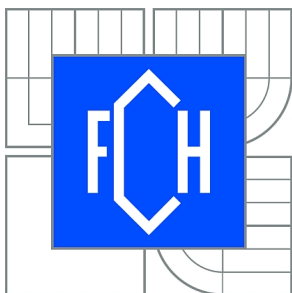


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

NEENERGETICKÉ APLIKACE LIGNITU

NON-ENERGY APPLICATIONS OF LIGNITE

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. PETRA MAJZLÍKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. MILOSLAV PEKAŘ, CSc.

BRNO 2014



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání dizertační práce

Číslo dizertační práce:	FCH-DIZ0082/2012	Akademický rok: 2013/2014
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	Ing. Petra Majzlíková	
Studijní program:	Fyzikální chemie (P1404)	
Studijní obor:	Fyzikální chemie (1404V001)	
Vedoucí práce	prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.	
Konzultanti:		

Název dizertační práce:

Neenergetické aplikace lignitu

Zadání dizertační práce:

Zkoumat vybrané fyzikálně-chemické aspekty aplikací lignitu v oblasti zemědělství a péče o životní prostředí. Prostudovat chování lignitu ve vodném prostředí s ohledem na extrakci živin a rizikových prvků. Navrhnout a realizovat sorpční experimenty pro sorpci textilních barviv z vodného roztoku. Navrhnout a realizovat sorpční experimenty pro sorpci ropných látek. Optimalizovat přípravu lignitických granulí a produkty otestovat na odolnost vůči vodě a na sorpční vlastnosti.

Termín odevzdání dizertační práce: 17.1.2014

Dizertační práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu dizertační práce. Toto zadání je přílohou dizertační práce.

Ing. Petra Majzlíková
Student(ka)

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2012

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Předložená disertační práce se zabývá vybranými fyzikálně-chemickými aspekty zemědělských a environmentálních aplikací jihomoravského lignitu. Zvláštní pozornost byla věnována chování lignitu ve vodném prostředí a potenciálu využití lignitu jako levného, efektivního a univerzálního sorbentu. V experimentální části disertační práce byly podrobně charakterizovány vodné výluhy lignitu (pH, vodivost, kvalitativní i kvantitativní obsah anorganických složek). Byla potvrzena velmi dobrá schopnost lignitu sorbovat polární (kationaktivní barviva) i nepolární látky (ropné sloučeniny). V poslední části disertační práce byly navrženy a optimalizovány jednoduché metody laboratorní přípravy lignitových granulí za účelem spojení sorpčních schopností lignitu se zlepšením užitečných vlastností aplikační formy lignitu (zlepšení manipulace, umožnění řízeného uvolňování lignitu do vodného prostředí apod.). Předložená práce představuje bohatý kompilát výsledků pilotních experimentů využitelných při dalším směřování aplikovaného výzkumu lignitu coby cenné přírodní suroviny.

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 behavior 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.

KLÍČOVÁ SLOVA:

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

KEYWORDS:

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

MAJZLÍKOVÁ, P. *Neenergetické aplikace lignitu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2014. 131 s. Vedoucí disertační práce prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že tato disertační práce byla vypracována samostatně, a že všechny použité literární zdroje jsou správně a úplně citovány. Tato práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické Vysokého učení technického v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování

Na tomto místě bych velmi ráda poděkovala svému školiteli, prof. Ing. Miloslavu Pekařovi, CSc., za jeho vstřícné vedení, cenné rady, odborné připomínky a čas, který mi v průběhu doktorského studia věnoval.

Dále bych ráda poděkovala svým dvěma Pé, Petru Majzlíkovi a Petru Sedláčkovi, za to, že je mám a všem dalším, kdo mi spolu s nimi dodávali sílu a podporovali mě při dokončování této disertační práce.

Děkuji také mým drahým rodičům za to, že mi umožnili studovat a že mě vydrželi během těch dlouhých studijních let všestranně podporovat.

OBSAH

1	ÚVOD	8
2	TEORETICKÝ ÚVOD	10
2.1	LIGNIT JAKO HOŘLAVÁ HORNINA	10
2.1.1	Vznik hořlavých hornin	10
2.1.2	Petrografické složení hořlavých hornin	12
2.1.3	Chemická struktura organické uhlé hmoty	12
2.1.4	Porézní textura hořlavých hornin.....	15
2.1.5	Tradiční využití hořlavých hornin	15
2.2	LIGNIT JAKO MATERIÁLOVÝ SYSTÉM.....	16
2.3	JIHOMORAVSKÝ LIGNIT	17
3	SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	20
3.1	NEENERGETICKÉ APLIKACE LIGNITU	20
3.1.1	Lignit jako chemická surovina.....	20
3.1.2	Lignit jako zdroj huminových kyselin.....	21
3.1.3	Lignit v zemědělských aplikacích	22
3.1.4	Lignit v oblasti nakládání s čistírenskými kaly	23
3.1.5	Lignit jako sorbent.....	24
3.2	SORPCE BARVIV Z VODNÝCH ROZTOKŮ	27
3.3	CHOVÁNÍ LIGNITU VE VODNÉM PROSTŘEDÍ	31
3.4	MINERÁLNÍ VÝŽIVA ROSTLIN.....	45
3.4.1	Makrobiogenní minerální prvky	47
3.4.2	Mikrobiogenní minerální prvky.....	48
3.5	RIZIKOVÉ PRVKY	50
4	CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE.....	56
5	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	57
5.1	JIHOMORAVSKÝ LIGNIT	57
5.1.1	Sušení mletého lignitu	57
5.1.2	Stanovení vlhkosti lignitu	57
5.2	CHOVÁNÍ JIHOMORAVSKÉHO LIGNITU VE VODNÉM PROSTŘEDÍ	57
5.2.1	Loužicí činidla	58
5.2.2	Metodika loužicích experimentů	58
5.2.3	Loužení surového lignitu	60
5.2.4	Příprava výluhů pro kvantitativní analýzu.....	60
5.2.5	Přístroje a metody analýzy.....	60
5.3	SORPCE BARVIV NA JIHOMORAVSKÉM LIGNITU	60
5.3.1	Přehled studovaných barviv.....	60
5.3.2	Metoda analýzy a vyhodnocení výsledků sorpce barviv	61
5.3.3	Sestrojení kalibračních křivek	62

5.3.4	Metodika sorpčních experimentů	63
5.3.5	Vliv koncentrace lignitu	64
5.3.6	Vliv počáteční koncentrace barviva.....	64
5.3.7	Závislost sorpce na čase.....	64
5.3.8	Vliv rychlosti míchání na rychlost sorpce	64
5.3.9	Vliv teploty na rychlost sorpce	64
5.4	SORPCE ROPNÝCH LÁTEK NA JIHOMORAVSKÉM LIGNITU	65
5.4.1	Sorpce benzínu a motorové nafty	65
5.4.2	Sorpce olejů	65
5.5	FORMOVÁNÍ JIHOMORAVSKÉHO LIGNITU	65
5.5.1	Ruční příprava lignitických granulí	65
5.5.2	Stanovení sušících křivek	66
5.5.3	Strojní extruze lignitových granulí	66
5.5.4	Test voděodolnosti.....	67
5.5.5	Test odolnosti vůči otěru	67
5.6	STUDIUM SORPČNÍCH SCHOPNOSTÍ LIGNITICKÝCH GRANULÍ	68
5.6.1	Sorpce barviv.....	68
5.6.2	Sorpce měďnatých iontů.....	68
5.6.3	Sorpce ropných látek	70
6	VÝSLEDKY A DISKUZE	71
6.1	CHOVÁNÍ JIHOMORAVSKÉHO LIGNITU VE VODNÉM PROSTŘEDÍ	71
6.1.1	Chování lignitu v deionizované vodě	71
6.1.2	Chování lignitu ve vodných roztocích o různém pH	80
6.1.3	Extrakce živin a rizikových prvků ve vodném prostředí	82
6.1.4	Chemické vlastnosti surového lignitu.....	83
6.2	SORPCE BARVIV NA JIHOMORAVSKÉM LIGNITU.....	85
6.2.1	Vliv koncentrace lignitu	85
6.2.2	Vliv počáteční koncentrace barviva v roztoku	88
6.2.3	Závislost sorpce na čase.....	93
6.2.4	Vliv rychlosti míchání na rychlost sorpce	94
6.2.5	Vliv teploty na rychlost sorpce	95
6.3	SORPCE ROPNÝCH LÁTEK NA JIHOMORAVSKÉM LIGNITU	98
6.4	FORMOVÁNÍ JIHOMORAVSKÉHO LIGNITU	100
6.4.1	Příprava lignitických granulí	100
6.4.2	Vliv typu pojiva na rychlost sušení lignitických granulí	106
6.4.3	Vlastnosti granulí připravených strojní extruzí drceného lignitu	107
6.5	STUDIUM SORPČNÍCH SCHOPNOSTÍ LIGNITICKÝCH GRANULÍ	107
6.5.1	Sorpčních schopností ručně připravených granulí.....	107
6.5.2	Sorpční schopnosti strojově vyrobených granulí.....	110
7	ZÁVĚR.....	114
7.1	CHOVÁNÍ JIHOMORAVSKÉHO LIGNITU VE VODNÉM PROSTŘEDÍ	114
7.2	SORPČNÍ SCHOPNOSTI JIHOMORAVSKÉHO LIGNITU	115

7.3	FORMOVÁNÍ JIHOMORAVSKÉHO LIGNITU	116
8	NÁMĚTY PRO DALŠÍ VÝZKUM.....	119
9	POUŽITÁ LITERATURA	120
10	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	128
11	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ	130

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 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.

Tato disertační práce se zabývá vybranými fyzikálně-chemickými aspekty neenergetických aplikací lignitu v oblasti zemědělství a péče o životní prostředí. V úvodu práce je lignit nejdříve představen jako hořlavá hornina a dále pak jako unikátní materiálový systém se specifickými povrchovými vlastnostmi, které jej pro mnohé neenergetické aplikace předurčují.

Pro většinu neenergetických aplikací, je velmi důležité znát chování tohoto přírodního hojně dostupného materiálu ve vodním prostředí. Případné uvolňování škodlivých látek by

totiž mohlo škálu těchto aplikací výrazně omezit. K odstraňování různých složek z pevné matrice působením kapaliny se běžně využívá metoda loužení. Lignit, či uhlí obecně, je této technice podrobován poměrně často z různých důvodů. Nejčastějším důvodem loužení především mladších druhů uhlí je snaha snížit v nich obsah nežádoucích látek, které komplikují jejich efektivní využití nejen v energetickém průmyslu, ale i v dalších průmyslových odvětvích, které využívají uhlí jako chemickou surovinu. Dalším důvodem je pochopení vazby rizikových prvků v uhlí a studium podmínek, za jakých se tyto prvky z uhelné hmoty mohou uvolňovat. V této práci budou loužicí experimenty zaměřeny na studium jihomoravského lignitu jako možného meliorantu a stimulantu růstu. Z tohoto pohledu bude lignit loužen ve vodném prostředí a bude sledován vliv jeho přítomnosti na pH, a specifickou elektrickou vodivost a dále bude zhodnocena loužitelnost dostupných živin a rizikových prvků.

