



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTREBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

NEENERGETICKÉ APLIKACE LIGNITU

NON-ENERGY APPLICATIONS OF LIGNITE

AUTOREFERÁT DISERTAČNÍ PRÁCE
Ph.D. THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Ing. PETRA MAJZLÍKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

prof. Ing. MILOSLAV PEKAR, CSc.

BRNO 2014

KLÍČOVÁ SLOVA

Lignit, neenergetické aplikace, loužení, sorpce, bazická barviva, ropné látky, lignitové granule

KEY WORDS

Lignite, non-energy applications, leaching, sorption, basic dyes, petroleum products, lignite granules

MÍSTO ULOŽENÍ PRÁCE

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno

OBSAH

1 ÚVOD.....	5
2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	6
2.1 Neenergetické aplikace lignitu.....	6
2.1.1 Lignit jako chemická surovina	6
2.1.2 Lignit jako zdroj huminových kyselin.....	6
2.1.3 Lignit v zemědělských aplikacích.....	7
2.1.4 Lignit v oblasti nakládání s čistírenskými kaly	7
2.1.5 Lignit jako sorbent	8
2.2 Sorpce barviv z vodných roztoků.....	9
2.3 Chování lignitu ve vodném prostředí.....	10
3 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE.....	14
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	14
4.1 Jihomoravský lignit.....	14
4.2 Chování jihomoravského lignitu ve vodném prostředí	14
4.2.1 Loužicí činidla.....	15
4.2.2 Metodika loužicích experimentů	15
4.3 Sorpce barviv na jihomoravském lignitu	15
4.3.1 Přehled studovaných barviv.....	15
4.3.2 Metodika sorpčních experimentů	15
4.4 Formování jihomoravského lignitu	16
4.4.1 Ruční příprava lignitických granulí	16
4.4.2 Strojní extruze lignitových granulí.....	17
4.4.3 Test voděodolnosti.....	17
4.5 Studium sorpčních schopností lignitických granulí	17
4.5.1 Sorpce barviv a měďnatých iontů	17
4.5.2 Sorpce ropných látek.....	17
5 DISKUZE NEJDŮLEŽITĚJŠÍCH VÝSLEDKŮ	18
5.1 Chování jihomoravského lignitu ve vodném prostředí	18
5.2 Sorpční schopnosti jihomoravského lignitu	22
5.3 Formování jihomoravského lignitu	27
6 ZÁVĚR.....	31
7 POUŽITÁ LITERATURA.....	32

1 ÚVOD

Lignit v české terminologii představuje nejméně prouhelněný druh hnědého uhlí [1]. Jeho charakteristickým znakem je přítomnost zachovalých různě velkých úlomků dřev a kmenů se zřetelnými letokruhy v jeho struktuře. Jedná se o představitele energetických nerostných surovin, který se svým stupněm prouhelnění řadí mezi rašelinu a hnědé uhlí. Přesná hranice mezi lignitem a hnědým uhlím není mezinárodně stanovena. Za lignit bývá obecně považována surovina s obsahem uhlíku v hořlavině menším než 65 % a výhřevností nižší než 17 MJ.kg^{-1} (v USA nižší než 19 MJ.kg^{-1}) [2]. Ve světové praxi bývá lignit často zahrnován do hnědého uhlí. V České republice jsou tyto dva druhy rozlišovány [2].

Světově ověřené těžitelné zásoby této neobnovitelné suroviny se odhadují asi na 170 miliard tun [1]. Lignit je téměř výhradně využíván jako palivo v energetice a k otopu, kde je díky své nízké kvalitě snadno nahraditelný ostatními druhy fosilních paliv, případně obnovitelnými zdroji, což je důvodem snižování jeho spotřeby.

V České republice se nachází tři hlavní ložiskové oblasti lignitu, z nichž nejvýznamnější jsou ložiska při severním okraji vídeňské pánve, která na jižní Moravu zasahuje z Rakouska a jejíž část se nachází i na Slovensku. Další, již méně významná ložiska této suroviny, se nacházejí v českobudějovické pánvi a české části žitavské pánve. Většina zásob ložisek uložených v těchto dvou pánvích byla v minulosti již prakticky vytěžena a zbývající zásoby nemají ekonomický význam [1,2].

Jihomoravská lignitová pánev, která má celkovou rozlohu 320 km^2 , se dělí na dvě sloje – Kyjovskou a Dubňanskou. Zásoby severněji uložené kyjovské sloje jsou také již prakticky vydobyty a zásoby jižněji uložené dubňanské sloje jsou vydobyty částečně. Jihomoravský lignit byl od roku 1994 těžen jen jediným hlubinným dolem Mír v Mikulčicích na Hodonínsku, jehož projektovaná roční těžba činila 450 000 tun. Vlastníkem a provozovatelem tohoto lignitového dolu byla společnost Lignit Hodonín, s. r. o. a výhradním odběratelem nedaleká elektrárna Hodonín, která se od roku 1999 začala specializovat také na spalování biomasy. Již na konci roku 2004 hrozilo, že poslední lignitový důl v České republice bude uzavřen, avšak firma ČEZ prodloužením smlouvy o dodávce lignitu zajistila další pokračování těžby [2]. Společnost Lignit Hodonín, s. r. o. se však nadále potýkala s existenčními problémy a v září 2009 nakonec přešla do insolvence. Dnem 23. 12. 2009 pak byla v dole Mír těžba lignitu přerušena (ukončena). V srpnu 2010 koupila zadlužený podnik Lignit Hodonín společnost UVR Mníšek pod Brdy a. s., která jej začlenila do své organizační struktury jako samostatné středisko a obnovení těžební činnosti v nejbližší době neplánuje [3].

Nezbývá než doufat, že když lignit nebyl a není vyhledávaným tuhým palivem, stane se v blízké budoucnosti vyhledávanou a ceněnou přírodní surovinou využitelnou v mnoha jiných neenergetických oblastech.

2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

2.1 NEENERGETICKÉ APLIKACE LIGNITU

Problematika neenergetických aplikací lignitu se v posledních letech stává aktuální, především z důvodu snižování jeho spotřeby v oblasti jeho tradičního využívání, kterou je jeho spalování v tepelných elektrárnách. Na základě dostupných literárních zdrojů lze říci, že si vědecké týmy po celém světě uvědomují, jak je uhelná hmota jedinečná a cenná. Lignit se svým specifickým složením, strukturou a poměrně vysokým obsahem huminových látek může být mnohem lépe zhodnocen hned v několika neenergetických aplikacích, které navíc nemusí být nákladné. Toho lze docílit použitím lignitu přímo v surovém stavu anebo po minimálním množství fyzikálně-chemických úprav. Lignit tak lze využít jako zdroj huminových látek, v různých zemědělských aplikacích a v neposlední řadě jako cenově výhodný sorbent.

2.1.1 Lignit jako chemická surovina

Jednou z možností, jak využít lignit v roli chemické suroviny je jeho oxidace kyslíkem ve vodném roztoku alkálie. W. Wang a kol. se v několika pracích [4-6] věnovali oxidaci lignitu kyslíkem ve vodném prostředí NaOH, aby tak získali polykarboxylové kyseliny benzeny. Vedle těchto kyselin se jim navíc podařilo získat i významné množství malých molekul mastných kyselin, a to kyselinu šťavelovou, kyselinu octovou, kyselinu mravenčí, kyselinu jantarovou a kyselinu malonovou.

Lignit lze dále uplatnit jako surovinu pro výrobu aktivního uhlí fyzikální nebo chemickou aktivací. Fyzikální aktivace probíhá ve dvou krocích. V prvním kroku je lignit podroben karbonizaci v inertní atmosféře při teplotě 600–800 °C. Ve druhém kroku následuje aktivace pomocí CO₂ nebo vodní parou. Při chemické aktivaci je lignit vystaven působení chemické látky, jako je například H₃PO₄, H₂SO₄, K₂CO₃ nebo KOH, za zvýšené teploty (např. 250–650 °C). Karbonizace a aktivace probíhají v jednom kroku [7-10]. V souvislosti s dosažením optimálních parametrů aktivního uhlí vyrobeného z lignitu bývá před samotnou karbonizací lignit často demineralizován [11-13].

2.1.2 Lignit jako zdroj huminových kyselin

Díky vysokému obsahu huminových kyselin se lignit stává jejich vyhledávaným zdrojem. Huminové kyseliny lze z lignitu získat poměrně jednoduchou metodou alkalické extrakce. Princip této metody spočívá v tom, že lignit je nejdříve extrahován alkalickým roztokem, vznikne extrakt, který se oddělí od pevného zbytku. Z takto získaného extraktu se následným okyselením (na pH~2) vysráží huminové kyseliny. Výtěžek alkalické extrakce a kvalitu vyextrahovaných huminových látek (poměr huminových a fulvinových kyselin) lze ovlivnit pomocí několika parametrů, jako je například volba extrakčního činidla (NaOH nebo KOH), koncentrace extrakčního činidla, reakční teplota a příznivý vliv může mít také předúprava lignitu kyselinou [14,15].

Autorky v [16] extrahovaly huminové kyseliny z polského lignitu a následně se zaměřily na možnosti využití alkalického pevného zbytku po extrakci. Svoji pozornost soustředily na možnost využití tohoto zbytku k produkci tepla a provedly potřebné analýzy. Tyto analýzy ukázaly, že pokud se zbytek po alkalické extrakci vysuší, hodnota jeho spalného tepla je srovnatelná nebo dokonce větší než v případě surového lignitu a jeho recyklace v podobě spalování by měla smysl.

2.1.3 Lignit v zemědělských aplikacích

V oblasti zemědělských technologií je možné lignit využít při zúrodňování degradovaných půd, ve výživě rostlin a také v roli pomocné půdní látky při remediaci kontaminovaných půd, kde se může uplatnit jeho přirozená sorpční schopnost. Z hlediska zúrodňování půdy, může přímo použitý surový lignit sloužit jako přirozený zdroj půdní organické hmoty a svým vysokým obsahem vlhkosti navíc přispívat i ke zlepšení vzájemného poměru vody a vzduchu v půdě (optimální poměr je 60 % : 40 %), a tak pozitivně ovlivňovat růst rostlin. Z pohledu pomocné půdní látky, může lignit v půdě ovlivnit mobilitu rizikových látek, například těžkých kovů jakou jsou Cd, Cu, Pb a Zn [17]. V porovnání s jinými organickými pomocnými půdními látkami, jako je například kompost, vykazuje lignit vyšší odolnost vůči rozpadu a mineralizaci a navíc i dlouhotrvající aktivitu v půdě, jak ověřili v [18]. Na to, jak lignit dokáže ovlivnit chování Cd v půdě novozélandských pastvin, se zaměřili M. Simmler a kol. Jejich poměrně podrobná studie ukázala, že lignit je schopen nasorbovat výrazné množství Cd ve vhodném rozsahu hodnot pH a že přidání do půdy již v malé dávce (1 %) může snížit příjem Cd rostlinami o 30 %, aniž by negativně ovlivnil příjem esenciálních živin [19].

Mimo přímé aplikace je lignit používán rovněž jako surovina v produkci různých hnojiv, půdních kondicionérů, stimulátorů růstu atd. Bylo zjištěno, že lignit oxidovaný kyslíkem v roztoku amoniaku by mohl plnit funkci dusíkatého hnojiva [20]. Dále lze najít zmínku o využití lignitu v produkci biohnojiv, kde plní úlohu nosiče pro bakterie [21]. Lignit je často studován jako vhodný surový materiál pro výrobu organominerálních hnojiv [22]. Využití rašeliny, lignitu, drůbežího trusu a odpadu ze zpracování brambor v produkci takového hnojiva popsali K. Hoffmann a J. Hoffmann v [23].

D. Georgacakis a kol. v [24] studovali kompostovací směs, která byla složena v hmotnostním poměru 1 : 1 z prasečího tuhého hnoje a lignitu a dále obohacena o slupky rýžových zrn a zbytek po vyzrňování bavlny (semena, slupky a ostatní příměsi oddělené od sprádatelného materiálu). Lignit byl využit pro své schopnosti pohlcovat zápach prasečího hnoje a vlhkost. Zbylé dvě suroviny byly zvoleny na základě lokální dostupnosti. Kombinace všech těchto surovin se ukázala jako nejlepší možná, jelikož bylo dosaženo nejrychlejšího procesu kompostování a zároveň nejlepší kvality vzniklého produktu pro zahradnické použití [25].

2.1.4 Lignit v oblasti nakládání s čistírenskými kaly

Lignit je využíván i v oblasti nakládání s čistírenskými kaly. V této oblasti je studován například v roli filtrační pomocné látky v procesu odvodňování kalu, který

je základním požadavkem v technologii zpracování, využití a likvidace tohoto materiálu. Optimální odvodnění je také základní podmínkou pro spalování kalu. Bylo prokázáno, že lignit zlepšuje odvodnitelnost kalu a dokáže významně zvýšit výtěžek jeho pevné fáze [26,27].

2.1.5 Lignit jako sorbent

Specifické složení a struktura dávají lignitu pozoruhodné přirozené sorpční schopnosti. Není tedy překvapením, že je velmi často zmiňován jako jeden z levných sorbentů, které by mohly nahradit nejčastěji využívané, ale poměrně drahé, aktivní uhlí [28-30]. Lignit je schopný odstraňovat anorganické i organické polutanty jak z vodného, tak plynného prostředí.

Adsorpci oxidu uhličitého (CO_2) na malajsijském lignitu v souvislosti s technologií jeho ukládání se zabývali A.S. Azmi a kol. [31].

G. Chattopadhyaya a kol. porovnali adsorpční kapacitu saskatchewanského lignitu, z něj připraveného polokoksu a aktivního uhlí pro oxid siřičitý (SO_2) [8].

K. Shimizu a kol. se v [32] věnovali sorpci čtyř organických par (benzenu, pyridinu, cyklohexanu a methanolu) na čtyřech různě prouhelněných vzorcích uhlí a diskutovali sorpční mechanismy z hlediska porozity uhlí, zesíťování struktury uhlí a interakcí uhlí-rozpouštědlo.

Z. Aktas studoval adsorpci neionogenní povrchově aktivní látky Triton X-100, která se již dříve ukázala jako dobré dispergační činidlo pro studovaná uhlí, z vodného roztoku na lignitu a bituminózním uhlí. Zjistil, že orientace surfaktantu na uhelných částicích nastává dvěma způsoby: buď se surfaktant adsorbuje na nepolární povrch uhlí a jeho polární skupina se orientuje ven anebo se pozitivně nabitě skupiny surfaktantu orientují k negativně nabitým místům na povrchu uhlí. Lze proto říci, že při adsorpci povrchově aktivních látek hraje důležitou roli funkčnost uhelného povrchu a chemická struktura povrchově aktivní látky [33].

