro M., Colella C., 2000: NH_4^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} exchange for Na^+ in sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy. *Microporous and Mesoporous Materials* 37. 337-343.
- Levin R., Zilli Vieira C. L., Mordarski D. C., Rosenbaum M. H., 2020: Lead seasonality in humus, animals, and the natural environment. *Environmental Research* 180. 108-797.
- Liang X., Zang Y., Xu Y., Tan X., Hou W., Wang L., Sun Y., 2013: Sorption of metal cations on layered double hydroxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 433. 122-131.
- Limousin G., Gaudet J. P., Charlet L., Szenknect S., Barthes V., Krimissa M., 2007: Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry* 22. 249-275.
- Liu L., Liu S., Peng H., Yang Z., Zhao L., Tang A., 2020: Surface charge of mesoporous calcium silicite and its adsorption characteristics for heavy metal ions. *Solid State Sciences* 99. 1-13.
- Lützenkirchen J., 1997: Ionic strength effects on cation sorption to oxides: macroscopic observations and their significance in microscopic interpretation. *Journal of Colloid and Interface Science* 195. 149-155.
- Mainganye D., Ojumu T.V., Petrik L., 2013: Synthesis of zeolites Na-P1 from South African coal ash: effect of impeller design and agitation. *Materials* 6. 2074-2089.
- Manceau A., Achlegel M., Nagy K.L., Charlet L., 1999: Evidence for the formation of trioctahedral clay upon sorption of Co^{2+} . *Journal of Colloid and Interface Science* 220. 181-197.
- Mandal S., Pu A., He L., Ma H., Hou D., 2020: Biochar induced modification of graphene oxide & nZVI and its impact on immobilization of toxic copper in soil. *Environmental Pollution* 259. 113-851.
- Margeta K., Logar Zabukovec N., Šiljeg M., Farkaš A., 2013: Natural Zeolites in Water Treatment-How Effective is Their Use. In: Elshorbagy W., Chowdhury R.K. (eds.): *Water Treatment*. IntechOpen, London. 81-112.
- Meshko V., Markovska L., Mincheva M., Rodrigues A.E., 2001: Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. *Water Research* 35. 3357-3366.
- Misaelides P., 2011: Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review. *Microporous and Mesoporous Materials* 144. 15-18.

Molina A., Poole C., 2004: A comparative study using two methods to produce zeolites from fly ash. *Minerals Engineering* 17. 167-173.

Moreno N., Querol X., Ayora C., Pereira C.F., Janssen-Jurkovičová M., 2001: Utilization of zeolites synthesized from coal fly ash for the purification of acid mine waters. *Environmental Science and Technology* 35. 3526-3534.

Moussout H., Ahlafi H., Aazza M., Maghat H., 2018: Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. *Karbala International Journal of Modern Science* 4. 244-254.

Murayama N., Yoshida S., Takami Y., Yamamoto H., Shibata J., 2003: Simultaneous removal of NH_4^+ and PO_4^{3-} in aqueous solution and its mechanism by using zeolite synthesized from coal fly ash. *Separation Science and Technology* 38. 113-130.

Murray R. W., 2019: *AccessScience: Precipitation (chemistry)*. McGraw-Hill Education, New York.

Musyoka N.M, Petrik L., Hums E., 2012: Synthesis of zeolite A, X and P from a South African coal fly ash. *Advanced Materials Research* 512. 1757-1762.

Muthukkumaran A., Aravamudan K., 2017: Combined Homogeneous Surface Diffusion Model-Design of experiments approach to optimize dye adsorption considering both equilibrium and kinetic aspects. *Journal of Environmental Management* 204. 424-435.

Nie Z.-R., Ma L.-W., Xi X.-L., 2014: „Complexation-precipitation“ metal separation method system and its application in secondary resources. *Rare Metals* 33(4). 369-378.

Nissen L.R., Lepp N.W., Edwards R., 2000: Synthetic zeolites as amendments for sewage sludge-based compost. *Chemosphere* 41. 265-269.

Onyancha D., Mavura W., Ngila J. C., Ongoma P., Chacha J., 2008: Studies of chromium removal from tannery wastewaters by algae biosorbents, *Spirogyra condensata* and *Rhizoclonium hieroglyphicum*. *Journal of Hazardous Materials* 158. 605-614.