Jednou z nejvýznamnějších neenergetických aplikací lignitu je jeho využití coby levného sorbentu. Lignit je schopný odstraňovat anorganické i organické polutanty jak z vodného, tak plynného prostředí. V této disertační práci bude pozornost související s touto problematikou soustředěna především na sorpci textilních barviv z roztoku s využitím tohoto přírodního materiálu a dále pak na možnosti odstranění ropných látek z pevného povrchu.

Poslední část disertační práce je věnována návrhu a optimalizaci jednoduché metody laboratorní přípravy lignitových granulí za účelem zlepšení užitných vlastností aplikační formy lignitu (zlepšení manipulace, umožnění řízeného uvolňování lignitu nebo živin z něj do vodného prostředí apod.).

2 TEORETICKÝ ÚVOD

2.1 Lignit jako hořlavá hornina

2.1.1 Vznik hořlavých hornin

Lignit, jakožto nejmladší druh hnědého uhlí, patří mezi tzv. kaustobiolity (hořlavé organogenní sedimenty). Kaustobiolity uhelné skupiny vznikají rašeliněním a následným prouhelňováním nekromasy. Na vzniku rašeliny a poté uhlí se podílejí všechny tkáně odumřelých rostlin (kmeny, větve a listy cévnatých rostlin, spóry, pylová zrna, plody rostlin atd.). Neexistuje žádná zvláštní „mateřská“ uhlotvorná látka [4].

Rašelinění probíhá v rašelinšti a jeho produktem je rašelina. V průběhu rašelinění se rozkládá zejména celulóza, lignin a proteiny, z nichž se tvoří gelovité huminové látky. Zároveň ještě dochází k tvorbě CO_2 a CH_4 . Prouhelňování je soubor geochemických procesů probíhajících v zemské kůře za nepřístupu vzduchu, při němž se výchozí rašelinná hmota postupně transformuje v uhlí, případně až v antracit. V jeho průběhu postupně roste podíl uhlíku, všeobecně stoupá tvrdost uhlí, zvyšuje se jeho lesk a hustota, snižuje se jeho pórovitost a zvýrazňuje se vrstevnatost a páskovaná textura uhlí. Vše je provázáno uvolňováním CH_4 [5].

Základními prvky biomasy, ze které vzniká odumřelá organická substance, jsou uhlík, vodík, kyslík, dusík a síra. Zastoupení dalších prvků je zcela minoritní. Stavební látky biomasy jsou lignin, sacharidy, proteiny a lipidy, které jsou obecně označovány jako biopolymery [6]. Průměrné elementární složení živých organismů, z nichž se utvářely hořlavé horniny, je poměrně shodné. Naopak značně rozdílné je elementární složení jednotlivých látek, z nichž se živé organismy skládají [4]. Elementární složení některých stavebních látek uvádí Tabulka 1.

Tabulka 1 Elementární složení některých stavebních látek živých organismů, z nichž se utvářely hořlavé horniny [4]

látka	C	H	N	S	O
	(%) hořlaviny				
celulóza	44,4	6,2	–	–	49,4
lignin	63,1	5,9	–	–	31,0
bílkoviny	50–55	6,5–7,2	15,2–19,2	0,3–2,4	20,0–23,7
tuky	74–78	10,3–13,4	–	–	9,4–15,7
vosky	80,3–81,6	13,1–14,1	–	–	4,5–6,6

Uhlotvorné procesy probíhají ve dvou fázích: biochemické a geochemické. Tyto fáze jsou pak ještě děleny na stadia. Každé z těchto stadií se vyznačuje změnou vnějších podmínek, po nichž následovala odpovídající změna vlastního uhlotvorného materiálu [4].

Stadia biochemická

Stadium syngeneze – stadium nahromadění organických zbytků, které probíhá za podmínek daných zemským povrchem. Odumřelé organické zbytky jsou v tomto stadiu podrobeny

velmi hlubokým proměnám, které mají vliv na celý další vývoj hořlavých hornin. Chemicky je výsledek těchto změn charakterizován stupněm oxidace organických uhlotvorných látek. Změny probíhající v tomto stadiu byly způsobeny hlavně saprofytními organismy [4].

Stadium diagenese – prošly jím všechny hořlavé horniny. Uhlotvorné ložisko se přikrylo vrstvou minerálních sedimentů, čímž se přerušil přístup kyslíku. Došlo ke stlačení a ztrátě vody, a tím byly ukončeny biochemické procesy. Ve stadiu diagenese vzniká petrografický typ uhlí, ten se dále nemění a během dalšího prouhelňování se mění jen jeho chemické složení [4].

Stadia geochemická

Stadium epigenese – dochází ke změnám již vzniklé hořlavé horniny, které probíhají v nevelkých hloubkách od zemského povrchu (ne víc než 1000–1500 m). Nastává další zpevnění uhlotvorné hmoty a ztráta vody, na níž se značně podílejí chemické dehydratační pochody [4].

Stadium metamorfózy – tímto stadiem neprocházejí všechny hořlavé horniny. Pro rostliny, které jím prošly, má ale toto stadium hlavní význam. Probíhá obvykle v hloubce větší jak 1500 m v neutrálním nebo redukčním prostředí a pro jeho průběh je nezbytnou podmínkou zvýšená teplota a snížená výměna látek. Změny uhelné hmoty jsou provázeny plynulým zvětšováním obsahu uhlíku, postupným poklesem obsahu kyslíku a výtěžku prchavé hořlaviny a změnou fyzikálních vlastností [4].

Stadium hypergeneze (zvětrávání) – hořlavé horniny zvětrávají tehdy, přiblíží-li se k zemskému povrchu. Při zvětrávání uhlí má největší význam oxidace. Atmosférický kyslík proniká do hornin, difunduje jimi a reaguje s látkami k oxidaci náchylnými (selektivně) a dochází k tvorbě „regenerovaných“ huminových kyselin. U černých uhlí tak dochází k druhotné humifikaci. U uhlí hnědých, která obsahují huminové kyseliny již v původním stavu, se jejich obsah během oxidace zvětšuje. Pomalou oxidací v nevelké hloubce se hnědá uhlí mohou stát úplně rozpustná v alkalických loužích [4].

Jelikož jsou procesy utváření uhelné hmoty značně různorodé, vzniklá uhlí se významně liší, a to makroskopicky, mikroskopicky i svým chemickým složením. Podle prouhelnění lze uhlí rozdělit do tří skupin na uhlí hnědá, černá a antracitu. Tato klasifikace vychází z kontinuálního evolučního procesu přeměny odumřelých organických látek na materiál s vyšším nebo velmi vysokým obsahem uhlíku [4]. Prouhelnění se zvyšuje s rostoucím obsahem uhlíku a jeho obsah lze nejvhodněji vyjádřit ve vztahu k organické hmotě uhlí v suchém a bezpopelnatém stavu, který vyjadřuje symbol C^{daf} . Zahraniční i české standardy používají jako rozhodující parametr prouhelnění obsah prchavé hořlaviny vyjádřený opět v suchém a bezpopelnatém stavu a označovaný symbolem V^{daf} . Mezi uvedenými veličinami existuje dobrá korelace. Prouhelnění roste s rostoucím obsahem uhlíku a s klesajícím obsahem prchavé hořlaviny [7]. Celou řadu uhelných kaustobiolitů v závislosti na rostoucím obsahu uhlíku a klesajícím obsahu prchavé hořlaviny uvádí Obr. 1.

Uhlí málo prouhelněná se označují jako hnědá, středně prouhelněná jako černá a značně prouhelněná jako antracitu. Hnědá uhlí vznikají v tzv. hnědouhelném stadiu prouhelňování, které se dále dělí na fáze označované jako hnědouhelná hemifáze, hnědouhelná ortofáze a hnědouhelná meta fáze (podle rostoucího stupně prouhelnění). Uvedeným fázím odpovídají základní typy hnědých uhlí: hnědouhelný hemityp, hnědouhelný ortotyp a hnědouhelný

metatyp. Hnědouhelný hemityp je u nás často označován jako lignit. Jeho charakteristickým znakem je přítomnost kusů dřev, často s ještě patrnými letokruhy v jednolitě základní hmotě, která má hnědou až hnědočernou barvu (zachované kusy dřev bývají o něco tmavší nebo o něco světlejší) [5].



Obr. 1 Kaustobility uhelné řady [8]

2.1.2 Petrografické složení hořlavých hornin

Základní petrografickou součástí uhelné hmoty jsou macerály. Jsou to částice specifických vlastností, které vznikly z různého výchozího rostlinného materiálu. Při pozorování uhelné hmoty v odraženém světle mikroskopu se macerály odlišují strukturou, tvarem a světelnou odrazností [9]. Odlišnost macerálů i jejich skupin je dána odlišností původního rostlinného materiálu a podmínkami procesů prouhelnění. Macerálové skupiny hnědé uhlí jsou huminit, inertinit a liptinit. Macerálové skupiny černého uhlí vitrinit, liptinit a inertinit [6].

2.1.3 Chemická struktura organické uhelné hmoty

2.1.3.1 Obecné a elementární složení

Základními složkami uhelné hmoty jsou [4]:

- hořlavina,
- popeloviny,
- voda.

Voda je v uhlí vázána různými způsoby. Kromě vody volné (přimíšené), kterou lze odkapáváním nebo mechanicky (filtrací, odstředěním) oddělit, rozlišujeme vodu fyzikálně (kapilární) a chemicky (konstituční) vázanou na hořlavinu a vodu vázanou na uhelné popeloviny (hydrátovou). Obsah vody v různých druzích uhlí kolísá podle stupně prouhelnění od 1 do 60 %. Původ vody souvisí jak s geologickými poměry, za nichž se uhelné ložisko utvářelo, tak s pozdějším přímým stykem s vodou [4].

Kapilární vodu ztrácí uhlí pouhým vysycháním na vzduchu. Sušením uhlí při 105 °C se uvolňuje voda hygroskopická. Uvolnění hydrátové vody nastává teprve při rozkladných teplotách uhelné hmoty. Voda konstituční je považována za nedílnou součást organické hmoty a je počítána k hořlavině. Její uvolňování nastává až při destruktivním rozkladu uhlí [4].

Ztrátou vody se mění fyzikální vlastnosti uhlí. U vytěžených hnědých uhlí, která obsahují značné množství vody, dochází při skladování na vzduchu k vypařování vody a následnému rozpadu uhlí [4].

Obsah vody v uhlí ovlivňuje jeho samozápalnost. Smáčením suchého nebo částečně vysušeného uhlí se vyvíjí smáčecí teplo. Přítomnost vody je podmínkou při bezpojivovém briketování hnědých uhlí. Obsah fyzikálně vázané vody (resp. její kapilární vlastnosti) působí přímo na vazbu uhelných částic [7].