Možnost použití surového tureckého lignitu bez jakýchkoliv úprav jako sorbentu pro odstraňování fenolu z odpadních vod prověřili H. Polat a kol. [34]. Zjistili, že neupravený lignit je schopen fenol z vody zcela odstranit. Uvedli, že 100% účinnosti lze docílit s počáteční koncentrací fenolu v roztoku 100 mg.l^{-1} a s poměrem sorbent/roztok 0,2 a vyšším.

Studie [35] autorů E. Pehlivana a G. Arslana ukázala, že turecký lignit dokáže úspěšně odstraňovat také kationty těžkých kovů z vodných roztoků. Ve své studii provedli sorpci mědi Cu^{2+} , olova Pb^{2+} a niklu Ni^{2+} na dvou vzorcích lignitu (jeden s obsahem 62,5 hmot. % C^{daf} , 28,8 hmot. % O^{daf} a druhý s obsahem 60,5 hmot. % C^{daf} , 31,4 hmot. % O^{daf}) a komerčním aktivním uhlím (Merk). Stanovili adsorpční kapacity $17,8 \text{ mg.g}^{-1}$ pro Cu^{2+} , $56,7 \text{ mg.g}^{-1}$ pro Pb^{2+} , $13,0 \text{ mg.g}^{-1}$ pro Ni^{2+} u prvního vzorku lignitu, $18,9 \text{ mg.g}^{-1}$ pro Cu^{2+} , $68,5 \text{ mg.g}^{-1}$ pro Pb^{2+} , $12,0 \text{ mg.g}^{-1}$ pro Ni^{2+} u druhého vzorku lignitu a $7,2 \text{ mg.g}^{-1}$ pro Cu^{2+} , $62,3 \text{ mg.g}^{-1}$ pro Pb^{2+} a $5,4 \text{ mg.g}^{-1}$ pro Ni^{2+} v případě aktivního uhlí. Vzorky lignitů dokázaly během jediného kroku odstranit více než 67 % studovaných kationtů v případě prvního a 60 % v případě druhého vzorku. Navíc se ukázalo, že adsorpce kovových iontů se odehrává velmi

rychle a lignit tak může z roztoku odstranit 60–90 % z jejich celkového množství prakticky okamžitě. Autoři uvedli, že toto množství je větší než při adsorpci na komerčním aktivním uhlí.

Vliv vlastností uhlí (obzvlášť obsahu organické síry a kyslíkových funkčních skupin) na adsorpci dvojmočné rtuti Hg^{2+} z vodných roztoků zkoumali J.Lakatos a kol. [36].

O schopnosti lignitu sorbovat olovnaté ionty z vodného roztoku $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ pojednal M. Uçurum v [37].

Možnosti využití jihomoravského lignitu jako sorbentu pro kovové ionty a fluoridový anion byly publikovány v [38-42]. Z výsledků vyplývá, že i jihomoravský lignit je schopen z vodného prostředí odstraňovat jak kovové ionty Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} a Cd^{2+} , tak fluoridový anion. I když lze dosáhnout lepších sorpčních výsledků na huminu či huminových kyselinách získaných z tohoto uhlí, použití lignitu surového, pouze pomletého a vysušeného, může být výhodnější z ekonomického hlediska.

Lignit je úspěšně využíván také v roli sorbentu schopného odstraňovat různá barviva z vodného roztoku. O této problematice podrobněji pojednává následující část (kap. 2.2).

2.2 SORPCE BARVIV Z VODNÝCH ROZTOKŮ

Syntetická barviva jsou široce využívána v mnoha průmyslových odvětvích, a tak se často vyskytují v životním prostředí, kam jsou vypouštěna spolu s odpadními vodami. Přítomnost těchto látek v životním prostředí má nepříznivý estetický dopad, jelikož již nepatrné množství těchto látek přítomných ve vodě je viditelné pouhým okem. Odstranění barviv z odpadních vod je velmi důležité, protože některá barviva nebo jejich metabolity mohou mít toxické, mutagenní, karcinogenní či teratogenní účinky jak na vodní organismy, tak na člověka [43,44]. Sorpce se ukázala, jako jedna z velice účinných metod, která dokáže v boji s barvivy uspět. Jedním z nejvyužívanějších tradičních sorbentů v této oblasti je aktivní uhlí. Tento všestranný sorbent má vysokou sorpční kapacitu, ale jeho cena a problémy s jeho regenerací limitují jeho aplikace. Jeho používání v sorpčních technologiích navíc činí tyto technologie ekonomicky náročnějšími [45-49]. Mnoho výzkumných skupin se začalo o tuto problematiku zajímat a přibýlo široké spektrum různých přírodních materiálů, které jsou studovány v roli levných sorbentů, které by mohly drahé aktivní uhlí nahradit. V případě použití těchto přírodních materiálů by navíc odpadl problém regenerace a po vyčerpání by sorbent mohl být například spálen [49,50].

Jedním z těchto přírodních materiálů, který je v oblasti odstraňování barviv z roztoku studován, je i lignit. Qi a kol. [51] studovali sorpci Methylenové modři na surovém australském lignitu z oblasti Victoria za účelem jeho charakterizace jako průmyslového sorbentu. U lignitických vzorků stanovili maximální adsorpční kapacity pro Methylenovou modř 286 a 370 mg.g^{-1} . Tyto hodnoty byly o něco nižší než hodnota maximální adsorpční kapacity stanovená pro aktivní uhlí s mezoporézní

strukturou (435 mg.g^{-1}), ale vyšší než pro aktivní uhlí s mikroporézní strukturou (167 mg.g^{-1}).

S. V. Mohan a kol. v [52] shrnuli poznatky o odbarvování roztoku trisazo přímého barviva C.I. Direct Brown 1:1 adsorpcí na lignitu, polokoksu, bituminózním uhlí a aktivním uhlí (Filtrisorb-400). Podle kapacity, se kterou dokázali použité sorbenty barvivo odstranit, je autoři seřadili následovně: aktivním uhlí > polokoks > lignit > bituminózní uhlí. Lignit s bituminózním vzorkem uhlí dokázali odstranit 22–24 % barviva.

Na zhodnocení schopnosti různých ekonomicky atraktivních sorbentů, mimo jiné i lignitu, odstranit z vodného roztoku barvivo Acid Violet-17 se zaměřili K. Nannan a S. Murugavel v [53]. V rámci této práce prověřili vliv různých parametrů procesu na rozsah odbarvení a aplikovali různé adsorpční izotermy a kinetické rovnice prvního řádu na získaná data. Podle stanovené adsorpční kapacity monovrstvy jednotlivých sorbentů pak udávají jejich posloupnost: popílek < lignit < karbonizované skořápky kapoku < karbonizované skořápky kešu oříšků < chromit FeCr_2O_4 << komerční aktivní uhlí.

S. Karaca a kol. v [54] prostudovali vliv několika druhů předúprav lignitu (úprava pomocí HCl , demineralizace a pyrolýzy v prostředí atmosféry CO_2 za různých teplot) a jejich vliv na adsorpci Methylenové modři. Z dosažených výsledků zjistili, že největší adsorpční kapacitu má vzorek bez předúpravy a že jakoukoliv úpravou dochází k poklesu adsorpční kapacity.

A. K. A. Rathi a S. A. Puranik studovali adsorpci široké škály barviv z jednosložkových odpadních vod a sledovali účinnost sorbentů aktivního uhlí, elektrárenského popílku, bentonitu a lignitu ve snižování chemické spotřeby kyslíku (CHSK) a zabarvení roztoku. Účinnost jednotlivých sorbentů byla v závislosti na sorbovaném barvivu proměnná. Sorpční účinnost lignitu v závislosti na daném barvivu se v případě sledování odbarvení roztoku pohybovala v rozmezí 12–98,7 % a v rozsahu 3,2–90 % v případě účinnosti odstranění CHSK [50].

2.3 CHOVÁNÍ LIGNITU VE VODNÉM PROSTŘEDÍ

Loužení je metoda, která slouží k odstraňování různých složek z pevné matrice působením kapaliny. Dostává-li se pevná látka do kontaktu s kapalinou, dochází ve větší či menší míře k rozpouštění některé její složky a jejímu uvolňování do výluhu, ve kterém je možné ji následně analyzovat. Existuje široká škála jednodušších i složitějších loužicích (extrakčních) metod, které jsou hojně využívány v mnoha oborech, které se zabývají půdami, sedimenty, nejrůznějšími odpady, kaly, komposty různého původu či druhotnými surovinami, s jejichž využitím, např. ve stavebnictví, je možné se setkat čím dál častěji. Loužení má za cíl ukázat, jakým způsobem a za jakých podmínek se uvolňují z pevného materiálu různé látky, jak jsou tyto látky mobilní a v jakých formách se vyskytují. Většina loužicích metod je založena na simulaci polních podmínek a jejich hlavním cílem je predikce dlouhodobého loužicího chování daného materiálu v reálných podmínkách, ať už

z hlediska uvolňování dostupných živin nebo z hlediska environmentálního dopadu [55,56].

Metody loužení lze na základě experimentálního uspořádání rozdělit na vsádkové, kolonové a metody pro loužení monolitických těles.

V případě vsádkových metod je do vzorkovnice umístěn vzorek, k němu v definovaném poměru roztok/pevná fáze (L/S z anglického liquid-to-solid ratio) přidáno loužicí činidlo a vzniklá suspenze je třepána např. na laboratorní třepačce nebo míchána pomocí magnetického míchadla po vymezenou dobu, která se pro toto uspořádání pohybuje obvykle v řádu hodin. Po uplynutí požadované doby je supernatant oddělen od pevné fáze (nejčastěji centrifugací, příp. filtrací) a následně analyzován [55,56].

Kolonové metody bývají uspořádány tak, aby simulovaly proudění prosakující podzemní vody skrz porézní lože nebo zrnitý materiál. Na konci kolony je vždy odebrán výluh pro následnou analýzu. Reakční doba u kolonových experimentů bývá řádově ve dnech [55,56].

Monolitické loužicí metody se využívají k hodnocení loužicího chování materiálu, který se nachází ve formě pevného masivu. Uvolněné množství sledované látky je spíše funkcí exponované plochy materiálu než jeho hmotnosti. Monolitická tělesa mohou být loužena obtékáním nebo tak, že kapalina proniká skrze těleso [55,56].

Loužicí (extrakční) metody lze dále rozlišit jako jednoduché a složitější. Příkladem jednoduchých metod, které se používají především pro zhodnocení množství snadno vyloužitelných látek, může být jednorázové vsádkové loužení popsané výše. Mezi složitější metody lze pak zařadit sériové či sekvenční loužení. U sériového loužení je vzorek opakovaně loužen v čerstvém alikvotním množství jedné loužicí kapaliny, čímž je eliminován vliv koncentrace rozpouštějících se látek na jejich rozpustnost a rovněž simulována dlouhodobá expozice studovaného materiálu vůči loužicímu médiu [57].

V případě sekvenčního loužení je vzorek postupně loužen v několika kapalinách se vzrůstající extrakční silou. Cílem tohoto typu loužení je speciální analýza, která má objasnit, jak jsou vázány či v jaké formě se vyskytují různé prvky ve studovaném materiálu [55,56,58,59].

Jak již bylo uvedeno, existuje a celosvětově se využívá velké množství různých loužicích (extrakčních) procedur, které jsou standardizovány na národní či mezinárodní úrovni. Mnohé z těchto procedur jsou založeny na stejném základním principu s drobnými modifikacemi, které spočívají ve volbě specifických experimentálních podmínek. Rozmanitost těchto metod má však za následek obtížnou srovnatelnost výsledků v případech, kdy jsou podobné typy materiálů louženy dle různých postupů, což vede ke snahám tyto metody sjednotit [56].

Rovněž v případě loužení lignitu či uhelných vzorků obecně je možné se setkat s několika různými loužicími metodikami, které souvisí především s důvodem loužení. Nejčastějším důvodem loužení mladších druhů uhlí je snaha snížit v nich obsah nežádoucích látek, které komplikují efektivní využití tohoto hojně dostupného

a cenově přijatelného přírodního materiálu nejen v energetickém průmyslu, ale i v dalších průmyslových odvětvích, které využívají uhlí jako chemickou surovinu.

Velký obsah vody a zejména minerálních látek v mladých uhlích nezpůsobuje při spalování pouze ekologické problémy, ale také nepříznivě ovlivňuje životnost elektrárenských zařízení. Při spalování mladých uhlí s nízkou výhřevností dochází mimo jiné k tvorbě agresivních látek, které způsobují např. korozi teplosměnných stěn kotlů. Předúprava takového uhlí ve smyslu snížení obsahu síry, stopových prvků a minerálních látek (popela) je proto nejčastějším tématem odborných publikací věnujících se loužení uhlí. Z těchto publikací vyplývá, že významné množství popela i síry může být z uhlí odstraněno loužením ve vodných roztocích různých kyselin a zásad.

Vzrostl také zájem o studium rizikových prvků (např. těžké kovy) obsažených v uhlí. Existují práce, které soustředí svoji pozornost na stanovení těchto prvků v uhlí samotném, jejich distribuci při spalování či hodnotí možnost kontaminace vodních zdrojů. Autoři takovýchto prací se snaží porozumět tomu, jak jsou prvky v uhelné hmotě vázány a za jakých podmínek se z ní mohou uvolňovat.

Použité metody, loužicí činidla a účel loužení, které jsou popisovány v literatuře, přehledně shrnuje Tabulka 1.