Osacký M., Pálková H., Hudec P., Czímerová A., Galusková D., Vítková M., 2019: Effect of alkaline synthesis conditions on mineralogy, chemistry and surface properties of phillipsite, P and X zeolitic materials prepared from fine powdered perlite by-product. *Microporous and Mesoporous Materials* 294. 1-11.

Ostroski I.C., Barros M.A., Silva E.A., Dantes J.H., Arroyo P.A., Lima O.C., 2009: A comparative study for the ion exchange of Fe (III) and Zn (II) on zeolite NaY. *Journal of Hazardous Material* 161. 1404-1412.

- Ouki S.K., Kavannagh M., 1997: Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents. *Waste Management and Research* 15. 383-394.
- Ozdemir O., Armagan B., Turan M., Celik M.S., 2004: Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mesoporous minerals. *Dyes Pigments* 62. 49-60.
- Parma S., Chowdhury P., 2014: Preparation and characterization of microfiltration ceramic membrane for oily waste water treatment. *International Journal of Reseach in Engineering and Technology* 3. 725-730.
- Peng J.F., Song Y.E., Yuan P., Cui XY., Qiu G.L., 2009: The remediation of heavy metals contaminated sediment. *Journal of Hazardous Materials* 161. 633-640.
- Petrлік J., Válek P., 2014: Kadmium (online) [cit.2020.02.27], dostupné z <<https://arnika.org/kadmium>>.
- Polat E., Karaca M., Demir H., Onus N., 2004: Use of natural zeolite (clinoptilolite) in agriculture. *Journal of Fruit and Ornamental Plant Research* 12. 183-189.
- Poole C. F., Li N.N., Yates S. F., 2019: *AccessScience: Ion Exchange*. McGraw-Hill Education, New York.
- Prasad B., Sangita K., Tewary B.K., 2011: Reducing the hardness of mine water using transformed fly ash. *Mine Water and the Environment* 30. 61-66.
- Querol X., Moreno N., Alastuey A., Juan R., Andres J.M., Lopez-Soler A., Ayora C., Medinaceli A., Valero A., 2007: Synthesis of high ion exchange zeolites from coal fly ash. *Geologica Acta* 5. 49-57.
- Querol X., Plana F., Alastuey A., Lopez-Soler A., 1997: Synthesis of Na-zeolites from fly ash. *Fuel* 76. 793-799.
- Querol X., Umana J.C., Plana F., Alastuey A., Lopez-Soler A., Medinaceli A., Valero A., Domingo M.J., Garcia-Rojo E., 2001: Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale. Examples of potential applications. *Fuel* 80. 857-865.
- Querol X., Moreno N., Umana J.C., Alastuey A., Hernandez E., Lopez-Soler A., Plana F., 2002: Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. *International Journal of Coal Geology* 50. 413-423.
- Querol X., Alastuey A., Moreno N., Alvarez-Ayuso E., Garcia-Sanchez A., Cama J., et al., 2006: Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash. *Chemosphere* 171. 171-180.
- Rao G.P.Ch., Satyaveni S., Ramesh A., Seshaiyah K., Murthy K.S.N., Choudary N.V., 2003: Sorption of cadmium and zinc from aqueous solutions by zeolite 4A, zeolite 13X and bentonite. *Journal of Environmental Management* 81. 265-272.

Reed B.E., Matsumoto M., 1993: Modeling Cd adsorption in single and binary adsorbent (PAC) systems. *Journal of Environmental Engineering* 119. 332-348.

Reháková M., Čuvanová S., Dzivák M., Rimár J., Gaval'ová Z., 2004: Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 8. 397-404.

Remenárová L., Pipiška M., Florková E., Horník M., Rozložník M., Augustín J., 2014: Zeolites from coal fly ash as efficient sorbents for cadmium ions. *Clean Technologies and Environmental Policy* 16. 1551-1564.

Remy H., 1971: *Anorganická chemie II. díl.* SNTL, Praha.

Shilina A.S., Bakhtin V.D., Burukhin S.B., Askhadullin S.R., 2017: Sorption of cations of heavy metals and radionuclides from the aqueous media by new synthetic zeolite-like sorbent. *Nuclear Energy and Technology* 3. 249-254.

Simonin J.-P., 2016: On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal* 300. 254-263.

Sparks D. L., 1993: *Soil decontamination.* Academic Press, San Diego.

Sparks D. L., 2003: *Environmental Soil Chemistry.* Academic Press, San Diego.