Popeloviny obecně vznikly z anorganických složek výchozího odumřelého rostlinného materiálu (a to jen ve velmi malé míře), dále pak z minerálních látek mechanicky přimíšených, vnesených, naplavených nebo během prouhelňování infiltrovaných do uhelných ložisek z okolí. Minerální podíl nahromaděný v uhelném ložisku již ve stadiu syngeneze (hromadění) se nazývá primární popeloviny. Popeloviny vnesené i infiltrované do ložiska v pozdějších stadiích jsou nazývány jako druhotné [4].

V černouhelných i hnědouhelných vzorcích uhlí byly nalezeny minerály: kaolinit ($\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$), muskovit ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$), křemen (SiO_2), pyrit (FeS_2), kalcit (CaCO_3) a sádrovec ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Minerální látky hnědých uhlí jsou zčásti chemicky vázány na huminové kyseliny (humátové soli). Převážná část vázaných huminových kyselin v hnědých uhlích u nás je vázána na vápník a hnědá uhlí, lignity a rašeliny obsahující též humáty železa, hliníku, hořčíku i alkálií [4].

Hnědá uhlí obsahují hlavně jílové minerály a pyrit. Popeloviny málopopelnatých hnědých uhlí obsahují 20 až 60 % CaO , jehož větší podíl je vázán v podobě humátu vápenatého. V popelovinách hnědých uhlí jsou přítomny i humáty železa a hliníku. Obsah hořčíku, alkálií, fosforečnanů a síranů v nich bývá obvykle malý [4].

Popeloviny (původní minerální látky hořlavých hornin) se svým složením liší od anorganických zbytků po shoření (popelů) jak kvalitativně, tak kvantitativně. Rozborem popelů hořlavých hornin bylo zjištěno, že jsou tvořeny hlavně SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , CaO , MgO , MnO , Na_2O , K_2O , SO_3 , TiO_2 a P_2O_5 . Mimo tyto obvyklé složky, mohou popely obsahovat i značné množství jiných prvků jako Zn , Pb , Cd , Be , Ge , Ni , Ba aj. [4].

Hořlavinu uhlí tvoří převážně uhlík C , menší množství vodíku H , malá množství dusíku a síry a kyslík, jehož množství je velmi rozdílné. S prouhelňením množství uhlíku v hořlavině C^{daf} vzrůstá a zároveň množství kyslíku O^{daf} a vodíku H^{daf} klesá [6,7].

Kyslík se v organické hmotě uhlí vyskytuje v periferních částech systému ve funkčních skupinách hydroxylových O_{OH} , karboxylových O_{COOH} , karbonylových $\text{O}_{\text{C=O}}$ a methoxylových O_{OCH_3} . S rostoucím prouhelňením se ztrácí nejdříve methoxylové, potom karboxylové a teprve následovně i karbonylové a hydroxylové skupiny [6,7].

Síra, nacházející se v hořlavině, je vázána většinou v sirných heterocyklech jakými jsou thiofeny, benzothiofeny, thioxantheny apod. V hořlavině připadá jeden atom síry na 100 až 300 atomů uhlíku. Až 90 % organické síry je obsaženo ve strukturách $-\text{SH}$, $-\text{SR}$ a $-\text{S}-\text{S}-$. Při zvyšujícím se prouhelňením uhlí dochází ke snížení množství bočních vazeb (řetězců) vázaných na molekulární systém hořlaviny [6,7].

2.1.3.2 Chemické a racionální složení

V uhlí se nachází různé látky, které lze na základě jejich povahy rozdělit do následujících skupin [4]:

- rostlinné zbytky (celulóza, lignin aj.),
- huminové kyseliny a jejich soli,
- huminy,
- bitumen (uhelný vosk z lignitů, rašeliny a jiného uhlí).

Rostlinné zbytky

Celulóza – s jejími zbytky se v různém množství setkáváme v rašelině a hnědém uhlí. S hloubkou uložení rašeliny její obsah ubývá. Hořlavina jihočeských a jihomoravských lignitů obsahuje 6 až 11 % celulózy.

Hemicelulózy – látky podobné celulózám, ale mnohem snadněji hydrolyzovatelné (působením kyselin a žiravin přecházejí lépe do roztoku). Úplnou hydrolyzou přecházejí na jednoduché cukry (xylóza, galaktóza apod.). V rašelině byly nejčastěji nalezeny pentosany a methylpentosany (destilací s HCl poskytují furfural, popř. methylfurfural).

Pektinové látky – jsou pravděpodobně matečnou substancí ligninu. Během prouhelňování probíhají asi tyto pochody: pektin → lignin → červené produkty ligninu → huminové kyseliny → huminy. Tvorba ligninu z pektinu probíhá ještě za života rostliny. Pektiny patří do skupiny uhlohydrátů a blíží se svým složením hemicelulózám (při destilaci s HCl poskytují furfural).

Lignin – biologicky a chemicky stálý, jeho podíl v rašelině je 10 až 35 %. S prouhelňováním ho ubývá, takže v hnědém uhlí se vyskytuje v množství 3 až 10 %. Při hydrolyze se 72–80% H_2SO_4 zůstává lignin spolu s humusovými látkami jako nerozpustný zbytek.

Bílkoviny a jiné dusíkaté látky – dusík obsažený v rašelině je vázán jak v molekule huminových kyselin, tak i v molekule bílkovin, resp. ve štěpných produktech těchto látek. Je-li rašelina podrobena kyselé hydrolyze, lze získat v roztoku alanin, leucin, asparagin aj. na jedné straně a značné množství dusíkatých sloučenin vázaných v molekule huminových kyselin na straně druhé.

Zvláštní substance – do této skupiny látek jsou řazeny organizované rostlinné zbytky jako spory, kutikuly aj., které lze nalézt od rašeliny až po černé uhlí.

Huminové kyseliny a jejich soli

Huminové kyseliny jsou amorfni látky kyselého charakteru vzniklé rozpadem organické substance. V přírodě se s nimi setkáme v rašelině, mladších druhích hnědého uhlí a menší měrou i v uhlí černém. V rašelině a hnědých uhlí tvoří jejich hlavní součást a vyskytují se jak volné, tak vázané na různé kovy (např. Ca, Fe, Al). Nejsou látkami jednotnými, nýbrž směsí různých složek, lišících se svými fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Podle chování v různých rozpouštědlech jsou považovány za směs následujících látek [4,10]:

Humusová kyselina – rozpustná v NH_4OH a alkáliích, tmavohnědé až černé barvy s obsahem uhlíku okolo 58 %. Je nejvýznamnější složkou huminových kyselin a její zastoupení v nich kolísá dle složení výchozího materiálu.

Hymatomelanová kyselina – rozpustná v alkoholu a acetylchloridu, světlejší barvy a vyšším obsahem uhlíku (kolem 62 %) v porovnání s kyselinou humusovou.

Fulvové kyseliny – rozpustné v kyselinách i zásadách, mají nižší obsah uhlíku a jsou žluté až žlutohnědé. Nejsou považovány přímo za složku huminových kyselin, ale spíše za látky doprovázející huminové kyseliny.

Základními prvky ve složení huminových kyselin jsou, podobně jako u jiných organických sloučenin, C, H a O, jejichž množství kolísá podle původu huminových kyselin. Po chemické stránce se jeví jako relativně silné kyseliny (schopné rozkládat minerální soli jako např. CaCO_3) a je známa celá řada jejich alkalických ve vodě rozpustných solí [4,10].

Huminy

Huminy jsou ještě komplikovanější než huminové kyseliny, jsou nerozpustné ve zředěných alkáliích a amoniaku. Jsou dalším produktem prouhelňování huminových kyselin i jiných látek, které se účastnily tvorby uhlí. Představují podstatnou složku hnědých a černých uhlí. V rašelině dokázány nebyly. Obecně jsou považovány za látky aromatického charakteru, mají vyšší obsah uhlíku a z funkčních skupin u nich byly dokázány pouze skupiny karbonylové a karboxylové. Hydroxylové skupiny neobsahují [4].

Bitumen

Je směsí sloučenin různého chemického složení a charakteru, především voskových a pryskyřičných látek obsažených v rašelině, lignitech i uhlí, rozpouštějící se více nebo méně v organických rozpouštědlech [4].

2.1.4 Porézní textura hořlavých hornin

Porézní textura uhlí je složitý systém, který se podobá makromolekulárním sítům. Je tvořena komplexem pórů, u nichž délka převládá nad šířkou a jejichž uspořádání připomíná větvení nervového systému. Některé molekuly kapalin a plynů mohou touto texturou pronikat. Průnik velkých molekul je však vyloučen. Porézní strukturu charakterizuje vnitřní povrch a velikost pórů. Distribuce velikosti póru v uhelné hmotě může být určena metodou BET, která využívá plyny s různým rozměrem molekul (CO_2 , CF_4 , N_2 a Ar). Póry přítomné v uhlí lze rozdělit na mikropóry (0,2–1,6 nm), mezopóry (1,6–30 nm) a makropóry (30–7500 nm). Velmi jemné póry tvoří většinu vnitřního povrchu. Objem mezopórů a makropórů bývá měřen rtuťovou porozimetrií [7].

2.1.5 Tradiční využití hořlavých hornin

Možnosti využití hořlavých hornin souvisí především s jejich fyzikálními a chemickými vlastnostmi, a tudíž s jejich kvalitou. Kvalitu uhlí lze hodnotit na základě několika parametrů. Z ekonomického a ekologického hlediska je sledován obsah vody, popela, síry a hodnota spalného tepla (příp. výhřevnosti). Při hodnocení stupně prouhelňování se sleduje obsah uhlíku, prchavé hořlaviny a další indexy související s chemickou strukturou uhlí. Ukázalo se, že s prouhelňováním velice dobře koresponduje světelná odraznost vitrinitu v případě černého uhlí a huminitu v případě hnědého uhlí a rašeliny, která se stanovuje mikroskopicky v odraženém světle [7,11]. Přehled základních vlastností a chemického složení uhelných kaustobiolitů uvádí Tabulka 2, kde C^{daf} je obsah uhlíku v hořlavině, H^{daf} obsah vodíku v hořlavině, O^{daf} obsah kyslíku v hořlavině, N^{daf} obsah dusíku v hořlavině, V^{daf} obsah prchavé hořlaviny,

W_t^r obsah veškeré vody původního vzorku, Q_i^r výhřevnost původního vzorku a R_0 střední odraznost vitrinitu [12].