Tabulka 1 *Přehled metod, činidel a účelů loužení uváděných v literatuře*

metoda loužení	loužicí činidlo	účel loužení	ref.
vsádkové sekvenční	H ₂ O, 2M CH ₃ COOH, 2M HCl	předúprava před výrobou bezpopelového uhlí	[60]
vsádkové jednorázové	H ₂ O 1M H ₂ SO ₄	napodobení podmínek používaných v bioloužicích závodech pro sulfidické minerální koncentráty	[61,62]
vsádkové sekvenční	5M HCl, 5M HF	demineralizace	[13]
vsádkové sekvenční	0,5% NaOH, 10%, 20% a 30% HF, HCl, HNO ₃ a H ₂ SO ₄	demineralizace	[63]
vsádkové opakované	HCl, H ₂ O	demineralizace (snížování obsahu popela), vymývání Na, Ca a Mg	[64]
vsádkové opakované	H ₂ O, H ₂ O+HCl pH 0–4, H ₂ SO ₄ , HF	demineralizace (snížování obsahu popela), obohacování demineralizovaného uhlí prvky Fe, Co, Ni, Ca a K	[65]
vsádkové sekvenční	20% HCl, 5% HNO ₃ , HF	demineralizace	[66]

metoda loužení	loužicí činidlo	účel loužení	ref.
vsádkové sekvenční	2M HF, 2M HNO ₃	demineralizace	[67]
vsádkové sekvenční	H ₂ O, 1M octan amonný, 0,2M šťavelan amonný/0,2M kys. šťavelová, 30% H ₂ O ₂ v 0,01M HNO ₃ , 6M HCl	loužitelnost prvků a jejich vazba ve výchozím materiálu (Mg, Al, Si, K, Fe, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb)	[68]
vsádkové sekvenční a jednorázové	0,11M kys. octová, 0,1M hydroxyl-aminhydrochlorid o pH 2 (upraveno HNO ₃), 8,8M H ₂ O ₂ , 1M octan amonný pH 2 (upraveno HNO ₃) H ₂ O, mořská voda	možnost znečištění mořské vody stopovými kovy Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb a Zn	[69]
vsádkové sekvenční a jednorázové	3M HCl, 1M KOH, 2M HNO ₃ a směs 5M HCl a 5M HF 2M HNO ₃	způsob vazby Hg a možnost jejího odstranění před spalováním	[70]
vsádkové jednorázové	HNO ₃ , EDTA, kys. citronová, kys. iminodioctová, kys. asparagová, dodecylsulfát sodný, H ₂ O.	loužitelnost vybraných prvků a těžkých kovů	[71]
vsádkové jednorázové	5, 10, 15, 20, 25 a 30% H ₂ O ₂ v H ₂ O nebo 0,1M H ₂ SO ₄ , 1M H ₂ SO ₄	snižování obsahu popela a síry	[72]
kolonové	H ₂ O+HNO ₃ o pH 2, 4 a 6,5	zhodnocení možnosti znečištění vody rizikovými prvky As, Zn, Pb, Ni, Sr	[73]
vsádkové jednorázové a sekvenční	2, 4, 8 a 16% KOH, 10% HCl	demineralizace a desulfurizace	[74]
vsádkové jednorázové a sekvenční	5M HCl, 22M HF, 12M HCl, 3,6M HNO ₃ a 50% CH ₃ COOH	předúprava (demineralizace) lignitu před výrobou aktivního uhlí	[12]
vsádkové jednorázové	H ₂ O + ultrazvuk 2M HNO ₃ , 3% H ₂ O ₂ + ultrazvuk 2M HNO ₃ , 3% H ₂ O ₂ + máčení 2M HNO ₃ , 3% H ₂ O ₂ + míchání	desulfurizace	[75]
kolonové*	H ₂ O, H ₂ O+H ₂ SO ₄ pH 2 a 4, H ₂ O+HNO ₃ pH 2 a 4	loužení potenciálně rizikových prvků As, Cd, Co, Cr, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, Th a U	[76]
kolonové**	H ₂ O	uvolňování stopových a potenciálně nebezpečných prvků Mn, V, Cr, Zn, Sb, Cu, Co, Pb, Cd, Ni a As	[77]

* skleněná kolona o vnitřním průměru 10 mm a délce 70 cm, rychlost na odtoku 3 ml.hod.⁻¹

** skleněná kolona o vnitřním průměru 11 cm a délce 105 cm

3 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Cílem této disertační práce bylo prozkoumat vybrané fyzikálně-chemické aspekty aplikací jihomoravského lignitu v oblasti zemědělství a péče o životní prostředí. S tímto hlavním cílem souvisí několik dílčích témat. Prvním z nich je studium chování jihomoravského lignitu ve vodném prostředí z pohledu využití lignitu jako meliorantu a stimulantu růstu. Jak naznačuje poměrně podrobná literární rešerše věnovaná chování lignitu ve vodném prostředí, téma loužení lignitu jako možného meliorantu a stimulantu růstu nebylo doposud řešeno. Výsledky získané z pilotních experimentů vedených v tomto směru tak mohou poskytnout alespoň dílčí informace o případných přínosech či rizicích, které by souvisely s aplikací jihomoravského lignitu ve volné přírodě.

Dalším dílčím cílem této práce bylo ověření sorpčních schopností jihomoravského lignitu vůči polárním (kationaktivní textilní barviva) i nepolárním látkám (ropné produkty). V kontextu s touto problematikou byla opět provedena literární rešerše a na jejím základě byly v další části práce navrženy a provedeny experimenty.

Pro praktické využití lignitu v neenergetických aplikacích je žádoucí, aby byl lignit ve vhodné, nejlépe bezprašné, aplikační formě, kterou by mohly představovat například lignitové granule. Posledním dílčím cílem této disertační práce je proto návrh a optimalizace metod přípravy lignitových granulí a jejich následné testování na odolnost vůči vodě a ověření jejich sorpčních vlastností.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 JIHOMORAVSKÝ LIGNIT

V experimentální části této disertační práce byl používán jihomoravský lignit těžený v dole Mír Mikulčice na Hodonínsku. Lignit byl využíván přímo v jeho přírodním stavu drcený nebo mletý s minimálním množstvím úprav, které představovalo prakticky jen sušení.

Ve většině experimentů byl používán mletý lignit, jehož velikost částic byla menší než 2 mm a který byl přesušený v sušárně při 105 °C po dobu 24 hodin. Jeho konečná vlhkost činila 6–7 %. Drcený lignit reprezentovala nejjemnější dolem Mír dodávaná frakce, tj. menší než 30 mm. Tento vzorek byl v surovém stavu použit ke studiu jeho chemických vlastností prostřednictvím loužení dle norem pro melioranty a stimulanty růstu [78-81]. Vlhkost tohoto surového vzorku lignitu činila 41,2 %.

4.2 CHOVÁNÍ JIHOMORAVSKÉHO LIGNITU VE VODNÉM PROSTŘEDÍ

Pro studium chování jihomoravského lignitu ve vodném prostředí byla zvolena metoda vsádkového loužení. Metodika loužicích experimentů byla navržena podle norem pro půdní melioranty a stimulanty růstu [78-81]. Normy udávají objemový poměr vzorek : loužicí činidlo 1 : 5 (navážka vzorku odpovídající 60 ml na 300 ml loužicího činidla) a dobu loužení 1 hodina.

4.2.1 Loužicí činidla

Jako loužicí činidla byly v této disertační práci použity deionizovaná voda, vodné roztoky o pH~2, 4, 8, 9 a 10 (pH upravováno 0,1M HCl a 0,1M NaOH) a kyselé činidlo $\text{CaCl}_2/\text{DTPA}$ (CAT) o koncentraci $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ CaCl_2 a $0,002 \text{ mol.l}^{-1}$ DTPA.

4.2.2 Metodika loužicích experimentů

Předem navážený lignit byl ve zvolených nádobkách převrstven extrakčním činidlem, nádoby byly dobře uzavřeny a jejich obsah intenzivně protřepán v ruce, aby byl lignit co nejlépe smáčen. Takto připravené vzorky byly následně umístěny na laboratorní překlopnou třepačku Heidolph Reax 2 a třepány při rychlosti otáčení 20 ot.min.^{-1} po zvolenou dobu. Suspenze (resp. supernatanty – po odstředění při $4000 \text{ ot.min.}^{-1}$ za chlazení na teplotu 15°C po dobu 10 minut) byly charakterizovány měřením pH a specifické elektrické vodivosti a dále kvantitativní prvkovou analýzou. Loužicí experimenty byly prováděny ve 3 až 10 opakováních. Z naměřených dat byly počítány aritmetické průměry a jim odpovídající směrodatné odchylky, které byly použity k vynesení chybových úseček ve výsledných grafických závislostech diskutovaných v kap. 5.1.

4.3 SORPCE BARVIV NA JIHMORAVSKÉM LIGNITU

4.3.1 Přehled studovaných barviv

Přehled studovaných textilních barviv uvádí Tabulka 2. Přehled zahrnuje obchodní název jednotlivých barviv, jejich výrobce, zadané označení používané v této práci a charakteristické absorpční maximum daného barviva λ_{max} . Dále, pokud výrobce uvádí, je u některých barviv uveden název podle colour indexu (C. I. Generic name).

Tabulka 2 Přehled studovaných barviv

obchodní název	výrobce	označení	λ_{max} (nm)	C. I.
Methylenová modř	Lachema	MB	664	C.I. Basic Blue 9
Astrazon Blue 3GL	Bayer	AB	593	–
Bezacryl Blue FBS	Bezema	BB	598	–
Maxilon Red M-4GL	Ciba-Geigy	MR	505	C.I. Basic Red 109
Bezacryl Red GRL 180 %	Bezema	BR	529	C.I. Basic Red 46
Maxilon Yellow M-3RL	Ciba-Geigy	MY	422	C.I. Basic Yellow 91
Bezacryl Golden Yellow GL 200%	Bezema	BY	437	C.I. Basic Yellow 28

– výrobce neuvádí

4.3.2 Metodika sorpčních experimentů

Sorpční pokusy byly prováděny vsádkovým způsobem nejméně ve dvou opakováních. Některé dle postupu v kap. 4.3.2.1 v 50 ml polypropylenových centrifugačních zkumavkách s kónickým dnem a šroubovým uzávěrem, další pak

dle postupu popsaného v kap. 4.3.2.2 v 500 ml skleněných regeneračních lahvích s modrým uzávěrem.

Koncentrace barviva v roztoku byla sledována pomocí UV-VIS spektroskopie. Z naměřených absorpčních spekter byla odečítána hodnota absorbance odpovídající charakteristické vlnové délce daného barviva a z ní na základě předem stanovených kalibračních křivek závislosti absorbance roztoku barviva na jeho koncentraci byla určena koncentrace zbylého barviva v roztoku c_R a délka pak procentuální odstranění barviva z roztoku $R_{\%}$ a množství nasorbovaného barviva na 1 g lignitu q .

Výsledky sorpčních experimentů jsou uváděny jako aritmetické průměry získaných hodnot. Chybové úsečky v grafických závislostech jsou vyneseny jako stanovené směrodatné odchylky.

4.3.2.1 Experimenty prováděné v 50 ml zkumavkách

V 50 ml plastových zkumavkách byl předem navážený lignit převrstven roztokem barviva, každá zkumavka byla dobře uzavřena a její obsah nejdříve intenzivně protřepána v ruce, aby byl lignit co nejlépe smáčen. Poté byly zkumavky umístěny na překlopnou třepačku Heidolph Reax 2 a zvolenou dobu třepány při rychlosti otáčení 27 ot.min.⁻¹. Po uplynutí požadované doby byly zkumavky sundány ze třepačky a vloženy do odstředivky Rotina 46 R (Hettich Zentrifugen). Vzorky byly odstředěny při teplotě 23 °C, 4000 ot.min.⁻¹ po dobu 15 minut. Supernatant nad pevnou částí byl analyzován na UV-VIS spektrofotometru v PMMA kyvetách. V případě nutnosti byly vzorky před analýzou zředěny deionizovanou vodou.

4.3.2.2 Experimenty prováděné v 500 ml skleněné lahvi

Do skleněné láhve o objemu 500 ml byl nalit předem připravený roztok barviva, k němu byl přisypán lignit, láhev byla dobře uzavřena uzávěrem a její obsah nejdříve intenzivně protřepána v ruce (90 s), aby byl lignit co nejlépe smáčen. Poté byla láhev postavena na magnetickou míchačku Heidolph Hei-End s ohřevem a teplotním čidlem Pt1000 a její obsah míchán stanovenou dobu, nejčastěji 24 hodin. V průběhu míchání bylo z láhve v časech 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 75, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300, 330 a 360 minut odebráno po 1 ml vzorku, který byl ve vhodné odměrné baňce (100, 50 nebo 25 ml) zředěn deionizovanou vodou a v PMMA kyvetách poté ihned analyzován na UV-VIS spektrofotometru. Byla prováděna výpočetní korekce na základní čáru.

4.4 FORMOVÁNÍ JIHOMORAVSKÉHO LIGNITU

4.4.1 Ruční příprava lignitických granulí

Základem této metody bylo ruční míchání mletého lignitu s pojivem a případně vodou kovovou tyčkou v plastovém kelímku v několika gramovém množství. Umíchanou hmotou byla plněna forma, ze které byly vytlačení získány granule o průměru 6 mm a délce 10 mm. Vytlačené granule byly sušeny za laboratorních podmínek, případně v sušárně při 60 °C.

Jako pojiva byly při ruční přípravě použity čtyři škroby: Pšeničný škrob AI (škrob potravinářské jakosti, Škrobárny Pelhřimov, a.s.), Solvarin AP (termicky modifikovaný pšeničný škrob, Škrobárny Pelhřimov, a.s.), BR 100-S (žlutý dextrin na bázi bramborového škrobu, Lyckeby Amylex, a.s.), PS 200-S (žlutý dextrin na bázi pšeničného škrobu, Lyckeby Amylex, a.s.), dále melasa (Cukrovar Vrbátky a.s.), jílový proplástek (těžený rovněž v dolu Mír) a hydroxid vápenatý ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ Vápenka Čertovy schody, a.s.).

Podle charakteru použitého pojiva byly rozlišovány dva postupy přípravy: buď byl lignit smíchán s práškovým pojivem a k sypké směsi bylo následně přidáno vhodné množství vody nebo byl lignit míchán s kapalným pojivem přímo bez dalšího přídavku vody. V obou případech byly testovány tři základní poměry pojivo : hmotnost lignitu, a to 0,1:1; 0,5:1 a 1:1.

4.4.2 Strojní extruze mletého lignitu

Mletý lignit ($< 2 \text{ mm}$, přesušený při 105°C po dobu 24 hodin) byl v plastové odměrce v množství 220 g smíchán s 22 g škrobu Solvarin AP. K sypké směsi bylo přidáno 155 g vody a ručním mícháním kovovou tyčkou byla vypracována hmota, která byla následně přesypána do mlýnku (Řezačka masa HL - G 22 S W) a semleta. Vzniklé výtlačky byly sušeny volně v laboratorních podmínkách po dobu 2 dnů.

4.4.3 Test voděodolnosti

Vybrané lignitické granule byly po jednom kuse umístěny na dno průhledného plastového kelímku, zality 100 ml deionizované vody a vizuálně sledovány až do jejich rozpadu.