Steenbruggen G., Hollmann G.G., 1998: The synthesis of zeolites from fly ash and the properties of the zeolite products. *Journal of Geochemical Exploration* 62. 305-309.

Strawn, D.G., Sparks, D.L., 1999: The use of XAFS to distinguish between Inner- and outersphere lead adsorption complexes on montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science* 216(2). 257-269.

Šráček O., Zeman J., 2004: *Introduction to Environmental Hydrogeochemistry.* Masaryk University in Brno Faculty of Science, Brno.

Taşar S., Kaya F., Özer A., 2014: Biosorption of lead (II) ions from aqueous solution by peanut shells: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2. 1018-1026.

Trgo M., Perić J., Medvidović Vukojević N., 2006: A comparative study of ion exchange kinetics in zinc/lead-modified zeolite-clinoptilolite systems. *Journal of Hazardous Materials* 136. 938-945.

Tsitsishvili G.V., Andronikashvili T.G., Kirov G.N., Filizova L.D., 1992: *Natural Zeolites.* E. Horwood, New York.

Var der Sloot H. A., Kosson D. S., 2010: Leaching Assessment Methodologies for Disposal and Use of Bauxite Residues. Hans van der Sloot Consultancy, Nashville, TN, USA.

Van der Sloot H. A., van Zomeren A., Meeussen J. C. L., Seignette P., Bleijerveld R., 2007: Test method selection, validation against field data, and predictive modelling for impact evaluation of stabilised waste disposal. *Journal of Hazardous Materials* 141. 354-369.

Visa M., Isac L., Duta A., 2012: Fly ash adsorbent for multi-cation wastewater treatment. *Applied Surface Science* 258. 6345-6352.

Walker G., 1999: Biological activated carbon treatment of industrial wastewater in stirred tank reactors. *Chemical Engineering Journal* 75. 201-206.

Wang S., Peng Y., 2010: Natural zeolites as effective adsorbent in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* 156. 11-24.

Wang S., Soudi M., Li L., Zhu Z.H., 2006: Coal ash conversion into effective adsorbents for removal of heavy metals and dyes from wastewater. *Journal of Hazardous Material* 133. 243-251.

Wu D., Sui Y., He S., Wang X., Li C., Kong H., 2008: Removal of trivalent chromium from aqueous solution by zeolite synthesized from coal fly ash. *Journal of Hazardous Material* 155. 415-423.

Xiao R., Guo D., Ali A., Mi S., Liu T., Ren C.Y., Li R.H., Zhang Z., 2019a: Accumulation, ecological-health risks assessment and source apportionment of heavy metals in paddy soils: a case study in Hanzhong, Shaanxi, China. *Environmental Pollution* 248. 349-357.

Xiao R., Ali A., Wang P., Li R.H., Tian X.H., Zhang Z.Q., 2019b: Comparison of the feasibility of different washing solutions for combined soil washing and phytoremediation for the detoxification of cadmium (Cd) and zinc (Zn) in contaminated soil. *Chemosphere* 320. 510-518.

Zhao X.Y., Xi B.D., He X.S., Li D., Tan W.B., Zhang H., Wang X.W., Yang C., 2019: The impacts of metal ions on phytotoxicity mediate by microbial community during municipal solid waste composting. *Journal of environmental Management* 242. 153-161.

Zietzmann F., Stützer C., Jekel M., 2016: Granular activated carbon adsorption of organic micro-pollutants in drinking water and treated wastewater-aligning breakthrough curves and capacities. *Water Research* 92. 180-187.

7 Seznam obrázků a tabulek

Obrázek 1: Adsorpční hrany zobrazující sorpci zinku na zeolit ZC.	31
Obrázek 2: Adsorpční hrany zobrazující sorpci zinku na zeolit Z4.	32
Obrázek 3: Adsorpční hrany zobrazující sorpci zinku na zeolit 13X.	33
Obrázek 4: Množství uvolněného hliníku ze zeolitu ZC.	34
Obrázek 5: Množství uvolněného hliníku ze zeolitu Z4.	34
Obrázek 6: Množství uvolněného hliníku ze zeolitu 13X.	35
Obrázek 7: Množství uvolněného křemíku ze zeolitu ZC.	36
Tabulka 1: Saturační indexy minerálů při různé iontové síle a pH 6,5.	38
Tabulka 2: Saturační indexy minerálů při různé iontové síle a pH 7,5.	39
Tabulka 3: Saturační indexy minerálů při různé iontové síle a pH 8,5.	39