Tabulka 2 Základní vlastnosti kaustobiolitů uhelné řady [12]

kaustobiolit	C^{daf} (%)	O^{daf} (%)	H^{daf} (%)	N^{daf} (%)	V^{daf} (%)	W_t^r (%)	Q_i^r (MJ.kg ⁻¹)	R_0 (%)
rašelina	50–60	33–40	4,5–6	0,9–3,5	> 60	75–95	< 14,7	< 0,20
lignit	< 65	19–33	< 6	< 1	52–40	> 30	14,7–17,0	> 0,20
hnědé uhlí	65–69	10–19	< 6	< 1	52–40	> 30	17,0–24,4	0,40–0,60
černé uhlí	69–92	2–10	< 5	< 1	40–8	> 5	24,4–32,6	0,60–2,65
antracit	86–98	< 2	< 3	< 1	8–2	> 2	> 32	> 2,65

Nejstarším a zároveň také nejčastějším využitím uhelných kaustobiolitů je jejich spalování v tepelných elektrárnách pro výrobu elektřiny a tepla. Uhlí využívané pro tyto účely je označováno jako energetické a do této kategorie spadají méně kvalitní černá uhlí, uhlí hnědá a lignit. V současnosti se na výrobu elektrické energie spotřebuje kolem tří čtvrtin ve světě vytěženého uhlí, čímž se tato neobnovitelná surovina podílí na více než 40 % světové produkce elektrické energie. Uhlí má tedy stále své významné místo mezi primárními energetickými zdroji světa a dle prognóz tomu tak bude i v budoucnosti. V České republice se v posledních letech z uhlí vyrobilo průměrně okolo 55 % elektřiny. Energetické uhlí nachází uplatnění také při výrobě cementu a v dalších výrobních procesech v průmyslových závodech jako jsou papírny, cihelny, cukrovary atd. [12-14].

Uhlí je dále nepostradatelnou surovinou pro výrobu surového železa a oceli, kdy se ve formě koksu (hlavní produkt vysokoteplotní karbonizace uhlí) nepoužívá jen jako palivo, ale především jako redukční činidlo účastnící se chemických reakcí při přeměně surové rudy na železo. Uhlí vhodné pro výrobu koksu je označováno jako koksovatelné (metalurgické) a jedná se o kvalitní černé uhlí s nízkým obsahem popela a síry [13,15].

Uhlí může sloužit rovněž jako chemická surovina, jejíž karbonizací (vysokoteplotní u černého a nízkoteplotní u hnědého uhlí), zplyňováním či zkapalňováním lze získat opravdu širokou škálu chemických produktů (např. vodík, metanol, amoniak, xylen, toluen, benzen, naftalen, bifenyly, antracen, pyren, fenoly, kresoly atd.) [12,16].

2.2 Lignit jako materiálový systém

Jak vyplývá z výše uvedeného, lignit se svým stupněm prouhelnění řadí mezi rašelinu a hnědé uhlí, a z energetického hlediska tak nepatří ke kvalitním palivům. Díky nízkému stupni prouhelnění je však zajímavý svou chemickou a fyzikální strukturou. Jak uvádí autoři v [17], tato vzácná přírodní surovina představuje morfologicky a molekulárně polydisperzní systém tvořený komplexem cyklano/aromatických sloučenin s významnými reaktivními skupinami, velkým množstvím vody, která je uložena jak ve volném objemu lignitických partikulí, tak fyzikálně vázaná na oxidované uhlíkaté struktury, minerálními útvary na bázi sloučenin křemíku, hliníku, železa a dalších prvků a v neposlední řadě makroskopickými složkami náhodného původu a výskytu. Jeho chemickou strukturu popisují jako složitý makromolekulární komplex polyelektrolytů (např. huminových kyselin), polysacharidů,

polyaromátů, uhlíkatých řetězců modifikovaných sirnými a dusíkatými skupinami, obsahujících kyslíkaté články spojené s hlavními řetězci. Fyzikální model struktury lignitu zahrnuje různě prouhelněné vláknité, destičkové, různě prostorově symetrické a nesymetrické složky, mikro a makro disipace příměsí a volný vnitřní objem tvořený mimo jiné kapilárami, mikrotrhlinami a vakuolami. Chemické složení, volný objem mezi orientovanými složkami materiálu (kapiláry, mikrotrhliny), členitý povrch se situovanými defekty (paramagnetické radikály, volné valence, ionizovatelné skupiny), nerovnoměrná disipace napětí ve strukturovaném povrchu a přítomnost orientovaných molekul vody jako základního peptizačního činidla dávají lignitu navíc specifické povrchové vlastnosti. Lignit tak sám o sobě může být hodnotným organickým materiálem, který může najít uplatnění v široké škále nepalivářských aplikací (podrobněji viz kap. 3.1), kde jej lze využít buď přímo v surovém stavu, nebo může sloužit jako surovina pro získávání či přípravu jiných materiálů, jakými jsou například huminové kyseliny nebo sorbenty. Tento přírodní materiál se tak stává předmětem různých studií a nejinak tomu je i v této disertační práci.

2.3 Jihomoravský lignit

Lignit studovaný v rámci disertační práce pochází z dubňanské sloje jihomoravského lignitového revíru a byl vydobyt v dole Mír, v lokalitě Mikulčice na Hodonínsku. Vzorek lignitu pocházející z tohoto dolu ukazuje Obr. 2. Jihomoravský lignit představuje slabě prouhelněné humitové hnědé uhlí (hnědouhelnou hemifázi), v mezinárodní klasifikaci tzv. ortolignit. S jeho velmi slabým prouhelněním souvisí také jeho kvalitativní parametry – velký obsah vody, nízká výhřevnost, velký obsah prchavé hořlaviny, malý obsah uhlíku a zvýšený obsah vodíku. Průměrné dlouhodobé základní složení jihomoravského lignitu uvádí Tabulka 3. Výhřevnost jihomoravského lignitu se odvíjí také od velikosti vzorku. Kusový lignit o rozměrech 8–18 cm může mít průměrnou výhřevnost v původním stavu $10,9\text{--}12,5 \text{ MJ.kg}^{-1}$, vzorek o rozměrech 3–8 cm potom $10,0\text{--}11,3 \text{ MJ.kg}^{-1}$ a u vzorků s velikostí menší než 3 cm může tato hodnota dosáhnout jen $7,5\text{--}8,8 \text{ MJ.kg}^{-1}$. Existují možnosti, jak zlepšit palivářské vlastnosti lignitu a dosáhnout tak vyšší výhřevnosti. Jednou z možností je například jeho předsušení [18,19].



Obr. 2 Vzorek lignitu z jihomoravského revíru – dolu Mír Mikulčice (hemifázní xylitický typ – viditelný kus kmene stromu (nahore), při pohledu z opačné strany patrné trhliny způsobené rychlým vysycháním materiálu (dole)) [8]

Tabulka 3 *Průměrné dlouhodobé základní složení jihomoravského lignitu [18]*

složka	(hmot. %)
voda celková W_t^r	40–50
popel A^d	8–50
prchavá hořlavina V^{daf}	56–64
síra celková S_t^d	1–4
uhlík C^{daf}	64–68
kyslík O^{daf}	22–29
vodík H^{daf}	5–6
dusík N^{daf}	0,1–1,5
síra v hořlavině S^{daf}	0,5–3,5

Studium jihomoravského lignitu z pohledu zajímavé přírodní suroviny, která by mohla najít své uplatnění v mnohých nepalivářských aplikacích, probíhá na Fakultě chemické VUT v Brně již několik let. Základní složení vzorku studovaného lignitu, jak jej uvádí autoři v [20,21], shrnuje Tabulka 4. Tabulka 5 navíc ukazuje stopové prvky nacházející se v tomto vzorku lignitu a jejich stanovená množství. Tabulka 6 doplňuje informace o chemickém složení popela jihomoravského lignitu.

Tabulka 4 *Složení vzorku jihomoravského lignitu studovaného na Fakultě chemické VUT v Brně [20,21]*

složka	(hmot. %)
vlhkost	30,1
popel A^d	20,2
prchavá hořlavina V^{daf}	59,4
uhlík C^{daf}	65,4
kyslík O^{daf}	27,3
vodík H^{daf}	5,22
dusík N^{daf}	1,04
síra celková S_t^d	1,63
síra organická S_o^{daf}	1,06
síra pyritická S_p^d	0,60
síra sulfátová $S_{SO_4}^d$	0,19
CO_2^d	0,12

Tabulka 5 Stopové prvky obsažené ve vzorku jihomoravského lignitu studovaného na Fakultě chemické VUT v Brně [20,21]

složka	(ppm)	složka	(ppm)
As	23	Mo	6
Ba	253	Ni	28
Cd	2,2	Sb	0,06
Cr	60	Sr	142
Cu	53	U	3
Hg	0,3	Zn	59

Tabulka 6 Chemické složení popela jihomoravského lignitu [18]

složka	(hmot. %)	složka	(hmot. %)
SiO ₂	40–50	Na ₂ O	0,3–1,5
Fe ₂ O ₃	7–12	K ₂ O	1–4
Al ₂ O ₃	20–26	TiO ₂	0,7–1
CaO	6–12	Mn ₃ O ₄	0,02–0,08
MgO	2–3,5	P ₂ O ₅	0,15–0,9
SO ₃	4–12	Li ₂ O ₃	0,02–0,03

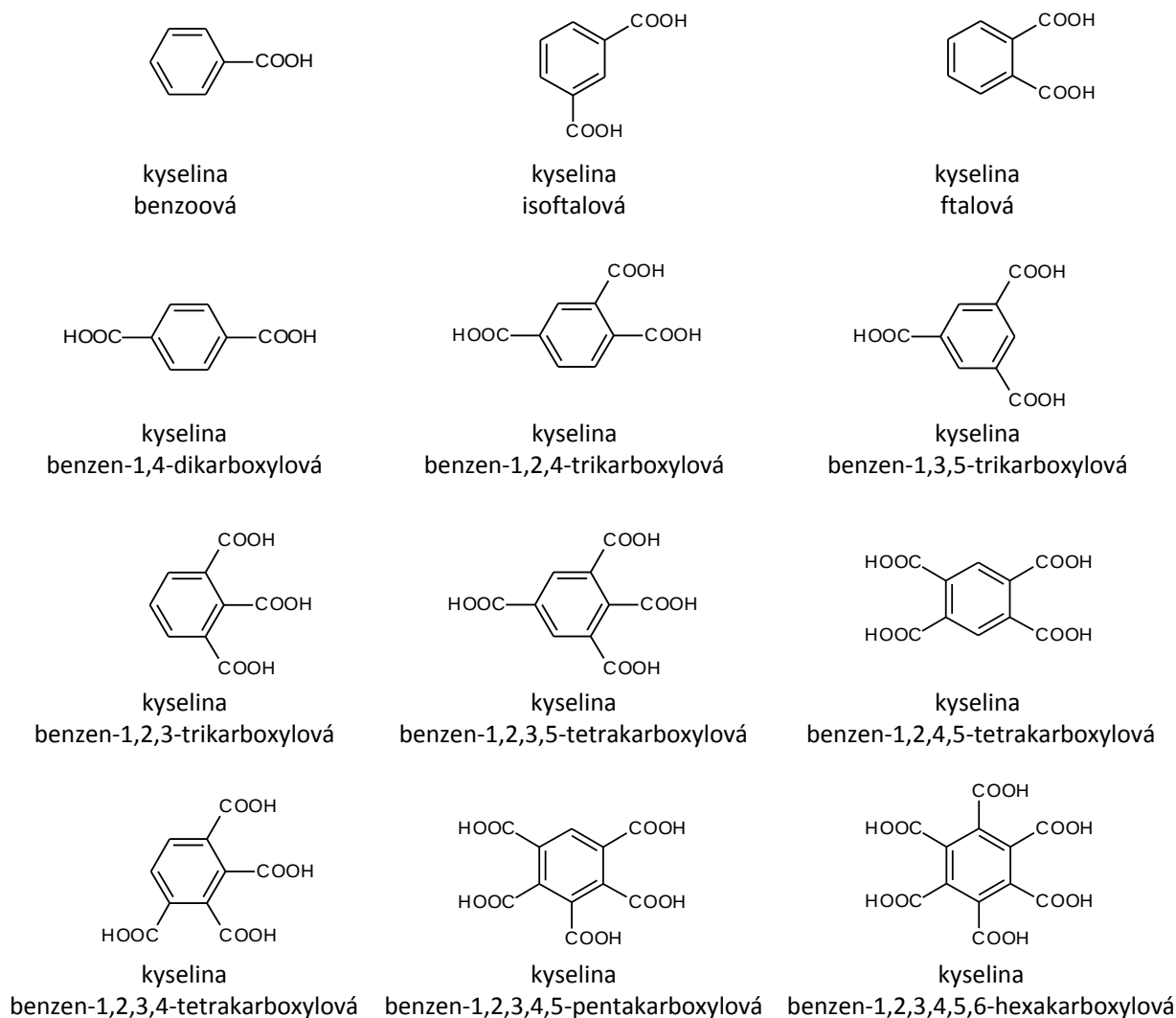
3 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