4.5 STUDIUM SORPČNÍCH SCHOPNOSTÍ LIGNITICKÝCH GRANULÍ

4.5.1 Sorpce barviv a měďnatých iontů

Tyto testy byly provedeny dle metodiky uvedené v kap. 4.3.2.1 v 50 ml polypropylenových centrifugačních zkumavkách s kónickým dnem a šroubovým uzávěrem. Místo lignitu byly jako sorbent použity vybrané vzorky připravených granulí. Jako adsorbát byly zvoleny barviva Methylenová modř a Maxilon Red M-4G a dále roztoky CuCl_2 , CuSO_4 a $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

4.5.2 Sorpce ropných látek

Na lignitických granulích byl sorbován benzín Natural 95, motorová nafta Diesel, motorový olej Esso Uniflo 15w40 a převodový olej OMV Gear Oil SLY 75w-90. Na Petriho misku bylo nanášeno zvolené množství dané ropné látky, do ní byly vloženy předem zvážené granule, miska byla uzavřena a granule v ní ponechány definovanou dobu. Po uplynutí této doby byly granule z misky vyjmuty, lehce osušeny filtračním papírem a zváženy na analytických vahách. Z rozdílu hmotností granulí před a po sorpci bylo stanoveno množství ropné látky nasorbované na 1 g granulí za danou dobu sorpce.

5 DISKUZE NEJDŮLEŽITĚJŠÍCH VÝSLEDKŮ

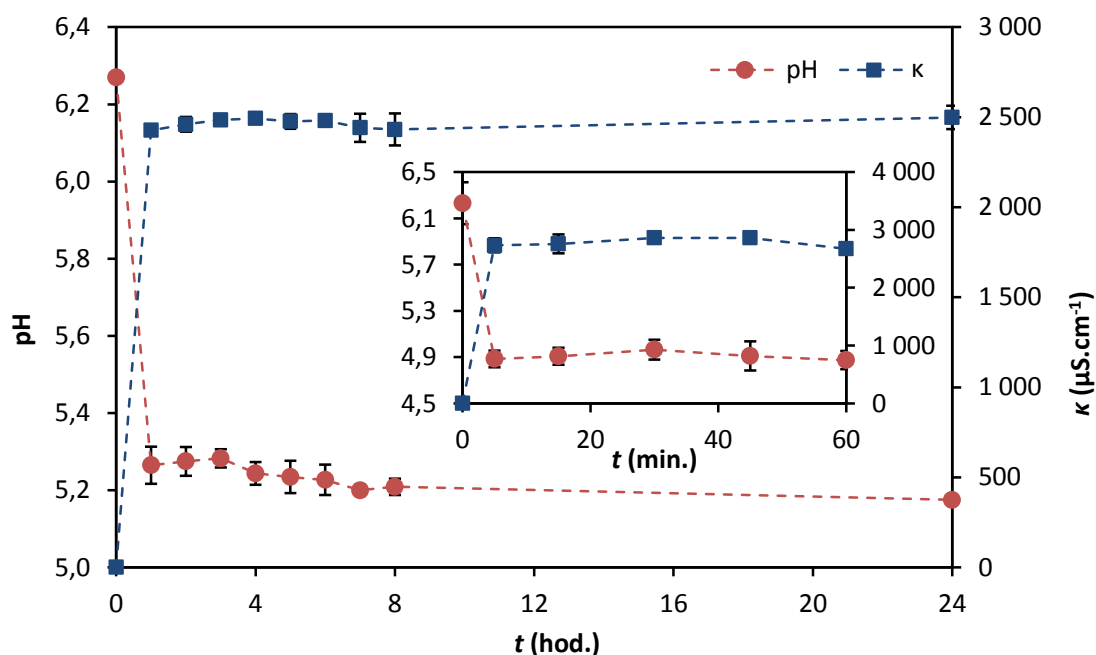
5.1 CHOVÁNÍ JIHOMORAVSKÉHO LIGNITU VE VODNÉM PROSTŘEDÍ

Prostřednictvím podrobné fyzikálně-chemické analýzy lignitových výluhů v deionizované vodě, vodných roztocích o pH 2, 4, 8, 9 a 10 (HCl, NaOH) a kyselém extrakčním činidle $\text{CaCl}_2/\text{DTPA}$ (CAT) bylo prostudováno chování lignitu ve vodném prostředí z hlediska lignitu jako možného meliorantu a stimulantu růstu. Výluhy (resp. suspenze) byly charakterizovány měřením pH a specifické elektrické vodivosti a dále kvantitativní prvkovou analýzou, která byla soustředěna na stanovení extrahovatelných živin a případných uvolňujících se rizikových prvků. Metodika těchto experimentů je uvedena v kap. 4.2.

V deionizované vodě a vodných roztocích o různém pH ($\text{pH} \sim 2\text{--}10$) bylo provedeno jednorázové loužení, kdy bylo měřeno pH a specifická elektrická vodivost v průběhu 24 hodin (po 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 a po 24 hodinách třepání). V deionizované vodě bylo toto loužení zopakováno a pH a specifická elektrická vodivost sledovány v průběhu první hodiny loužení (5, 15, 30, 45 a 60 minut). Množství louženého lignitu v těchto experimentech bylo 150 g.l^{-1} .

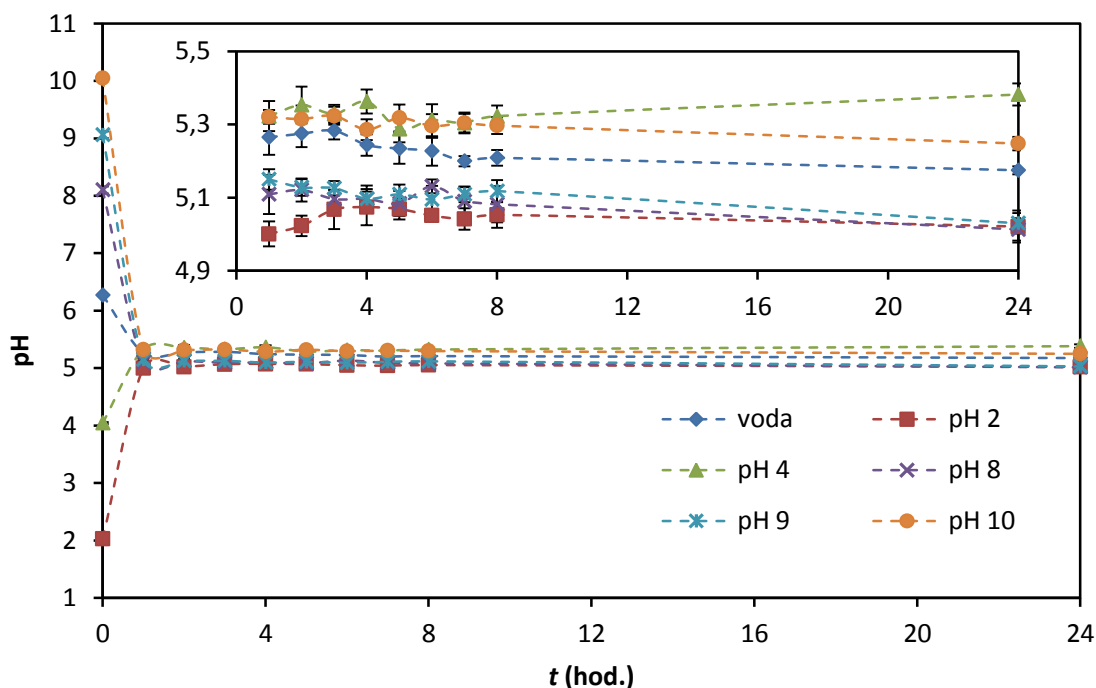
Výsledky těchto experimentů ukázaly, že v suspenzi lignit-loužicí činidlo hned v prvních pěti minutách loužicího procesu dochází ke změně pH a specifické elektrické vodivosti a dosažené hodnoty se v dalším čase už nijak výrazně nemění. Bylo pozorováno, že změna pH i specifické elektrické vodivosti nastává jednorázově skokově, a nikoliv pozvolně a postupně (viz Obr. 1).

Rychlá změna pH v suspenzi lignit-deionizovaná voda naznačuje rychlou disociaci kyselých skupin lignitu, které jsou pravděpodobně obsaženy v lignitických huminových kyselinách. Stejně tak rychlý nárůst hodnoty specifické elektrické vodivosti je způsoben uvolňujícími se ionty. Vzhledem k předpokladu rychlé disociace kyselých skupin je zřejmé, že k vysoké hodnotě vodivosti velkou měrou přispívají i uvolňující se vodíkové H^+ ionty.



Obr. 1 Změna pH a specifické elektrické vodivosti s časem v suspenzi lignit-deionizovaná voda v průběhu 24 hodin loužení, množství lignitu 150 g.l^{-1} v suspenzi, čárkovaná čára představuje vodítko pro lepší orientaci

Výsledky loužení ve vodných roztocích o různém počátečním pH ukázaly, že lignit vykazuje pufrací schopnost, a to jak vůči kyselému, tak vůči zásaditému prostředí a dokáže tak stabilizovat pH na hodnotě, kterou lze běžně stanovit v čisté vodě (viz Obr. 2).



Obr. 2 Srovnání změn pH v suspenzích lignit-deionizovaná voda a lignit-vodný roztok o pH~2, 4, 8, 9 a 10 v průběhu 24 hodin loužení, množství lignitu 150 g.l^{-1} , čárkovaná čára představuje vodítko pro lepší orientaci

Loužicí experiment, který by částečně mohl simulovat chování lignitu aplikovaného ve volné přírodě, kdy by jeho aplikovaná dávka byla cyklicky vystavována srážkám, byl proveden v podobě sekvenčního (opakovaného) loužení. Různá množství lignitu (50, 150, 300, 400, 500 a 600 g.l⁻¹) byla sekvenčně loužena v hodinových intervalech ve vždy stejném množství deionizované vody.

Po prvním loužicím cyklu byl ve výluhu tradičně zjištěn pokles hodnoty pH a značný nárůst hodnoty specifické elektrické vodivosti. S přibývajícímí loužicímí cykly však docházelo k mírnému zvyšování hodnoty pH a k poměrně výraznému snižování hodnoty specifické elektrické vodivosti oproti hodnotám naměřeným ve výluhu po prvním cyklu.

Hodnoty specifické elektrické vodivosti naměřené v jednotlivých výluzích tak ukázaly, že s opakovaným loužením dochází k poměrně rychlému snižování množství iontů, které přechází z lignitu do vody, a tím mohou být z lignitu velmi brzy prakticky kompletně vymyty. Počet cyklů, ve kterých ke kompletnímu vymytí iontů dojde, závisí dle očekávání na velikosti dávky, ve které je lignit aplikován. Z naměřených hodnot pH, je zřejmé, že i případná nadbytečná dávka lignitu při jeho aplikaci v přírodních podmínkách s vysokou vlhkostí nepovede ke zvýšení zátěže v podobě nežádoucího překyselení okolního prostředí.

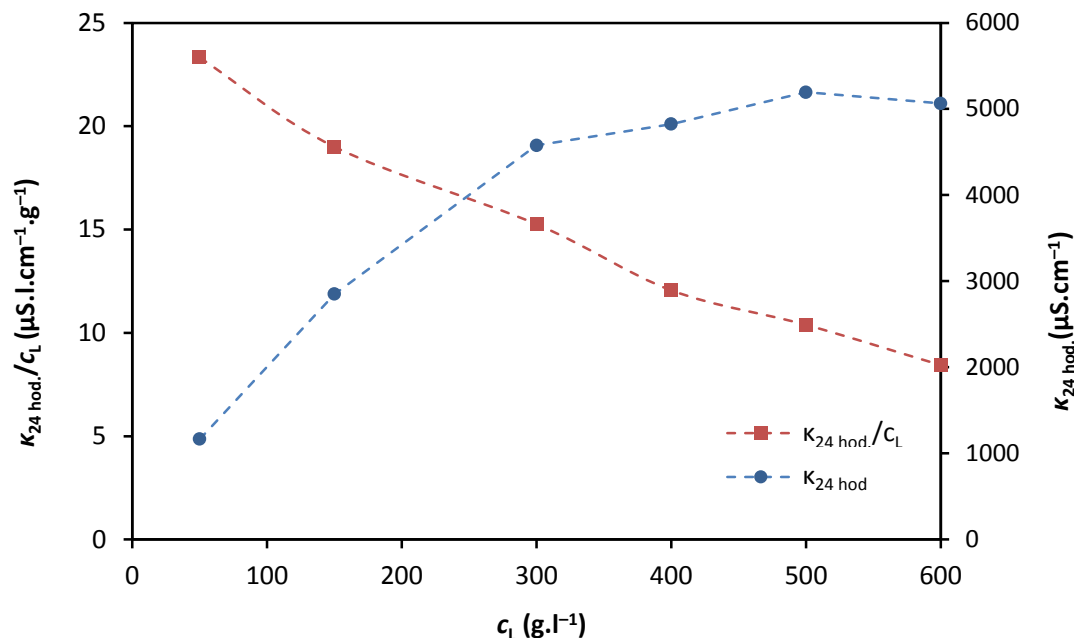
Výsledky dále naznačily, že z hlediska efektivního loužení iontů z lignitu je v případě jednorázového loužení nutno zvolit vhodný poměr lignit : voda, protože při vyšší dávce lignitu nedochází k efektivnímu vyloužení všech extrahovatelných iontů. Toto chování naznačuje Obr. 3, kde jsou porovnány závislost hodnot specifické elektrické vodivosti naměřených ve výluzích pro jednotlivé studované poměry lignit : deionizovaná voda po 24 hodinách loužicího procesu a závislost těchto hodnot vztažených na jeden gram lignitu na poměru lignit : deionizovaná voda.

V případě aplikace nadměrné dávky lignitu v prostředí, kde bude loužení probíhat v cyklech (opakovaně), bude docházet k efektivnímu uvolňování iontů z lignitu až s přibývajícím loužicím cyklem, což naznačuje Obr. 4.

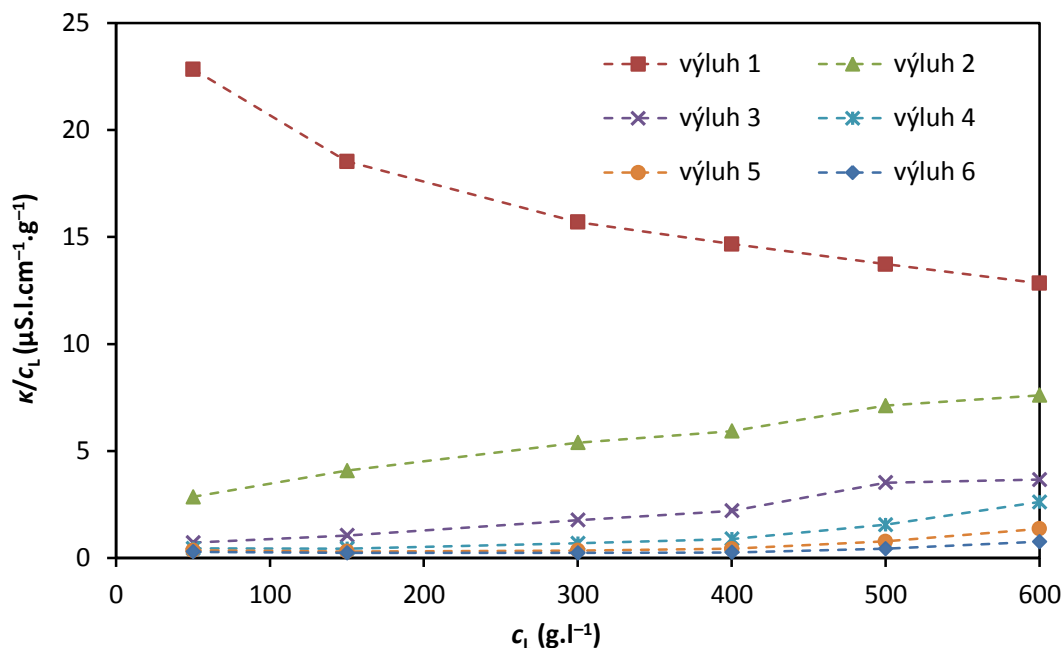
Kvantitativní analýza vybraných výluhů poskytla informace o extrakci živin a rizikových prvků ve vodném prostředí. S klesajícím pH extrakčního roztoku byl zaznamenán nárůst množství loužených prvků.

Za účelem prostudování surového jihomoravského lignitu jako možného meliorantu a stimulantu růstu, bylo provedeno loužení vzorku surového drceného lignitu v deionizované vodě a extrakční směsi CaCl₂/DTPA (CAT) přesně dle normem pro melioranty a stimulanty růstu. Stanovená vlhkost tohoto vzorku lignitu činila 41,2 %. Ve vodném výluhu byla stanovena hodnota pH 5,33 a hodnota specifické elektrické vodivosti 861 μS.cm⁻¹. Hodnoty stanovené pro jihomoravský lignit byly srovnatelné s příklady uváděnými v normách. Dále byly stanoveny loužitelné živiny a prvky ve vodném výluhu a ve výluhu v činidle CaCl₂/DTPA. Výsledky ukázaly, že lignit obsahuje velmi málo dusíku, fosforu i draslíku, které jsou velmi důležité z pohledu výživy rostlin. Dále bylo zjištěno, že i obsah těžkých

kovů je nízký a často na hranici detekce analytické metody (ICP-MS). Z porovnání stanovených hodnot těžkých kovů s hodnotami, které uvádí normy pro různé příklady materiálů, vyplynulo, že obsah těžkých kovů v jihomoravském lignitu je obecně nižší nebo výrazně nižší než v materiálech, které norma uvádí jako příklady.



Obr. 3 Závislost hodnot specifické elektrické vodivosti naměřených ve výluzích pro jednotlivé studované poměry lignit : deionizovaná voda po 24 hodinách loužení a její hodnoty vztahované na 1 g lignitu na poměru lignit : deionizovaná voda, čárkovaná čára představuje vodítko pro lepší orientaci

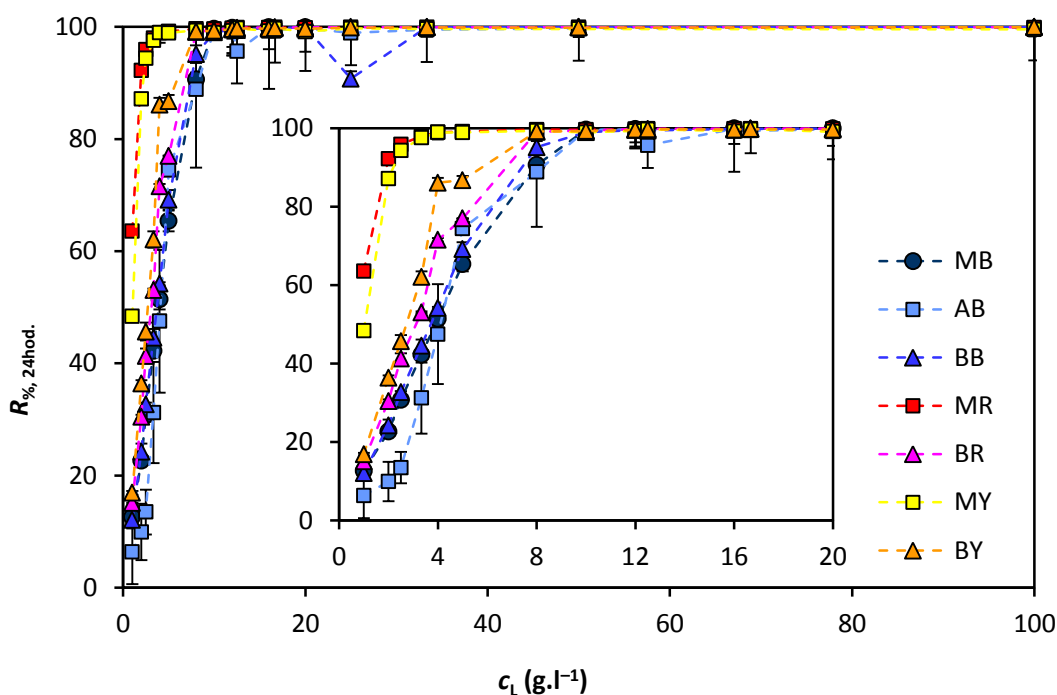


Obr. 4 Závislost hodnot specifické elektrické vodivosti naměřených v sekvenčních výluzích pro jednotlivé studované poměry lignit : deionizovaná voda vztahovaných na 1 g lignitu na poměru lignit : deionizovaná voda, čárkovaná čára představuje vodítko pro lepší orientaci

5.2 SORPČNÍ SCHOPNOSTI JIHMORAVSKÉHO LIGNITU

Sorpční schopnosti jihomoravského lignitu byly prostudovány prostřednictvím sorpce vybraných textilních kationaktivních barviv (viz Tabulka 2). Byl sledován vliv několika parametrů (množství lignitu, počáteční koncentrace barviva v roztoku, doba sorpce, rychlost míchání a teplota) na účinnost a rychlost sorpce. Sorpce byla prováděna z vodného roztoku daného barviva bez úpravy pH na mletém přesušeném lignitu s velikostí částic menší než 2 mm. Pozornost byla věnována procentuálnímu odstranění barviva z roztoku a množství nasorbovaného barviva na 1 g lignitu v závislosti na daných experimentálních podmínkách.

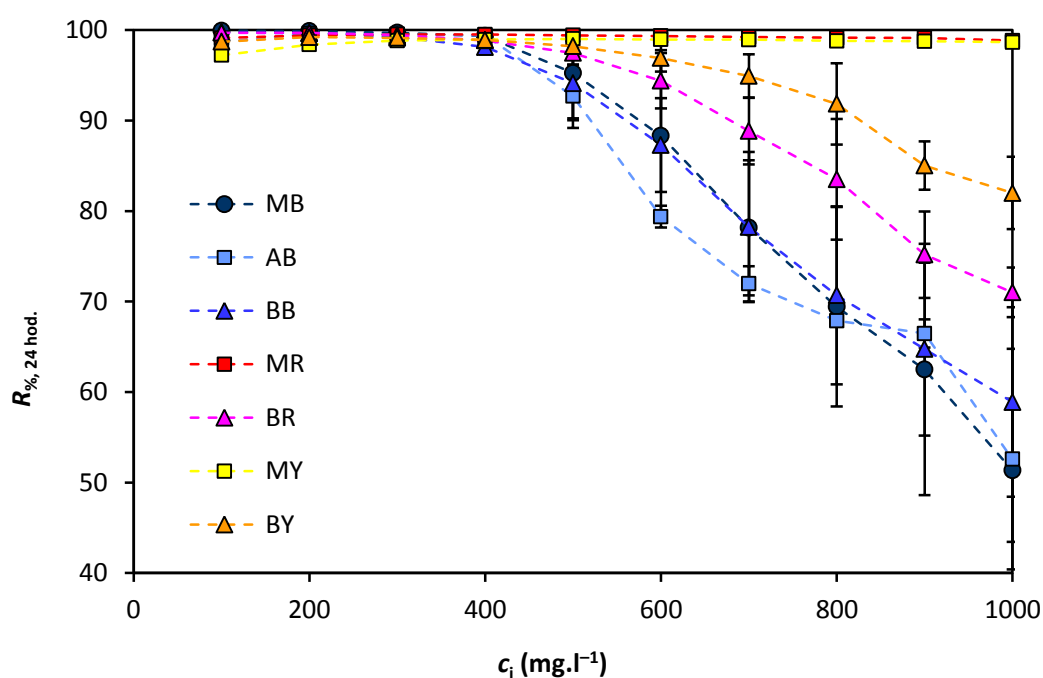
Vliv množství lignitu na účinnost a efektivitu sorpce kationaktivních barviv byl sledován pro množství lignitu v rozmezí 1–100 g.l⁻¹ a dobu sorpce 24 hodin. Z tohoto studia vyplynulo, že se zvyšujícím se množstvím lignitu obecně dochází k nárůstu procentuálního odstranění barviva, a to až po úplné odstranění, kterého lze u všech studovaných barviv docílit použitím alespoň 10 g.l⁻¹ mletého jihomoravského lignitu. V případě barviv MR a MY je možné odstranit 99 % barviva již s množstvím lignitu 4 g.l⁻¹.



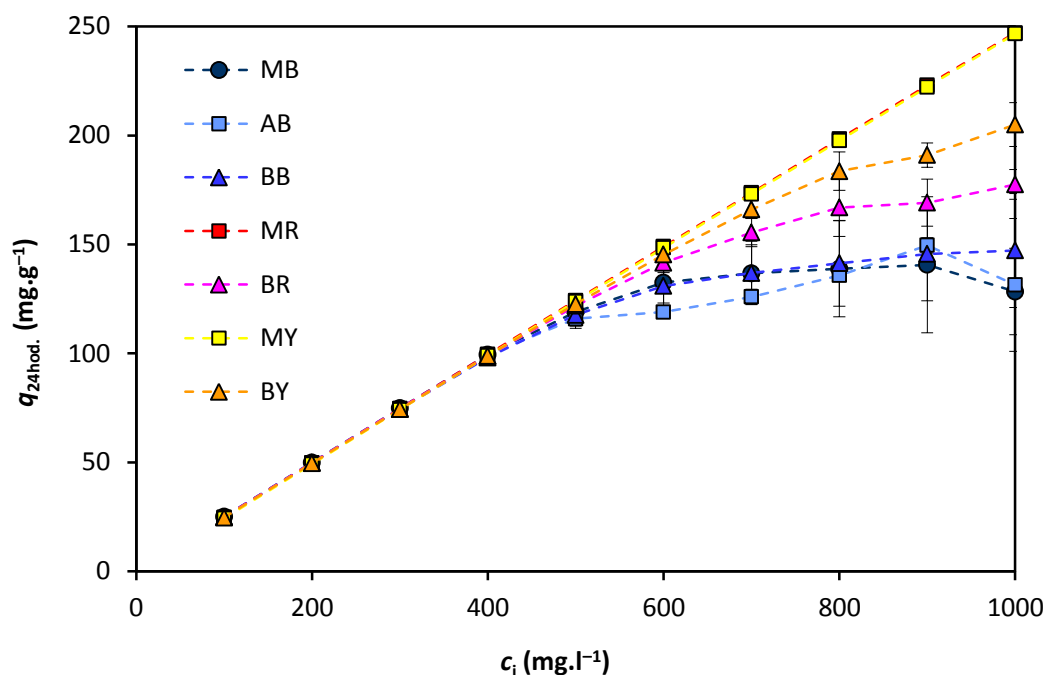
Obr. 5 Vliv koncentrace lignitu na procentuální odstranění barviva, počáteční koncentrace barviva v roztoku 1000 mg.l⁻¹, doba sorpce 24 hodin, čárkovaná čára představuje vodítko pro lepší orientaci

Při zkoumání vlivu počáteční koncentrace barviva v roztoku na účinnost a efektivitu sorpce studovaných textilních barviv bylo zjištěno, že v případě barviv MR a MY dokáže lignit v množství 4 g.l⁻¹ během 24 hodin zcela odstranit prakticky veškeré barvivo z roztoku v celém rozsahu studovaných počátečních koncentrací barviva v roztoku 100–1000 mg.l⁻¹. Se zvyšující se počáteční koncentrací barviva

v roztoku se tedy zvyšuje hodnota množství nasorbovaného barviva na 1 g lignitu, zatímco hodnota procentuálního odstranění barviva z roztoku zůstává neměnná (viz Obr. 6 a Obr. 7). V případě dalších pěti studovaných barviv (MB, AB, BB, BR a BY) dokázal lignit ve stejném množství a čase prakticky odbarvit pouze roztoky o počátečních koncentracích 100–400 mg.l⁻¹ (odstraněno více jak 98 % barviva). S nárůstem počáteční koncentrace barviva v roztoku docházelo u těchto pěti barviv ke zvyšování množství nasorbovaného barviva na 1 g lignitu, zatímco procentuální odstranění barviva z roztoku klesalo (viz Obr. 6 a Obr. 7). Nárůst množství nasorbovaného barviva na 1 g lignitu pozorovaný v případě barviv MB, AB, BB, BR a BY byl v porovnání s barvivy MR a MY pozvolnější a úměrný snižování procentuálního odstranění barviva z roztoku.