3.1 Neenergetické aplikace lignitu

Na základě dostupných literárních zdrojů lze říci, že si vědecké týmy po celém světě uvědomují, jak je uhelná hmota jedinečná a cenná. Vzhledem k množství obsaženého uhlíku a uhlíkatým sloučeninám, které ji vytváří, by tak mnozí dali přednost využití této významné chemické suroviny v různých neenergetických aplikacích před jejím každodenním spalováním. Hned několik takových možností navrhuje H. H. Schobert a C. Song [22,23]. Za neenergetickou aplikaci označují jakoukoliv manipulaci s uhlím, při které není přímo využito k výrobě tepla nebo energie. Do výčtu nepalivářských aplikací tak zařadili i tradiční výrobu koksu a operace, kdy je uhlí využíváno jako výchozí surovina pro výrobu různých chemických látek. Autoři také poukázali na to, že díky vysokému obsahu uhlíku je z uhlí možné přímou přeměnou získávat další uhlíkaté materiály, jako je např. již zmiňovaný koks, aktivní uhlí nebo uhlíková molekulární síta. Další možností je využití uhelné hmoty k přípravě, v současné době hojně vyhledávaných, speciálních uhlíkových materiálů jako je grafit, fullereny, uhlíkové nanotrubice či diamant [24-27]. I přesto, že výše uvedené aplikace jsou navrhovány spíše pro kvalitnější druhy uhlí, existují možnosti, jak z lignitu získat velmi cenné chemické látky nebo z něj, jako z levné přírodní suroviny, vyrobit aktivní uhlí. Využití lignitu v těchto aplikacích je tedy možné, ale vyšší cena těchto procesů může být překážkou při jejich zavedení do běžné praxe. Lignit se svým specifickým složením, strukturou a poměrně vysokým obsahem huminových látek může být mnohem lépe zhodnocen hned v několika dalších neenergetických aplikacích, které navíc nemusí být až tak 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.

3.1.1 Lignit jako chemická surovina

Jednou z možností, jak využít lignit v roli chemické suroviny je jeho oxidace kyslíkem ve vodném roztoku alkálie. Touto problematikou se poměrně podrobně zabýval W. Wang a kol. V několika pracích [28-30] se věnovali oxidaci lignitu kyslíkem ve vodném prostředí NaOH, aby tak získali polykarboxylové kyseliny benzeny (viz Obr. 3). Lignit byl jako výchozí surovina zvolen proto, že je díky své struktuře tímto způsobem oxidovatelný snadněji než více prouhelněné uhelné druhy. Ukázalo se, že na výtěžek reakce má značný vliv hned několik parametrů, a to vzájemný poměr alkálie : uhlí, teplota oxidace, počáteční tlak kyslíku a doba oxidace. Maximální výtěžek, kterého se jim podařilo optimalizací zmíněných parametrů dosáhnout, se pohyboval kolem 20,5 %. Autoři zjistili, že pro dosažení co nejlepších výsledků oxidace nestačí měnit pouze jeden parametr, ale je nutné přizpůsobení i těch ostatních. Vedle původně studovaných polykarboxylových kyselin benzeny se navíc autorům podařilo získat významné množství malých molekul mastných kyselin (až 39,8 hmot. %), a to kyselinu šťavelovou, kyselinu octovou, kyselinu mravenčí, kyselinu jantarovou a kyselinu malonovou.



Obr. 3 Struktury polykarboxylových kyselin benzenu, které oxidací lignitu kyslíkem ve vodném prostředí NaOH získali W. Wang a kol. [28-30]

Aktivní uhlí lze z lignitu připravit 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. Chemická aktivace je tedy rychlejší a v porovnání s fyzikální aktivací navíc může být v jejím případě u připraveného aktivního uhlí dosaženo většího výtěžku a velmi velkého aktivního povrchu [31-34]. V souvislosti s dosažením optimálních parametrů aktivního uhlí vyrobeného z lignitu bývá před samotnou karbonizací lignit často demineralizován [35-37].

3.1.2 Lignit jako zdroj huminových kyselin

Poslední roky přinášejí zvýšený zájem o huminové kyseliny. Tyto přírodní organické sloučeniny nachází uplatnění ve stále širší škále aplikací, které zahrnují oblast zemědělství a ochrany životního prostředí a je možné se s nimi setkat i v potravinářském či farmaceutickém

průmyslu [38]. 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 $\text{pH} \sim 2$) 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 [39,40].

Jedni z mnoha, kdo tuto metodu k získání huminových kyselin využili, byli K. Chassapis a kol. Huminové kyseliny extrahovali z řeckého lignitu, aby připravili humát železitý (komplex humátu s železitými ionty), který by byl chelátem železitých iontů na přírodní bázi a mohl nahradit převládající syntetické cheláty využívané při kultivaci půdy organickými látkami [41].

Další, kdo využili lignit jako zdroj huminových kyselin ve své studii, byli M. M. Tahir a kol. [42]. Vyextrahované huminové kyseliny pak použili k experimentu, při kterém sledovali vliv huminových kyselin na růst pšenice a na příjem makroprvků N, P a K rostlinami. Studii provedli se dvěma typy půdy v hliněných květináčích ve skleníkových podmínkách. Zjistili, že přítomnost huminových kyselin má významný vliv na růst pšenice i na příjem živin a pokud dojde k překročení vhodné dávky huminových kyselin, může být tento vliv i negativní.

Autorky v [43] 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.

3.1.3 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 [44]. 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 [45]. 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 [46].

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 [47]. Koncept přeměny lignitu na dusíkaté hnojivo s pozvolným uvolňováním na bázi huminového materiálu metodou amoniakální oxidace je již patentován [48]. Dále lze najít zmínku o využití lignitu v produkci biohnojiv, kde plní úlohu nosiče pro bakterie [49]. Lignit je často studován jako vhodný surový materiál pro výrobu organominerálních hnojiv [50]. Využití rašeliny, lignitu, drůbežího trusu a odpadu ze zpracování brambor v produkci takového hnojiva popsali K. Hoffmann a J. Hoffmann v [51]. Na základě chemického složení jednotlivých materiálů a prvotních biologicko-zemědělských testech navrhli několik receptur tak, aby dokázali pokrýt množství živin potřebných pro optimální růst cukrové řepy, jakožto velmi náročné plodiny. Uvedli, že využití rašeliny a lignitu v produkci hnojiv může nejen zvýšit poptávku po těchto dvou surovinách, ale také vylepšit strukturu, vlastnosti a vodní režim půdy. Rašelina a lignit díky jejich sorpčnímu působení a komplexotvornému složení mohou přispět k optimálnímu využití minerálních složek v hnojivu, mohou snižovat působení toxických těžkých kovů a díky jejich vysokému obsahu organického materiálu mohou dále zvýšit biologickou aktivitu půdy.

D. Georgacakis a kol. v [52] 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. Při hmotnostním poměru 1 : 1 těchto dvou surovin bylo dosaženo optimální hladiny vlhkosti v kompostové hromadě 55–65 %. Zbylé dvě suroviny byly zvoleny na základě lokální dostupnosti. Vyzrňené zbytky bavlny se ukázaly jako dobrý objemový materiál s vynikajícími izolačními schopnostmi a rýžové slupky vylepšily poměr uhlík : dusík v kompostovací směsi a působily jako urychlovač kompostovacího procesu. Kombinace všech těchto surovin se ukázala jako nejlepší možná, jelikož bylo dosaženo nejrychlejšího procesu kompostování a zároveň nejlepší kvality vzniklého produktu pro zahradnické použití. Zápach z kejdy hospodářských zvířat obecně omezuje její častější využití. Pokud by se ukázalo, že přimísení lignitu dokáže tento zápach eliminovat, byla by naděje, že statkové hnojivo bude v budoucnu lépe zhodnoceno [53].

3.1.4 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 [54,55].

Směs lignitu s kalem bohatá na uhlík a jiné živiny by mohla najít uplatnění jako půdní kondicionér. Existují však obavy z hlediska negativního vlivu na životní prostředí. Z tohoto důvodu se Y. Qi a kol. zaměřili na studium vlivu přídatku směsi lignit-kal do půdy z hlediska loužitelnosti osmi těžkých kovů (Ar, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni a Zn). Zjistili, že v případě některých těžkých kovů, např. As, Cr, Cu a Ni, docházelo k jejich výraznějšímu uvolňování v přítomnosti přídatku směsi lignit-kal v půdě. Tento jev vysvětlili změnou pH a redoxních podmínek v půdě, což mohlo vést ke změně oxidačního stavu některých prvků a jejich

snazšímu vyloužení. Autoři dále pozorovali, že se lignit v podobě přísavky choval jako sorbent, když v případě Pb a Zn zapříčinil snížení jejich loužených množství [56].

3.1.5 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 [57-59]. 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. [60]. Autoři uvádí, že rozsah, v jakém je uhlí schopno sorbovat CO_2 , je ovlivňován mnoha faktory. Z tohoto důvodu studovali vliv teploty (24,6; 30; 40 a 55 °C), pH a velikosti částic na rychlost adsorpce tohoto plynu. Zjistili, že adsorpční kapacita uhelných vzorků s rostoucí teplotou klesá. Pro studium vlivu pH na adsorpci plynu CO_2 použili vzorky upravené v kyselém (pH 1), alkalickém (pH 12) a neutrálním (pH 6) prostředí a vzorek nijak neupravený. Mezi těmito vzorky měl nejvyšší adsorpční kapacitu vzorek neupravený, následován vzorkem upraveným v kyselém, alkalickém a neutrálním prostředí. Z hlediska vlivu velikosti částic bylo lepších výsledků dosaženo u frakce částic 1 mm v porovnání se vzorkem o velikosti částic 2 mm, což je důsledkem větší plochy, kterou tvoří povrch menších částic.