Obr. 6 Vliv počáteční koncentrace barviva v roztoku na procentuální odstranění barviva z roztoku, koncentrace lignitu 4 g.l⁻¹, doba sorpce 24 hodin, čárkovaná čára představuje vodítko pro lepší orientaci



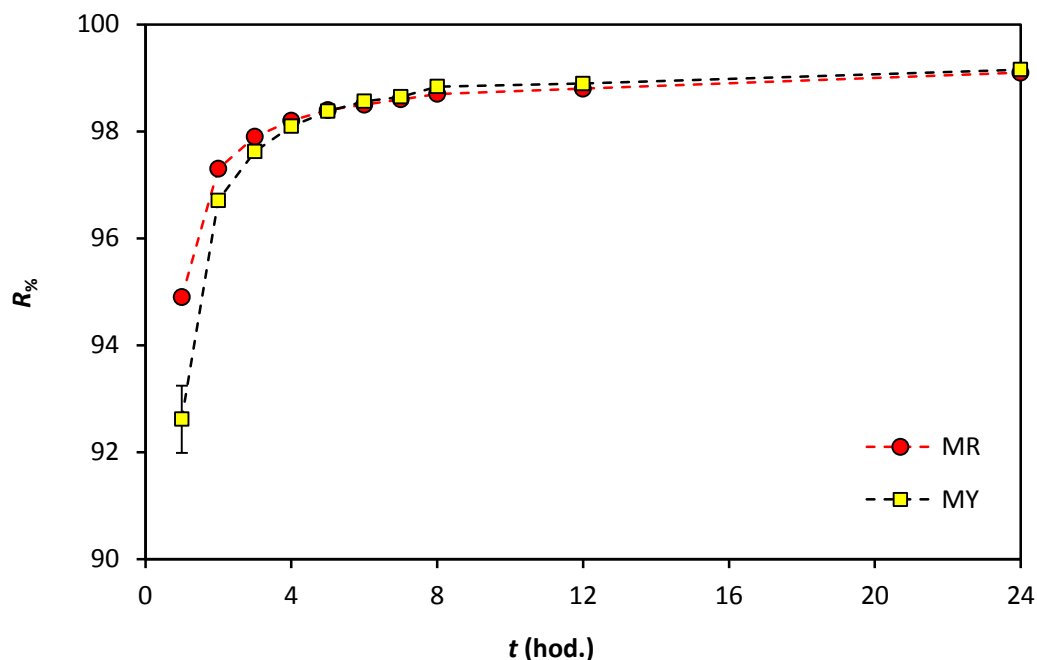
Obr. 7 Vliv počáteční koncentrace barviva v roztoku na hodnotu množství nasorbovaného barviva na 1 g lignitu, koncentrace lignitu 4 g.l⁻¹, doba sorpce 24 hodin, čárkovaná čára představuje vodítko pro lepší orientaci

Množství nasorbovaného barviva na 1 g lignitu bylo sledováno za účelem zhodnocení sorpční kapacity lignitu vůči studovaným barvivům. Stanovení přesné sorpční kapacity se ukázalo jako problematické, protože při sorpcích velmi často docházelo ke kompletnímu odstranění barviva z roztoku a nedocházelo tak k ustavení rovnováhy. Přesto bylo možné z obdržných výsledků odhadnout alespoň maxima množství nasorbovaného barviva na 1 g lignitu, kterého bylo pro jednotlivá barviva dosaženo při studovaných experimentálních podmínkách. Za tímto účelem byly porovnány výsledky měření, kdy byl roztok barviva o počáteční koncentraci 1000 mg.l⁻¹ sorbován na množství lignitu 1, 2 a 4 g.l⁻¹ a sorpce byla sledována 168 hodin. Z porovnání dosažených hodnot vyplynulo, že jihomoravský lignit je schopen sorbovat bazická textilní barviva, v případě barviv MR a MY dokonce s pozoruhodnou účinností. Dále se projevilo, že jeho účinnost vůči studovaným barvivům se liší a obecně klesá v řadě MR>MY>>BY>BR~MB~BB>AB. Maxima hodnot množství nasorbovaného barviva na 1 g lignitu stanovená za těchto podmínek spolu s procentuálním odstraněním barviva z roztoku a dávkou lignitu, při jejíž aplikaci bylo maxima dosaženo, shrnuje Tabulka 3.

Tabulka 3 *Maxima množství barviva nasorbovaného na 1 g lignitu spolu s odpovídající hodnotou procentuálního odstranění barviva stanovená po 168 hodinách sorpce z roztoků barviv o počáteční koncentraci 1000 mg.l⁻¹ na dávce lignitu 4, 2 nebo 1 g.l⁻¹*

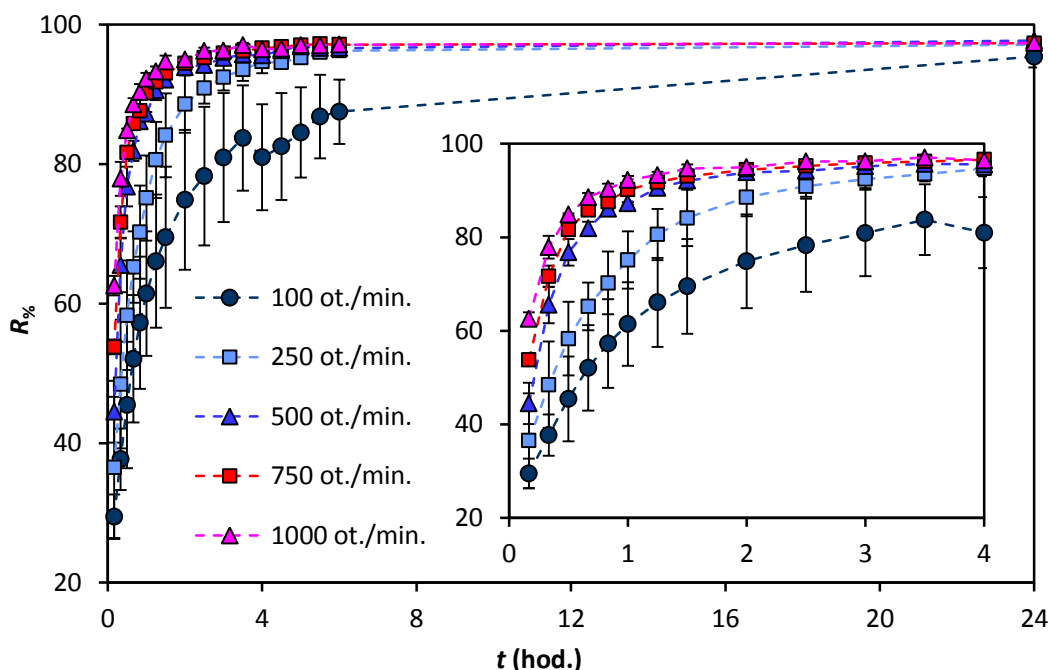
barvivo	$q_{168\text{hod.}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$R\%$	$c_L \text{ (g.l}^{-1}\text{)}$
MB	227	91 %	4
AB	197	79 %	4
BB	218	44 %	2
MR	726	73 %	1
BR	237	95 %	4
MY	698	70 %	1
BY	294	59 %	2

Výsledky předešlých sorpčních testů ukázaly, že lignit v množství 4 g.l⁻¹ dokáže během 24 hodin úspěšně odbarvit roztoky barviv MR i MY o počáteční koncentraci 1000 mg.l⁻¹ (odstraněno více jak 99 % barviva). Na Obr. 8 je uvedena časová závislost tohoto děje pro obě jmenovaná barviva. Z obrázku je patrné, že sorpce obou těchto barviv se odehrává zpočátku velmi rychle, lignit byl již v první hodině schopen odstranit více jak 90 % obou barviv, a poté se proces zpomalí a koncentrace barviv v roztocích dál klesá už jen pozvolna.



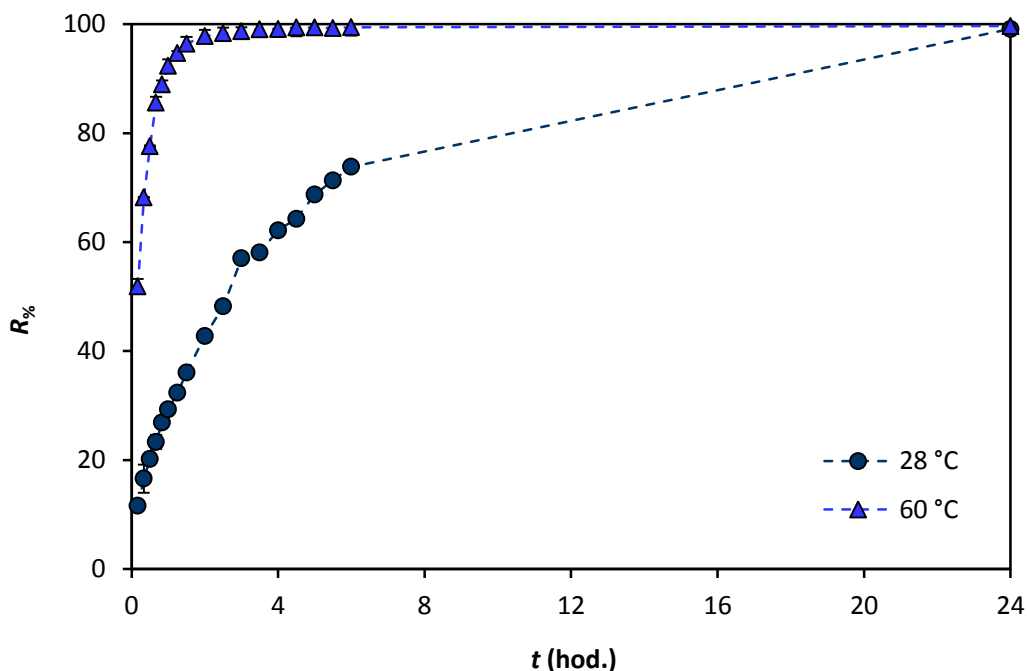
Obr. 8 Rychlost sorpce barviv MR a MY, počáteční koncentrace barviva 1000 mg.l⁻¹, koncentrace lignitu 4 g.l⁻¹, doba sorpce 24 hodin, čárkovaná čára představuje vodítka pro lepší orientaci

Časový průběh sorpce barviva MR z vodného roztoku byl prostudován i ve větším objemu roztoku barviva dle postupu popsané v kap. 4.3.2.2. Množství lignitu bylo opět 4 g.l^{-1} , počáteční koncentrace roztoku barviva 1000 mg.l^{-1} a byl sledován vliv rychlosti míchání na průběh sorpce v čase 0–24 hodin. Rychlost míchání byla měněna v rozsahu $100\text{--}1000 \text{ ot.min.}^{-1}$. Shrnutí všech obdržných časových závislostí tohoto experimentu je zobrazeno na Obr. 9. Z obrázku je zřejmé, že rychlost míchání poměrně výrazně ovlivňuje rychlost odstraňování barviva MR z jeho roztoku pomocí jihomoravského lignitu, a to především v počáteční fázi sorpčního procesu.



Obr. 9 Vliv rychlosti míchání na časový průběh sorpce barviva MR z roztoku o počáteční koncentraci 1000 mg.l^{-1} , koncentrace lignitu 4 g.l^{-1} , doba sorpce 24 hodin, čárkovaná čára představuje vodítko pro lepší orientaci

Stejným způsobem byl prostudován i vliv teploty na rychlost sorpce barviv MR a MB. Roztoky barviv měly počáteční koncentraci vždy 1000 mg.l^{-1} a sorpce byla prováděna za míchání při konstantní rychlosti 500 ot.min.^{-1} . V případě MR byly provedeny sorpce při teplotách v rozsahu $28\text{--}80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ pro koncentrace lignitu 4 a 2 g.l^{-1} . U MB byla zvolena dávka lignitu 8 g.l^{-1} a měření provedeno jen pro dvě vybrané teploty ($28 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Výsledky tohoto testu potvrdily předpoklad, že také teplota představuje jeden z klíčových faktorů ovlivňujících rychlost odbarvování roztoku barviva, a to znovu především v počáteční fázi sorpčního procesu. V případě obou studovaných barviv obecně docházelo s rostoucí teplotou k významnému zvýšení hodnoty procentuálního odstranění barviva, a to opět především v počáteční fázi sorpčního procesu. Vliv teploty na časový průběh sorpce barviva MB na jihomoravském lignitu za uvedených podmínek ilustruje Obr. 10.



Obr. 10 Vliv teploty na časový průběh sorpce barviva MB z roztoku o počáteční koncentraci 1000 mg.l^{-1} , koncentrace lignitu 8 g.l^{-1} , rychlost míchání 500 ot.min.^{-1} , doba sorpce 24 hodin, čárkovaná čára představuje vodítko pro lepší orientaci

5.3 FORMOVÁNÍ JIHOMORAVSKÉHO LIGNITU

V poslední části disertační práce byly navrženy a optimalizovány jednoduché metody laboratorní přípravy lignitových granulí za účelem zlepšení užitných vlastností aplikační formy lignitu (zlepšení manipulace, umožnění řízeného uvolňování lignitu ve vodném prostředí apod.).

S využitím čtyř škrobů, hydroxidu vápenatého (Ca(OH)_2), jílového propláستku a melasy byla dle metodiky popsané v kap. 4.4.1 nejdříve připravena základní sada vzorků, kdy byl lignit s pojivem míchán ve třech základních hmotnostních poměrech 1 : 0,1; 1 : 0,5 a 1 : 1 (lignit : pojivo). Výstupem z této části práce byl souhrn vizuálního hodnocení připravovaných směsí lignitu a pojiva z hlediska získání optimální konzistence jak pro ruční, tak i strojní zpracovávání.

Hlavním hodnotícím parametrem ručně vyrobených a usušených vzorků granulí byla jejich stabilita ve vodném prostředí. Na základě testu voděodolnosti (viz 4.4.3) bylo zjištěno, že v závislosti na použitém pojivu, případně množství vybraného pojiva či teplotě sušení, lze připravit vzorky granulí, jejichž stabilita ve vodném prostředí se pohybuje od několika minut do více jak devíti měsíců (viz Tabulka 4 a Tabulka 5).

Tabulka 4 Složení vzorků granulí připravených ručním mícháním lignitu s práškovými pojivy, jejich vlastnosti a odolnost vůči vodě

pojivo	vz.	složení (hmot. %)			vlastnosti, odolnost vůči vodě
		lignit	pojivo	voda	
–	L0,7	59	–	41	Matný povrch, ve vodě rozpad do 1 hodiny.
Solvarin AP	71	32	3	65	Lesklý povrch, vzorky 71-72 ve vodě stabilní > 3 měsíce; v krajním případě dochází k rozlomení na části, které jsou však pevné. Vzorek 77 stabilní > 9 měsíců.
	72	48	5	48	
	73	56	6	39	
	77	55	6	39	Vzorky 78 a 79 ve vodě výrazně botnají a jejich stabilita je o něco nižší ~ 2 měsíce.
	78	45	23	32	
	79	32	32	35	Vliv teploty sušení nepatrný.
Pšeničný škrob IA	74	47	5	49	Vzorky 80,81 a 82 úplný rozpad do 5 minut (vznik „kypré hromádky“.
	80	54	5	40	
	81	39	20	41	Vzorek 74 ve vodě stabilní > 3 měsíce. Pozorován pozitivní vliv vyšší teploty sušení na stabilitu tohoto vzorku ve vodě.
	82	29	29	42	
PS 200-S	76	48	5	48	Matný povrch, vzorky 84 a 85 stabilní < 10 dnů (u 85 první narušení struktury již během první hodiny), vzorky s nejnižším množstvím pojiva 76 a 83 částečně rozpadlé po 3 měsících, opět pozorován příznivý vliv teploty sušení na stabilitu granulí ve vodě.
	83	54	5	41	
	84	41	20	39	
	85	39	39	22	Při rozpadu se granule sypou jakoby „agregátově“.
BR 100-S	75	48	5	48	Vzorky 87 a 88 stabilní < 10 dnů. V případě vzorku 75 patrné kusy po 3 měsících. Vliv vyšší teploty sušení se jeví spíše negativní.
	86	56	6	39	
	87	45	24	31	Tyto granule po zalití barví vodu. Mají charakteristický začátek rozpadu – z granule u hladiny se sypou částice
	88	37	37	26	
hydroxid vápenatý	97	49	5	47	Stabilita ve vodě značně ovlivněna množstvím $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Vzorek 97 s nejmenším obsahem pojiva se rozpadá do 5 minut. Vzorky 98, 99 a 103 stabilní a pevné > 9 měsíců.
	98	38	19	43	
	99	30	30	40	Vzorky po delší době barví vodu, pravděpodobně dochází k uvolňování huminových látek v zásaditém prostředí. Na povrchu granulí se ve vodě tvoří žlutavé zabarvení.
	103	44	13	42	
jílový proplástek	JP0,5	–	66	34	Pevné granule, které se ve vodě ihned rozpadají.
jílový proplástek	110	54	5	40	Ve vodě nestabilní, k úplnému rozpadu dochází obecně do 5 minut. S vyšším množstvím pojiva rychleji.
	111	41	20	39	
	112	31	31	38	

Tabulka 5 *Složení vzorků granulí připravených ručním mícháním lignitu s kapalnými pojivy jejich vlastnosti a odolnost vůči vodě*

pojivo	vz.	složení (hmot. %)		vlastnosti, odolnost ve vodě
		lignit	pojivo	
Solvarin AP*	89	50	50	Při srovnání se vzorkem s práškovým škrobem žádný rozdíl. Ve vodě stabilní > 3 měsíce.
	92	50	50	
Pšeničný škrob AI*	96	50	50	Granule podobné těm, co jsou pojené Solvarinem AP. Ve vodě stabilní > 3 měsíce.
PS 200-S*	90	50	50	Stabilita ve vodě vzrostla, vzorek 90 stabilní > 3 měsíce, vzorek 93 má po 3 měsících lehce rozrušenou strukturu.
	93	58	42	
BR 100-S*	91	50	50	Stále barví vodu, vzorek 91 horší stálost ve vodě (< 3 měsíce) než 94 a 95, u nich ještě po 3 měsících patrné pevné kousky.
	94	56	44	
	95	57	43	
melasa	100	67	33	Granule jsou velmi tvrdé, ale ve vodě se rozpadnou do 1 hodiny a nejrychleji ta, která obsahuje nejvíce melasy. Jejich rozpad připomíná ohňostroj.
	101	50	50	
	102	57	43	

*10% vodný roztok

Na základě získaných poznatků z výsledků přípravy a charakterizace lignitových granulí z hlediska voděodolnosti byl jako nejzajímavější pojivo vyhodnocen škrob Solvarin AP. Tento škrob byl zvolen jako výchozí pojivo pro další experiment, a to přípravu lignitových granulí s regulovanou odolností vůči vodě. Jako dlouhodobě voděodolný standard byl zvolen vzorek lignitových granulí s obsahem Solvarinu AP v hmotnostním poměru ku lignitu 0,1 : 1 (vzorek 77) a jeho složení bylo následně modifikováno. Prvním způsobem modifikace bylo snížení obsahu pojiva Solvarin AP oproti původnímu. Dalším způsobem bylo přidání modifikátoru v podobě jílového proplásku nebo melasy v několika množstvích do původního složení vzorku (viz Tabulka 6). Modifikované vzorky byly opět podrobeny testu voděodolnosti a bylo zjištěno, že pouze ve dvou případech došlo vlivem modifikace ke snížení stability lignitových granulí pojených primárně Solvarinem AP. Většina modifikovaných vzorků si zachovala ve vodě svůj původní tvar po dobu nejméně devíti měsíců. Vzorek lignitových granulí, který byl vybrán pro modifikaci, byl nakonec úspěšně připraven i strojní extruzí (viz kap. 4.4.2).

Tabulka 6 Složení vzorků granulí s regulovanou odolností vůči vodě připravených ručním mícháním, jejich vlastnosti a odolnost vůči vodě

modifikátor	vz.	složení (hmot. %)				odolnost ve vodě
		lignit	Solvarin AP	modifikátor	voda	
Solvarin AP	104	58	3	–	39	Oba vzorky stabilní > 9 měsíců.
	105	58	1	–	41	
melasa	106	55	6	6	33	> 9 měsíců
	107	55	6	15	24	< 9 měsíců
	108	52	5	24	19	> 9 měsíců (struktura mírně porušená)
	109	45	5	50	–	Rozpad během 1 hodiny.
						Vzorky barví vodu, pravděpodobně uvolňování melasy.
jílový proplástek	113	51	5	6	39	> 9 měsíců (rozdělená na poloviny)
	114	45	5	12	38	> 9 měsíců
	115	40	4	18	37	> 9 měsíců
	116	29	3	32	36	> 9 měsíců (lehce rozpraskaná)
	117	27	3	34	36	> 9 měsíců (rozpraskaná na třetiny)

Sorpční vlastnosti vybraných vzorků vyrobených lignitových granulí byly otestovány jednoduchými vsádkovými sorpčními testy s využitím barviv Maxilon Red M-4GL a Methylenové modři, ropných látek a měďnatých kationtů (viz kap. 4.5). Výsledky těchto sorpčních testů ukázaly, že i ve formě lignitových granulí je lignit schopen odstraňovat jak barviva a měďnaté kationty z vodných roztoků, tak i ropné látky z pevného povrchu. V případě sorpce barviv bylo zjištěno, že sorpční schopnosti lignitových granulí odstraňovat barviva z roztoku jsou velmi úzce spjaty s jejich voděodolností. Vzorky lignitových granulí s vysokou odolností vůči vodnému prostředí se projevují výrazně pomalejší sorpcí v porovnání se vzorky granulí, které se rozpadají brzy. V případě měďnatých kationtů se tento vliv neprojevil. Účinnost sorpce byla ovlivněna spíše přítomností různých aniontů. Za zvolených experimentálních podmínek účinnost sorpce měďnatých kationtů z vodného roztoku na lignitových granulích v přítomnosti různých aniontů klesala v řadě $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}_2^-$. Lignitové granule se dále ukázaly jako schopné sorbenty pro odstraňování ropných látek z pevného povrchu. V sorpčních testech s těmito látkami se jako nejméně vhodný vzorek ukázaly granule pojené škrobem Solvarin AP, kdy byla v porovnání se vzorkem granulí připravených pouze mícháním lignitu s vodou sledována přibližně čtyřikrát menší sorpční účinnost.

6 ZÁVĚR

Lignit je svým složením unikátní, v celosvětovém měřítku hojně dostupný a levný přírodní materiál, který je ve své hlavní roli tuhého fosilního paliva nedoceněný, tolerovaný a jak se v posledních letech ukazuje, velmi snadno nahraditelný. Snižování spotřeby této nerostné suroviny, které souvisí s jejím tradičním energetickým využitím, vede mnoho výzkumných týmů nejen k hledání možností, jak učinit lignit lepším tuhým palivem, ale také k hledání možností, jak využít jeho unikátními přirozené vlastnosti a vzbudit o něj zájem jako o vzácnou přírodní surovinu, která může najít uplatnění v mnoha neenergetických aplikacích.

Předkládaná disertační práce se zabývá vybranými fyzikálně-chemickými aspekty zemědělských a environmentálních aplikací jihomoravského lignitu. Z tohoto pohledu byla její pozornost soustředěna především na chování lignitu ve vodném prostředí a potenciál využití lignitu jako levného, efektivního a univerzálního sorbentu. Nedílnou součástí této práce byl návrh a optimalizace jednoduchých metod laboratorní přípravy lignitových granulí za účelem zlepšením užitných vlastností aplikační formy lignitu.

7 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Surovinové zdroje České republiky – Nerostné suroviny (stav 2008) [PDF dokument]. 2009, [cit. 2. 2. 2013]. Dostupné z: <<http://www.geology.cz/extranet/publikace/online/surovinove-zdroje/surovinove-zdroje-ceske-republiky-2009.pdf>>. ISSN 1801-6693.
- [2] Surovinové zdroje České republiky – Nerostné suroviny (stav 2005). [PDF dokument]. 2006, [cit. 2. 2. 2013], s. 262. Dostupné z: <<http://www.geology.cz/extranet/publikace/online/surovinove-zdroje/surovinove-zdroje-ceske-republiky-2006.pdf>>. ISSN 1801-6693.
- [3] UVR Mníšek pod Brdy a.s. [online]. Mníšek pod Brdy: [cit. 20. 7. 2013]. Dostupné z: <<http://www.uvr.cz/lignit-2/>>.
- [4] WANG, W. et al. Production of Benzene Polycarboxylic Acids from Lignite by Alkali-Oxygen Oxidation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, sv. 51, č. 46, s. 14994-15003. ISSN 0888-5885.
- [5] WANG, W. H. et al. Simultaneous production of small-molecule fatty acids and benzene polycarboxylic acids from lignite by alkali-oxygen oxidation. *Fuel Processing Technology*, 2013, sv. 112, s. 7-11. ISSN 0378-3820.
- [6] WANG, W. H. et al. High-Temperature Alkali-Oxygen Oxidation of Lignite to Produce Benzene Polycarboxylic Acids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, sv. 52, č. 2, s. 680-685. ISSN 0888-5885.
- [7] KARACAN, F. et al. Optimization of manufacturing conditions for activated carbon from Turkish lignite by chemical activation using response surface methodology. *Applied Thermal Engineering*, 2007, sv. 27, č. 7, s. 1212-1218. ISSN 1359-4311.
- [8] CHATTOPADHYAYA, G. et al. Preparation and characterization of chars and activated carbons from Saskatchewan lignite. *Fuel Processing Technology*, 2006, sv. 87, č. 11, s. 997-1006. ISSN 0378-3820.
- [9] TOLES, C. et al. Production of activated carbons from a washington lignite using phosphoric acid activation. *Carbon*, 1996, sv. 34, č. 11, s. 1419-1426. ISSN 0008-6223.
- [10] PASADAKIS, N. et al. The Production of Activated Carbons Using Greek Lignites by Physical and Chemical Activation Methods: A Comparative Study. *Energy Sources Part a-Recovery Utilization and Environmental Effects*, 2011, sv. 33, č. 8, s. 713-723. ISSN 1556-7036.
- [11] SKODRAS, G. et al. Production of special activated carbon from lignite for environmental purposes. *Fuel Processing Technology*, 2002, sv. 77-78, č. 0, s. 75-87. ISSN 0378-3820.
- [12] SAMARAS, P. et al. Acid treatment of lignite and its effect on activation. *Carbon*, 1994, sv. 32, č. 5, s. 771-776. ISSN 0008-6223.
- [13] STARCK, J. et al. The effect of demineralisation on a lignite surface properties. *Fuel*, 2004, sv. 83, č. 7-8, s. 845-850. ISSN 0016-2361.
- [14] GARCIA, D. et al. Effects of the extraction temperature on the characteristics of a humic fertilizer obtained from lignite. *Bioresource Technology*, 1994, sv. 47, č. 2, s. 103-106. ISSN 0960-8524.
- [15] GARCIA, D. et al. Effects of the extractants on the characteristics of a humic fertilizer obtained from lignite. *Bioresource Technology*, 1993, sv. 43, č. 3, s. 221-225. ISSN 0960-8524.

- [16] HOFFMANN, K. a HUCULAK-MACZKA, M. The utilization possibility of waste lignite as a raw material in the process of obtaining humic acids preparations. *Polish Journal of Chemical Technology*, 2012, sv. 14, č. 4, s. 1-6. ISSN 1509-8117.
- [17] JANOS, P. et al. Effects of inorganic and organic amendments on the mobility (leachability) of heavy metals in contaminated soil: A sequential extraction study. *Geoderma*, 2010, sv. 159, č. 3-4, s. 335-341. ISSN 0016-7061.
- [18] KWIATKOWSKA, J. et al. Long term effects of a brown coal-based amendment on the properties of soil humic acids. *Geoderma*, 2008, sv. 148, č. 2, s. 200-205. ISSN 0016-7061.
- [19] SIMMLER, M. et al. Lignite Reduces the Solubility and Plant Uptake of Cadmium in Pasturelands. *Environmental Science & Technology*, 2013, sv. 47, č. 9, s. 4497-4504. ISSN 0013-936X.
- [20] KARAPANAGIOTI, H. K. et al. Effect of ammonoxidation on lignite properties. *Environmental Chemistry Letters*, 2010, sv. 8, č. 4, s. 373-380. ISSN 1610-3653.
- [21] TOPRE, S. D. et al. Biofertilizer: A Novel Approach for Agriculture. *Journal of Pure and Applied Microbiology*, 2011, sv. 5, č. 1, s. 161-165. ISSN 0973-7510.
- [22] CHASSAPIS, K. a ROULIA, M. Evaluation of low-rank coals as raw material for Fe and Ca organomineral fertilizer using a new EDXRF method. *International Journal of Coal Geology*, 2008, sv. 75, č. 3, s. 185-188. ISSN 01665162.
- [23] HOFFMANN, K. a HOFFMANN, J. The Utilization of Peat, Lignite and Industrial Wastes in the Production of Mineral-Organic Fertilizers. *American Journal of Agricultural and Biological Sciences*, 2007, sv. 2, s. 254-259. ISSN 1557-4989.
- [24] GEORGACAKIS, D. et al. Composting solid swine manure and lignite mixtures with selected plant residues. *Bioresource Technology*, 1996, sv. 56, č. 2-3, s. 195-200. ISSN 0960-8524.
- [25] S. MUKHTAR et al. A Review of Literature Concerning Odors, Ammonia, and Dust from Broiler Production Facilities: 3. Land Application, Processing, and Storage of Broiler Litter. *The Journal of Applied Poultry Research*, 2004, sv. 13, č. 3, s. 514-520.
- [26] QI, Y. et al. Benefit of lignite as a filter aid for dewatering of digested sewage sludge demonstrated in pilot scale trials. *Chemical Engineering Journal*, 2011, sv. 166, č. 2, s. 504-510. ISSN 1385-8947.
- [27] THAPA, K. B. et al. Lignite aided dewatering of digested sewage sludge. *Water Research*, 2009, sv. 43, č. 3, s. 623-634. ISSN 0043-1354.
- [28] BABEL, S. a KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, sv. 97, č. 1-3, s. 219-243. ISSN 0304-3894.
- [29] CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, 2006, sv. 97, č. 9, s. 1061-1085. ISSN 0960-8524.
- [30] GUPTA, V. K. a SUHAS Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*, 2009, sv. 90, č. 8, s. 2313-2342. ISSN 0301-4797.
- [31] AZMI, A. S. et al. The influence of temperature on adsorption capacity of Malaysian coal. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2006, sv. 45, č. 5, s. 392-396. ISSN 02552701.