G. Chattopadhyaya a kol. porovnali adsorpční kapacitu saskatchewanského lignitu a z něj připraveného polokoksu a aktivního uhlí pro oxid siřičitý (SO_2). Vzorky polokoksu byly připraveny karbonizací lignitu při různých teplotách (350, 410, 475 a 550 °C) v atmosféře dusíku po dobu 120 minut. Aktivní uhlí bylo připraveno následnou aktivací polokoksových vzorků při třech různých teplotách (550, 650 a 750 °C) s využitím oxidu uhličitého a vodní páry. Výsledky ukázaly, že karbonizace lignitu má vliv na adsorpční kapacitu pro plyn SO_2 , z 15 mg.g^{-1} lignitu vzrostla na 26 mg.g^{-1} polokoksu (připraveného při teplotě 475 °C). Navíc po aktivaci vodní parou vzrostla kapacita až na 93 mg.g^{-1} aktivního uhlí (při aktivaci při teplotě 750 °C) a na 57 mg.g^{-1} aktivního uhlí po aktivaci oxidem uhličitým (při aktivaci při teplotě 650 °C). I když aktivní uhlí, které vzniklo aktivací polokoksu oxidem uhličitým, mělo největší specifický povrch a objem mikropórů, vyšší adsorpční kapacitu pro SO_2 mělo aktivní uhlí připravené aktivací vodní parou. To autoři vysvětlují tím, že při aktivaci vodní parou dochází na povrchu k tvorbě funkčních skupin, které při adsorpci plynu SO_2 hrají významnou roli [32].

K. Shimizu a kol. se v [61] 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. Popsali, že při kontaktu uhlí s organickými parami nastává několik jevů: adsorpce par na uhelném povrchu, difúze do objemu uhlí, extrakce, kapilární kondenzace, botnání a strukturní relaxace. Dále uvedli, že mechanismus pronikání rozpouštědla do uhlí není zcela objasněn. Z experimentálních výsledků zjistili, že uhelné vzorky jsou schopny sorbovat všechny studované páry, ale účinnost se liší v závislosti na charakteru uhelné hmoty. Obecně nejlépe se na všech uhelných vzorcích sorboval methanol, jehož nasorbované množství při tlaku nasycených par ($P/P_0 = 1$) a 30 °C ukázalo dobrou korelaci s procentuálním obsahem O^{daf} v surovém uhlí. Dále se poměrně dobře sorboval pyridin a u benzenu a cyklohexanu byla sorpce obecně relativně nízká.

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. Použil mleté vzorky o velikosti částic menší než 53 μm . Autor sestavil adsorpční izotermu pro oba typy uhlí při neutrálním pH a vyhodnotil je s využitím Langmuirovy a Freundlichovy izotermu. Koncentrace reagentu v monovrstvě stanovená s využitím Langmuirovy rovnice byla 8,17 $\mu\text{M}\cdot\text{g}^{-1}$ pro lignit a 7,27 $\mu\text{M}\cdot\text{g}^{-1}$ pro bituminózní uhlí. Specifická adsorpční kapacita na jednotkovou plochu byla pro bituminózní uhlí 5,3krát větší než pro lignit, ačkoli měl lignit větší specifický povrch ($39,5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1} \times 6,5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$; určený metodou BET). Rozdíl v hodnotách povrchové koncentrace molekul reagentu autor vysvětluje tím, že adsorpční proces značně ovlivňuje orientace molekul surfaktantu a délka jejich řetězce. Zjistil, že orientace surfaktantu na uhlíkových částicích nastává dvěma způsoby: buď se surfaktant adsorbuje na nepolární povrch uhlí a jeho polární skupina se orientuje ven anebo se pozitivně nabitá skupina surfaktantu orientují k negativně nabitým místům na povrchu uhlí. Lze proto říci, že při adsorpci povrchově aktivních látek hraje důležitou roli funkčnost uhlíkového povrchu a chemická struktura povrchově aktivní látky. Z kinetických testů vyplynulo, že proces adsorpce Tritonu X-100 na lignitu a bituminózním uhlí zahrnoval dvě odlišné adsorpční rychlosti, rychlou a velice pomalou, a že velké množství reagentu se na povrch adsorbentu nasorbovalo již při rychlé fázi [62].

Možnost použití surového tureckého lignitu bez jakýchkoliv úprav jako sorbentu pro odstraňování fenolu z odpadních vod prověřili H. Polat a kol. [63]. Testovali vliv několika parametrů, jako je poměr sorbent/roztok, počáteční koncentrace fenolu, reakční doba, teplota, na sorpční chování fenolu na lignitu a pokusili se navrhnout vysvětlení mechanismu této sorpce. Zjistili, že neupravený lignit je schopen fenol z vody zcela odstranit. Uvedli, že 100% účinnosti lze docílit s počáteční koncentrací fenolu v roztoku 100 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a s poměrem sorbent/roztok 0,2 a vyšším. Navzdory stanovené nízké adsorpční kapacitě na jeden gram adsorbentu v případě lignitu (10 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) v porovnání s aktivním uhlím (300 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) byla adsorpční kapacita na jednotku povrchu adsorbentu naopak mnohem větší ($1,3 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2} \times 0,05\text{--}0,3 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$). Podle autorů tento jev ukazuje na to, že se fenol adsorbuje ve velkém množství na povrch lignitu a relativně nízká adsorpční kapacita je tedy důsledkem menší plochy povrchu lignitu. Nejpravděpodobnějším mechanismem adsorpce je podle autorů vodíková vazba $-\text{OH}$ skupiny molekuly fenolu na polární kyslíková místa na povrchu lignitu. I když jsou si polarita fenolu a vody blízké a molekuly vody mají rovněž afinitu ke kyslíkovým vazebným místům lignitu, interakce bočních benzenových jader dělají fenol adsorpčně energeticky výhodnější. Porovnání nasorbovaného množství fenolu a dostupné plochy lignitu naznačuje, že fenol na povrchu lignitu vytváří druhou vrstvu. K tomu může docházet tak, že fenolové molekuly tvořící na povrchu lignitu primární vrstvu mohou orientovat benzenová jádra do roztoku, a vytváří tak interakce s benzenovými jádry molekul v roztoku. Další získané výsledky autorům ukázaly, že adsorpce fenolu na lignitu se odehrává prostřednictvím fyzisorpce, což potvrzuje výše popsany mechanismus.

Studie [64] 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). Roztoky kovů připravili rozpuštěním $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Svoji pozornost zaměřili mimo jiné na sorpci v závislosti na čase, na vliv pH na

efektivitu sorpce a stanovili sorpční izotermy. Z výsledků zjistili, že adsorpční rovnováhy bylo u Cu^{2+} a Ni^{2+} dosaženo mezi 40 a 70 minutami a u Pb^{2+} mezi 10 a 30 minutami. Dále se projevila značná závislost na pH. Ukázalo se, že v případě interakce uhlí-kov se adsorpce uskuteční v rozsahu pH 3,0–5,3, což může naznačovat, že odstranění kovů pomocí lignitu bude zahrnovat adsorpci, iontovou výměnu a komplexaci kovových kationtů. Maximální adsorpce bylo dosaženo při pH roztoku 4,5. Data ze získaných adsorpčních izoterem autorům v lineárním tvaru Langmuirovy rovnice poskytla přijatelné korelační koeficienty a koncentrační rozsahy. 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 dvojmocné rtuti Hg^{2+} z vodných roztoků zkoumali J.Lakatos a kol. [65]. Studovali řadu uhelných vzorků (lignity, bituminózní uhlí surová a 2 vzorky oxidované) a provedli srovnávací testy se vzorkem rašeliny, vzorky aktivního uhlí (jednoho i s obsahem síry) a kation výměnnými pryskyřicemi (R-COOH a R-SH). Z experimentu, kdy srovnávali adsorpci rtuti s adsorpci vápníku, zjistili, že zachytávání vápníku probíhá dle klasického modelu iontové výměny a souvisí s obsahem kyslíku v uhlí. Naproti tomu adsorpce rtuti ukázala největší sorpční kapacitu u dvou uhelných vzorků s vysokým obsahem organické síry. Autoři dále uvedli, že adsorpce rtuti na uhlích s vysokým obsahem síry je méně citlivá na pH než v případě vzorků s nízkým obsahem síry. Ukázalo se, že vysoký obsah organické síry nemá vliv na sorpci rtuti v relativně neutrálním a méně kyselém prostředí. Ve vysoce kyselém prostředí jsou ale adsorpční kapacity u vzorků s vysokým obsahem síry značně větší než u vzorků s nižším obsahem síry. Důvodem je chelatační mechanismus adsorpce u uhlí s vysokým obsahem síry na rozdíl od redoxního mechanismu odehrávajícího se u uhelných vzorků s nižším obsahem síry.

O schopnosti lignitu sorbovat olovnaté ionty z vodného roztoku $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ pojednal M. Uçurum v [66]. Zjistil, že u lignitu množství adsorbovaných Pb iontů lineárně klesá s rostoucím rozměrem částic a jako optimální určil frakci o rozměru 0,063 mm, kdy se nasorbovalo množství $8,5 \text{ mg.g}^{-1}$.

Možnosti využití jihomoravského lignitu jako sorbentu pro kovové ionty a fluoridový anion byly publikovány v [67-71]. 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 kap. 3.2.

3.2 Sorpce barviv z vodných roztoků

Syntetická barviva jsou široce využívána v mnoha průmyslových odvětvích, a to zejména v textilním, papírenském, tiskařském, gumárenském, plastikářském, kožedělném, potravinářském, kosmetickém či farmaceutickém průmyslu. Uvádí se, že celosvětově se ročně vyprodukuje kolem 700 tisíc tun barviv a pigmentů a je jich kolem 10 tisíc různých druhů. Barviva se tak často vyskytují v životním prostředí, kam jsou vypouštěna spolu s odpadními vodami. Přítomnost těchto látek v životním prostředí má navíc 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 [72,73].

Čištění odpadních vod obsahující barviva je velmi náročné, protože molekuly barviv jsou odolné vůči aerobnímu rozkladu, působení světla, tepla i oxidačních činidel. Odpadní vody z textilního průmyslu navíc obsahují další příměsi jako kyseliny, louhy, povrchově aktivní látky, pevné rozpuštěné částice, těžké kovy apod. 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 [74-78].

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. Jejich zavedení do praxe by tak ze sorpce udělalo metodu ekonomicky nenáročnou. V případě použití těchto přírodních materiálů by navíc odpadl problém regenerace a po vyčerpání by sorbent mohl být například spálen [78,79].

Jedním z těchto přírodních materiálů, který je v oblasti odstraňování barviv z roztoku studován, je i lignit. Qi a kol. [80] studovali sorpci Methylenové modři na surovém australském lignitu z oblasti Victoria za účelem jeho charakterizace jako průmyslového sorbentu. Ve studii srovnali dva vzorky lignitu a dva vzorky aktivního uhlí, z nichž jeden byl mezoporézní (vzorek parou aktivovaného uhlí) a druhý mikroporézní struktury (vzorek parou aktivovaných kokosových skořápek). Srovnání provedli na základě stanovení adsorpčních izoterm a následného určení maximálních adsorpčních kapacit studovaných sorbentů. Zjistili, že adsorpce Methylenové modři na studovaných sorbentech lépe koreluje s modelem Langmuirovy izoterm a 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) i přes to, že u obou vzorků aktivního uhlí byl stanoven větší povrch. Na základě studia kationtové výměnné kapacity a FTIR analýzy povrchu studovaných sorbentů před a po sorpci Methylenové modři autoři učinili závěr, že sorpce Methylenové modři na lignitu se odehrává především prostřednictvím iontové výměny a dochází k chemisorpci. Autoři dále uvedli, že při adsorpci prostřednictvím iontové výměny mohou být z roztoku sorbovány i dimery a agregáty molekul barviva a tak i přes menší povrch může lignit nasorbovat větší množství barviva než vzorek aktivního uhlí s mikroporézní strukturou, u kterého navíc dochází k sorpci pouze prostřednictvím van der Waalsových sil.

S. V. Mohan a kol. v [81] shrnuli poznatky o odbarvování roztoku trisazo přímého barviva C.I. Direct Brown 1:1 adsorpcí na lignitu, polokoks, bituminózním uhlí a aktivním uhlí (Filtrisorb-400). Všechny sorbenty prokázaly svou schopnost sorbovat toto přímé barvivo, avšak s různou účinností. Podle kapacity, se kterou dokázali použité sorbenty barvivo odstranit, je autoři seřadili následovně: aktivním uhlí > polokoks > lignit > bituminózní uhlí. Aktivní uhlí dokázalo z roztoku odstranit 84 %, vzorek polokoks 30 % a lignit s bituminózním vzorkem uhlí 22–24 % barviva. Při studiu časové závislosti sorpce tohoto barviva na uhelných sorbentech pozorovali autoři velmi rychlý průběh sorpce v počáteční fázi sorpčního procesu následovaný pozvolnější fází, při které se mezi sorbentem a barvivem pomalu ustalovala rovnováha, jejímuž dosažení potom odpovídala poslední třetí nejpomalejší fáze. Rychlý začátek sorpčního procesu autoři přisuzují tomu, že se tato sorpce odehrává prostřednictvím chemisorpce. U aktivního uhlí byl pozorován pozvolný průběh rychlosti odstraňování barviva v roztoku s postupným dosažením rovnováhy, který autoři vysvětlují fyzisorpcí. Ze studia vlivu pH vyvodili, že pH vodného prostředí má na adsorpci velký vliv, pravděpodobně díky jeho vlivu na povrch sorbentu a ionizaci/disociaci molekul sorbentu. Největší adsorpci zaznamenali při neutrálním pH, což odůvodnili tím, že je možné, že dochází k oxidaci povrchového kyslíkového komplexu přítomného na povrchu sorbentu. Ten může poskytovat pozitivní náboj uhelnému povrchu a disociované nabitě molekuly barviva jsou přitahovány, což vede k maximální adsorpci za těchto podmínek. Inhibice adsorpce barviva na uhelných sorbentech při kyselém a bazickém pH pak přisoudili vzrůstu počtu hydroxylových a vodíkových iontů, které tvoří akvakomplexy, čímž sorpci barviva zpomalují. Uvedli, že přerušování třepání reakční směsi nemělo u uhelných sorbentů žádný a u aktivního uhlí pouze nepatrný vliv na rozsah adsorpce. Stejně tak nebyla u uhelných sorbentů zaznamenána žádná desorpce v destilované vodě, 0,1M NaOH a ani 0,1M HCl. To ukazuje na silné vazby chemisorpčního původu, které zamezují možné fyzisorpci. Lignit a polokoks se v prostředí 0,1M NaOH rozkládaly a disociovaly. V případě aktivního uhlí došlo v destilované vodě k patrné desorpci, což autorům potvrdilo interakce fyzisorpční povahy.

V publikaci [82] se tentýž autor se svým kolektivem zabýval adsorpcí monoazo kyselého barviva C.I. Acid Red 88 na stejných sorbentech při stejných podmínkách. Zjistili, že odbarvování roztoku barviva je zpočátku opět rychlé a potom se pozvolna ustálí a dosáhne víceméně konstantní hodnoty (rovnováhy). Čas potřebný k dosažení rovnováhy při sorpci na uhelných sorbentech určili na 60 minut a 400 minut pro aktivní uhlí. U lignitu a bituminózního uhlí byla zjištěna srovnatelná rovnovážná sorpční kapacita, nejvyšší kapacitu vykazovalo aktivní uhlí, zatímco polokoks ukázal větší intenzitu. Na základě množství odstraněného barviva C.I. Acid Red 88 z roztoku byla sestavena stejná posloupnost úspěšnosti sorbentů jako v předešlém případě: aktivním uhlí > polokoks > lignit > bituminózní uhlí. Povaha sorpce na uhelných sorbentech byla opět vyhodnocena jako chemisorpce, což opět potvrdily i výsledky desorpce v destilované vodě, 0,1 M NaOH a 0,1M HCl, která se nijak výrazně neprojevila.

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 [83]. 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. Ze studia vlivu počáteční koncentrace Acid Violet-17 na rozsah odstranění barviva autoři zjistili, že se zvyšující se počáteční koncentrací roztoků barviva exponenciálně klesá procentuální

odstranění barviva z roztoku, zatímco množství nasorbovaného barviva exponenciálně roste. Pokles procentuálního odstranění barviva z roztoku vysvětlili nedostatkem dostupných aktivních míst potřebných pro vyšší počáteční koncentrace Acid Violet-17. Dále pozorovali, že rovnovážná hodnota množství nasorbovaného barviva klesá s rostoucím množstvím sorbentu, zatímco procentuální odstranění barviva za těchto podmínek narůstá. Tento jev odůvodnili zvýšením počtu povrchových aktivních míst v důsledku nahromadění sorbentu. V případě pH se vliv na sorpci studovaného barviva projevil poklesem množství nasorbovaného barviva se vzrůstající hodnotou pH a naopak zvyšující se množství nasorbovaného barviva bylo zaznamenáno se snižující se velikostí částic používaných sorbentů. Autoři dále zjistili, že procentuální odstranění Acid Violet-17 vzrůstá se vzrůstající iontovou silou elektrolytu (NaCl , NaNO_3 a Na_2SO_4) a časem. Adsorpční data analyzovali pomocí lineárních tvarů Freundlichovy a Langmuirovy izotermy. Autoři dospěli k závěru, že adsorpce Acid Violet-17 může být lépe popsána Langmuirovou izotermou. 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.

V další studii se A. K. Mittal a C. Venkobachar zaměřili na modifikaci bituminózního uhelného vzorku pomocí koncentrované kyseliny sírové a použití takto upraveného vzorku k sorpci dvou kationaktivních barviv, Methylenové modři a Rhodaminu B. Upravené bituminózní uhlí analyzovali pomocí IR spektroskopie a ukázalo se, že úpravou tohoto uhelného vzorku pomocí kyseliny sírové došlo k oxidaci bočních alifatických i aromatických řetězců a k inkorporaci $-\text{SO}_3\text{H}$ skupin. Konstatovali, že na základě výsledků analýz má takto upravené uhlí nižší afinitu k Rhodaminu B a vyšší afinitu k Methylenové modři. Rovnovážná data následně prokládali Freundlichovou izotermou a stanovili saturační kapacity, které měly hodnotu $66,69 \text{ mg.g}^{-1}$ v případě Rhodaminu B a $113,30 \text{ mg.g}^{-1}$ v případě Methylenové modři [84].

S. Karaca a kol. v [85] 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. Autoři stanovovali adsorpční kapacity před a po těchto úpravách. Z dosažených výsledků zjistili, že největší adsorpční kapacitu má vzorek bez předúpravy a že jakoukoliv úpravou dochází k poklesu adsorpční kapacity. U vzorku upraveného pyrolýzou bylo zjištěno, že se vzrůstající teplotou pyrolýzy dochází i k nárůstu adsorpční kapacity, která ovšem ani při nejvyšší teplotě nedosahuje hodnot adsorpční kapacity původního lignitu.

V práci [86] se potom kolektiv těchto autorů věnoval studiu sorpce Methylenové modři na vzorku surového lignitu a vzorcích tohoto lignitu pyrolyzovaného v atmosféře CO_2 při různých teplotách. Stejně jako v předešlé práci autoři zjistili, že nejvyšší sorpční kapacitu vůči Methylenové modři má vzorek surového lignitu. V případě pyrolyzovaných vzorků jejich sorpční kapacita obecně klesala se zvyšující se teplotou pyrolýzy. Na naměřená data aplikovali šest různých modelů izoterm.

S. J. Allen a kol. v [87] charakterizovali Langmuirovu, Freundlichovu a Redlich-Petersonovu izotermu a jejich rovnice následně aplikovali na výsledky adsorpce dvou bazických barviv Maxilon Red BN-L (CI Basic Red 22) a Astrazon Yellow 7 GL (CI Basic Yellow 21) z vodného roztoku na lignitu ze severního Irsku. Sorpci prováděli z roztoků o několika různých koncentracích v rozsahu 100 mg.l^{-1} až 1500 mg.l^{-1} a dobu sorpce zvolili

osm týdnů, aby byl zajištěn stav rovnováhy. Z Langmuirovy izotermy určili kapacity monovrstvy pro obě barviva, které v závislosti na rovnovážné koncentraci barviva v roztoku byly proměnné a spolu s těmito koncentracemi je uvádí Tabulka 7.

Tabulka 7 Adsorpční kapacity monovrstvy Q , jak je pro různé rozsahy rovnovážných koncentrací C_e stanovili autoři v [87] z rovnice Langmuirovy izotermy

barvivo	C_e (mg.l ⁻¹)	Q (mg.l ⁻¹)
Basic Red 22	0–35	121,6
	36–230	230,0
	231–1350	253,3
Basic Yellow 21	0–20	83,9
	31–550	350,3
	551–1800	390,9

A. K. A. Rathi a S. A. Puranik studovali adsorpci široké škály barviv z jednosložkových odpadních vod a sledovali účinnost adsorbentů aktivního uhlí, elektrárenského popílku, bentonitu a lignitu ve snižování chemické spotřeby kyslíku (CHSK) a zabarvení roztoku. Pro hodnocení sorpční účinnosti si zvolili hodnotící stupnici: > 70 % velmi účinný; 45–70 % účinný; 30–45 % přiměřeně (průměrně) účinný; 20–30 % minimálně (omezeně) účinný a < 20 % neúčinný. Rozřazení barviv podle účinnosti odstraňování jejich zabarvení a CHSK ze studovaných jednosložkových odpadních vod sorpcí na lignitu, jak jej vyhodnotili autoři podle jejich zavedené hodnotící stupnice, shrnuje Tabulka 8. V tabulce jsou dále uvedeny hodnoty účinnosti odstraněného zabarvení a vyznačena barviva, u kterých byla sorpční účinnost lignitu srovnatelná s aktivním uhlím. V případě účinnosti odstranění CHSK lignitem autoři uvedli, že se její hodnota pohybovala v rozsahu 3,2–90 % [79].