- [32] SHIMIZU, K. et al. Sorption Behaviors of Various Organic Vapors to Argonne Premium Coal Samples. *Energy & Fuels*, 1998, sv. 12, s. 891-896.
- [33] AKTAS, Z. Adsorption of Non-ionic Surface Active Agent on Fine Coal and Lignite. *Turk J Chem*, 2001, sv. 25, s. 311-321.
- [34] POLAT, H. et al. Capacity and mechanism of phenol adsorption on lignite. *International Journal of Mineral Processing*, 2006, sv. 79, č. 4, s. 264-273. ISSN 03017516.
- [35] PEHLIVAN, E. a ARSLAN, G. Removal of metal ions using lignite in aqueous solution—Low cost biosorbents. *Fuel Processing Technology*, 2007, sv. 88, č. 1, s. 99-106. ISSN 03783820.
- [36] LAKATOS, J. et al. Influence of Coal Properties on Mercury Uptake from Aqueous Solution. *Energy & Fuels*, 1999, sv. 13, č. 5, s. 1046-1050. ISSN 0887-0624.
- [37] UÇURUM, M. A study of removal of Pb heavy metal ions from aqueous solution using lignite and a new cheap adsorbent (lignite washing plant tailings). *Fuel*, 2009, sv. 88, č. 8, s. 1460-1465. ISSN 00162361.
- [38] PEKAŘ, M. Affinity of the South Moravian lignite for fluoride anion. *Petroleum and Coal*, 2007, sv. 48, č. 3, s. 1-5. ISSN 1335- 3055.
- [39] PEKAŘ, M. Fluoride Anion Binding by Natural Lignite (South Moravian Deposit of Vienna Basin). *Water, Air, and Soil Pollution*, 2009, sv. 197, č. 1-4, s. 303-312. ISSN 0049-6979.
- [40] DOSKOČIL, L. a PEKAŘ, M. Removal of metal ions from multi-component mixture using natural lignite. *Fuel Processing Technology*, 2012, sv. 101, č. 0, s. 29-34. ISSN 0378-3820.
- [41] HAVELCOVA, M. et al. Sorption of metal ions on lignite and the derived humic substances. *J Hazard Mater*, 2009, sv. 161, č. 1, s. 559-564. ISSN 0304-3894.
- [42] KLUČÁKOVÁ, M., OMELKA, L. Sorption of metal ions on lignite and the derived humic substances. *Chemical Papers*, 2004, sv. 161, č. 1, s. 559-564. ISSN 1337-7027.
- [43] PONNUSAMI, V. et al. Guava (*Psidium guajava*) leaf powder: novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. *J Hazard Mater*, 2008, sv. 152, č. 1, s. 276-286. ISSN 0304-3894.
- [44] GONG, R. et al. Kinetics and thermodynamics of basic dye sorption on phosphoric acid esterifying soybean hull with solid phase preparation technique. *Bioresour Technol*, 2008, sv. 99, č. 10, s. 4510-4514. ISSN 0960-8524.
- [45] DOGAN, M. et al. Adsorption kinetics of maxilon yellow 4GL and maxilon red GRL dyes on kaolinite. *J Hazard Mater*, 2009, sv. 165, č. 1-3, s. 1142-1151. ISSN 1873-3336.
- [46] KANNAN, N. a SUNDARAM, M. M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. *Dyes and Pigments*, 2001, sv. 51, č. 1, s. 25-40. ISSN 0143-7208.
- [47] KANNAN, N. a MURUGAVEL, S. Comparative Study On The Removal Of Acid Violet By Adsorption On Various Low Cost Adsorbents. *Global NEST Journal*, 2008, sv. 10, č. 3, s. 395-403.
- [48] VADIVELAN, V. a KUMAR, K. V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *J Colloid Interface Sci*, 2005, sv. 286, č. 1, s. 90-100. ISSN 0021-9797.

- [49] YENER, J. et al. Adsorption of Basic Yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite. *J Colloid Interface Sci*, 2006, sv. 294, č. 2, s. 255-264. ISSN 0021-9797.
- [50] RATHI, A. K. A. P., S. A. Treatment of wastewater from dyes manufacture using adsorption. *Indian journal of chemical technology*, 2003, sv. 10, č. 6, s. 670-679. ISSN 0971-457X.
- [51] QI, Y. et al. Characterisation of lignite as an industrial adsorbent. *Fuel*, 2011, sv. 90, č. 4, s. 1567-1574. ISSN 0016-2361.
- [52] VENKATA MOHAN, S. et al. Adsorptive removal of direct azo dye from aqueous phase onto coal based sorbents: a kinetic and mechanistic study. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, sv. 90, č. 2, s. 189-204. ISSN 0304-3894.
- [53] KANNAN, N., MURUGAVEL, S. Comparative Study On The Removal Of Acid Violet By Adsorption On Various Low Cost Adsorbents. *Global NEST Journal*, 2008, sv. 10, č. 3, s. 395-403.
- [54] KARACA, S. et al. Effect of some pre-treatments on the adsorption of methylene blue by Balkaya lignite. *Energy Conversion and Management*, 2004, sv. 45, č. 11-12, s. 1693-1704. ISSN 01968904.
- [55] KIM, A. G. Leaching Methods Applied To The Characterization Of Coal Utilization By-Products. [PDF dokument]. 2005, [cit. 13. 3. 2012], s.11. Dostupné z: <http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/ewr/coal_utilization_byproducts/pdf/2005Task3_LeachingMethods.pdf>.
- [56] SLEET, H. A. V. D. et al. *Harmonization of Leaching/Extraction tests*. 1. vyd. Elsevier Science, 1997. s. ISBN 0-444-82808-7.
- [57] VAMVUKA, D. et al. Leaching of toxic elements from lignite and agroresidue ashes in cultivated soils of Crete. *Energy & Fuels*, 2005, sv. 19, č. 3, s. 807-812. ISSN 0887-0624.
- [58] SULOVSKÝ, P. Metodika testování dlouhodobé pevnosti vazeb potenciálně nebezpečných prvku ve hmotách s obsahem průmyslových odpadních materiálů. In *Proceedings of the XIth International Conference of Research Institute of Building Materials „Ecology and new building materials and products“*, Telč, 2007, 133-134.
- [59] JELÍNEK, E. Moderní analytické metody v geologii. *Skripta VŠCHT*, 2008.
- [60] SAKANISHI, K. et al. Characterization and elution behaviors of organically associated minerals in coals during acid treatment and solvent extraction. *Fuel*, 2002, sv. 81, č. 11-12, s. 1471-1475. ISSN 0016-2361.
- [61] SEFERINOGLU, M. et al. Acid leaching of coal and coal-ashes. *Fuel*, 2003, sv. 82, č. 14, s. 1721-1734. ISSN 0016-2361.
- [62] PAUL, J. et al. Acid leaching of coal and coal-ash: Kinetics and dominant ions. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 2004, sv. 228, s. U687-U687. ISSN 0065-7727.
- [63] BOLAT, E. et al. Chemical demineralization of a Turkish high ash bituminous coal. *Fuel Processing Technology*, 1998, sv. 57, č. 2, s. 93-99. ISSN 0378-3820.
- [64] DOMAZETIS, G. et al. Treatments of low rank coals for improved power generation and reduction in Greenhouse gas emissions. *Fuel Processing Technology*, 2008, sv. 89, č. 1, s. 68-76. ISSN 0378-3820.

- [65] DOMAZETIS, G. et al. Lower emission plant using processed low-rank coals. *Fuel Processing Technology*, 2010, sv. 91, č. 3, s. 255-265. ISSN 0378-3820.
- [66] SERT, M. et al. Effect of mineral matter on product yield in supercritical water extraction of lignite at different temperatures. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2011, sv. 57, č. 3, s. 213-218. ISSN 0896-8446.
- [67] KIZGUT, S. et al. Effect of chemical demineralization on thermal behavior of bituminous coals. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006, sv. 86, č. 2, s. 483-488. ISSN 1388-6150.
- [68] POPOVIC, A. a DJORDJEVIC, D. Speciation of selected trace and major elements in lignite used in "Nikola Tesla A" power plant (Obrenovac, Serbia). *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2005, sv. 70, č. 12, s. 1497-1513. ISSN 0352-5139.
- [69] CABON, J. Y. et al. Study of trace metal leaching from coals into seawater. *Chemosphere*, 2007, sv. 69, č. 7, s. 1100-1110. ISSN 0045-6535.
- [70] LUO, G. et al. Hg occurrence in coal and its removal before coal utilization. *Fuel*, 2010, sv. In Press, Corrected Proof. ISSN 0016-2361.
- [71] OHKI, A. et al. Leaching of various metals from coal into aqueous solutions containing an acid or a chelating agent. *Fuel Processing Technology*, 2004, sv. 85, č. 8-10, s. 1089-1102. ISSN 0378-3820.
- [72] KARACA, H. a CEYLAN, K. Chemical cleaning of Turkish lignites by leaching with aqueous hydrogen peroxide. *Fuel Processing Technology*, 1997, sv. 50, č. 1, s. 19-33. ISSN 0378-3820.
- [73] WANG, Y. Q. et al. Comparative leaching experiments for trace elements in raw coal, laboratory ash, fly ash and bottom ash. *International Journal of Coal Geology*, 1999, sv. 40, č. 2-3, s. 103-108. ISSN 0166-5162.
- [74] MUKHERJEE, S. a BORTHAKUR, P. C. Effect of leaching high sulphur subbituminous coal by potassium hydroxide and acid on removal of mineral matter and sulphur. *Fuel*, 2003, sv. 82, č. 7, s. 783-788. ISSN 0016-2361.
- [75] AMBEDKAR, B. et al. Ultrasonic coal-wash for de-sulfurization. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2011, sv. 18, č. 3, s. 718-726. ISSN 1350-4177.
- [76] WANG, W. F. et al. Column leaching of coal and its combustion residues, Shizuishan, China. *International Journal of Coal Geology*, 2008, sv. 75, č. 2, s. 81-87. ISSN 0166-5162.
- [77] BARUAH, B. P. a KHARE, P. Mobility of trace and potentially harmful elements in the environment from high sulfur Indian coal mines. *Applied Geochemistry*, 2010, sv. 25, č. 11, s. 1621-1631. ISSN 0883-2927.
- [78] ČSN EN 13037 *Půdní melioranty a stimulanty růstu - Stanovení pH*. Praha: Český normalizační institut, 2001.
- [79] ČSN EN 13038 *Půdní melioranty a stimulanty růstu - Stanovení elektrické konduktivity*. Praha: Český normalizační institut, 2001.
- [80] ČSN EN 13652. *Půdní melioranty a stimulanty růstu - Extrakce živin a prvků rozpustných ve vodě*. Praha: Český normalizační institut, 2001.
- [81] ČSN EN 13651. *Půdní melioranty a stimulanty růstu - Extrakce živin rozpustných v chloridu vápenatém / DTPA (CAT)*. Praha: Český normalizační institut, 2001.

CURRICULUM VITAE

Jméno: Petra MAJZLÍKOVÁ
Narozena: 3. 12. 1981 v Moravské Třebové
E-mail: businova@feec.vutbr.cz, petra.businova@seznam.cz
Telefon: +420 725 954 251

Vzdělání

2001 – 2006 Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie
Magisterské studium – obor Spotřební chemie, Diplomová práce: *Studium kvality inkoustového tisku na polymerních filmech*

2006 – dosud Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie
Postgraduální studium – obor Fyzikální chemie, Státní doktorská zkouška vykonána 11. 6. 2009, Disertační práce: *Neenergetické aplikace lignitu*

Praxe

2011 – dosud Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav mikroelektroniky
Technicko–hospodářský pracovník

2012 – dosud Vysoké učení technické v Brně, Středoevropský technologický institut, Smart Nanodevices
Technicko–hospodářský pracovník

Další aktivity

Účast na řešení projektu: Studium difúzních procesů v huminovém gelu – praktické úlohy (1759/2008 FRVŠ), MŠMT ČR

Pedagogická praxe: Praktikum z fyzikální chemie I, FCH VUT v Brně (2007, 2008)
Laboratorní cvičení z biosenzorů, FEKT VUT v Brně (2012)

Vedení bakalářských prací:

2012/2013 Veronika Šťastná, Opakovatelnost elektrochemické detekce vybraných látek na uhlíkové tištěné elektrodě
2013/2014 Patrik Lanč, Elektrochemický senzor pro detekci glukózy
2013/2014 Michal Hlavička, Elektrochemický senzor pro detekci kyseliny askorbové
2013/2014 Lukáš Koporec, Charakterizace tříelektrodového elektrochemického senzoru

ABSTRACT

This thesis deals with various physical-chemical aspects of agricultural and environmental applications of the South Moravian lignite. The main attention was paid to the behaviour of lignite in an aqueous environment and the application potential of lignite as a cheap, effective and universal sorbent. In the experimental part of the thesis, aqueous extracts of lignite were characterized in detail (by measurement of pH, conductivity, and by the qualitative and quantitative determination of inorganic constituents). The high sorption affinity towards polar (cationic dyes) and nonpolar compounds (petroleum products) was confirmed experimentally. At last, simple methods of the laboratory preparation of lignite granules were designed and optimized. The main aim of this part was to combine the unusual sorption properties of lignite with an improvement of the end-use properties of the product (user-friendly handling, controlled release of the lignite into the aqueous environment, etc.). The thesis represents a complex compilation of the results of pilot experiments which represent the starting point of detailed future works focused on the non-energetic application of this valuable natural material.