Tabulka 8 Rozřazení barviv podle účinnosti odstraňování jejich zabarvení a CHSK ze studovaných jednosložkových odpadních vod sorpcí na lignitu podle [79]

hodnocení účinnosti	redukce zabarvení		redukce CHSK
	barvivo	účinnost	barvivo
velmi účinný	Reactive Black 5*	74,4 %	Acid Black 10BX*
	Basic Auramine O*	98,7 %	Acid Black SB*
	Acid Black SB*	85,8 %	
účinný	Reactive Red HE 5B*	53,8 %	Fast Red B base*
	Direct Black BT*	54,9 %	Reactive Red HE 5B*
	Direct Blue 79*	51,5 %	Azo*
	Direct Black NBR	52,0 %	Direct Black BT*
	Direct Black BF	58,4 %	Direct Blue 79*
			Direct Black BF
			Basic Auramine O*

* barviva, u kterých byla sorpční účinnost lignitu srovnatelná s aktivním uhlím

hodnocení účinnosti	redukce zabarvení		redukce CHSK
	barvivo	účinnost	barvivo
průměrně účinný	Direct Black 22*	31,5 %	Reactive Red RB*
	Acid Black 10BX*	44,5 %	Direct Red 3BL SO Rhodamine B* Vat Green FFB*
minimálně účinný	SO Rhodamine B*	23,6 %	Direct Black 22*
	Vat Green FFB	21,5 %	Disperse Yellow 7GL* Phthalogene blue*
neúčinný	Reactive Yellow FG*	19,0 %	Reactive Black 5*
	Reactive Red RB*	12,2 %	Reactive Yellow FG
	Direct Red 3BL	17,9 %	Direct Black NBR
			Disperse Golden Yellow GG*

* barviva, u kterých byla sorpční účinnost lignitu srovnatelná s aktivním uhlím

3.3 Chování lignitu ve vodném prostředí

Z předešlé části práce vyplývá, že většina neenergetických aplikací lignitu souvisí s jeho využíváním v environmentální oblasti, a proto je velmi důležité znát jeho chování 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, nejrozličnějšími 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 [88,89].

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 loužící 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. Vsádkové metody vyžadují míchání, aby byl zajištěn stálý kontakt mezi vzorkem a kapalinou a podpořen transport uvolňované látky z pevné do kapalně fáze. Účelem tohoto typu metod bývá dosažení určitého stavu rovnováhy či pseudo-rovnováhy. Toto uspořádání je vhodné pro sledování specifických vlivů jako je

teplota, parciální tlak plynu, změna pH, přítomnost komplexotvorného ligandu, změna oxidačně-redukčního potenciálu atd. [88,89].

Kolonové metody bývají uspořádány tak, aby simulovaly proudění prosakující podzemní vody skrz porézní lože nebo zrnitý materiál. Proudění kapaliny, přenos hmoty a mechanismy rozpouštění jsou tímto způsobem uspořádání simulovány mnohem reálněji, než je tomu u vsádkových experimentů. Tok loužicí kapaliny může být ve vertikální koloně veden směrem dolů i nahoru a může být kontinuální nebo přerušovaný. Na odpovídajícím konci kolony je vždy odebírán výluh pro následnou analýzu. Rychlost toku kapaliny bývá u experimentálního provedení vyšší než v reálných přírodních podmínkách. Zároveň by měla být dost pomalá na to, aby docházelo k rozpouštěcí reakci. Reakční doba u kolonových experimentů bývá řádově ve dnech. Základním předpokladem u těchto metod je, že loužicí kapalina je rovnoměrně rozložena a všechny částice vzorku jsou jí stejnoměrně vystaveny [88,89].

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. V prvním případě bývá rozpustnost vztahována pouze na plochu povrchu daného objemu, zatím co ve druhém případě bývá zohledněn i vnitřní povrch pórů. V případě vzorků monolitického charakteru je tedy loužení řízeno buď povrchovými procesy, nebo difúzními procesy uvnitř matrice. Experimenty jsou prováděny v nádržích a loužicí kapalina bývá v systému ve zvolených časových intervalech měněna [88,89].

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. Někteří vědci dávají přednost tomuto experimentálnímu uspořádání před kolonovým, jelikož je časově méně náročné a lze s jeho využitím dosáhnout stejných výsledků [90].

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 [88,89,91,92].

Rychlost, s jakou dochází k loužení různých látek z pevné matrice, ovlivňuje řada faktorů, které mohou být rozděleny na fyzikální, chemické a biologické.

Fyzikální faktory souvisí se způsobem kontaktu mezi kapalinou a louženým pevným materiálem a zahrnují:

- velikost částic,
- homogenitu nebo heterogenitu pevné matrice z hlediska minerálních fází,
- dobu loužení,
- rychlost proudění loužicího činidla,
- teplotu v průběhu loužení,
- porozitu pevné matrice,
- geometrický tvar a velikost materiálu, u kterého je loužení řízeno difúzním procesem,
- permeabilitu matrice,
- hydrogeologické podmínky.

Chemické faktory ovlivňující loužení souvisí se základními procesy, které kontrolují rozpustnost pevného materiálu a spolu s faktory biochemickými jsou to:

- rovnovážně nebo kineticky řízené uvolňování,
- loužitelnost jednotlivých složek,
- pH,
- komplexace s anorganickými a organickými sloučeninami,
- redoxní stav,
- sorpční procesy,
- faktory biologického původu schopné ovlivnit pH, redoxní stav a komplexaci s organickou hmotou.

Jak již bylo uvedeno, existuje a celosvětově se využívá velké množství různých loužicích (extrakčních) procedur, které jsou standardizovány na národní či mezinárodní úrovni. Kim v [88] uvádí, že je jich dokonce více než sto. 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 [89].

Rovněž v případě loužení lignitu či uhelných vzorků obecně je možné se setkat s několika různými loužicími metodikami, které souvisí především s důvodem loužení. Vědecké týmy po celém světě se této problematice věnují z mnoha důvodů. 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.

Byly to především ekologické legislativy jednotlivých zemí zaměřující se na snižování emisí, které podnítily zvýšený zájem o tuto problematiku. S jejich příchodem začaly vznikat nové studie a byly vyvíjeny nové technologie, které by umožnily využití méně kvalitních druhů uhlí s co nejmenším ekologickým dopadem a zároveň byly ekonomicky přijatelné. Pozornost byla upřena na možnosti odstranění nežádoucích látek ještě před samotným spalováním, během něj nebo po něm.

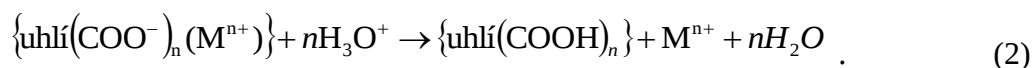
Velký obsah vody a zejména minerálních látek v mladých uhlích nezpůsobuje při spalování pouze ekologické problémy, ale také nepříznivě ovlivňuje životnost elektrárenských

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.

Přímému kyselému loužení dvanácti mletých tureckých lignitů a jejich popelů v prostředí H_2SO_4 o pH 1 se věnovali vědci v [93-95]. Tuto metodu považují za účinný prostředek, kterým lze redukovat množství kovů obsažených v uhelném materiálu, a to díky tomu, že nízké pH destabilizuje mnoho anorganických částí. Uvedené prostředí zvolili, aby napodobili reálné podmínky používané v bioloužicích závodech pro sulfidické minerální koncentráty, které slouží k získávání kovů. Ze všech vzorků nejdříve připravili vodné suspenze, které nechali alespoň 12 hodin míchat při laboratorní teplotě. V suspenzích pak postupným přidáváním 1M H_2SO_4 udržovali pH na hodnotě 1 po definovanou dobu. V [93] byla tato doba 14 dní a autoři se zde zabývali stanovením tzv. neutralizační kapacity, tj. množství kyseliny potřebné k tomu, aby se pH ustálilo na hodnotě 1. Pro uhelné vzorky se hodnota stanovené neutralizační kapacity pohybovala v rozmezí 1–2 l 1M H_2SO_4 na 1 kg uhlí a pro jejich popely 17–24 l 1M H_2SO_4 na 1 kg popela. Ve zbývajících dvou publikacích [94,95] autoři loužili postupně 30 minut, 1, 2, 4, 8, 16 a 32 hodin a sledovali spotřebu H_2SO_4 v závislosti na čase. Zjistili, že v případě uhelných vzorků docházelo k velmi rychlé spotřebě kyseliny v počáteční fázi loužení a k ustálení rovnováhy pak během několika hodin. Konkrétně 60–80 % z celkové spotřeby kyseliny bylo spotřebováno již během několika prvních minut a ustálení rovnováhy nastalo mezi třetí a desátou hodinou procesu. Tento jev autoři interpretovali jako rozpouštění relativně malých zrněk anorganického materiálu, která jsou nesena permeabilní organickou matricí, což koresponduje s rozptýlením jílových minerálů, které tvoří jemně dispergované inkluze v uhlí. Rychlou a pomalou fázi spotřeby kyseliny dále vysvětlují možností rychlé změny na povrchu a pomalejší změny v objemové fázi studovaného materiálu. Tím, že se autoři zaměřili pouze na loužení v H_2SO_4 , uhlí zcela nedemineralizovali, ale pouze z něj odstranili environmentálně nebezpečné kovy. Sledovali vyloužená množství Si, Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Ti, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, La, Mo, Nb, Ni, Pb, S, Sc, Sn, Sr, V, W, Y, Zn, Zr a U.

Dalšími, kdo se zabývali loužením několika vzorků uhlí ve vodě a kyselých roztocích o různém pH (v rozsahu 0–4), tentokrát za účelem snížení obsahu anorganických látek tvořících popel, byli G. Domazetis a kol. [96,97]. V publikacích uvádí následující rovnice:



Rovnice (1) dokládá slabě kyselý charakter směsi uhlí/voda a rovnice (2) ukazuje, jakým způsobem dochází k uvolňování anorganických iontů (M^{n+}) vázaných na karboxylové skupiny

uhelné matrice do roztoku v přítomnosti kyseliny. Pro úpravu pH používali koncentrovanou kyselinu HCl, kterou obdobně jako autoři v předešlém případě přidávali až do vodné suspenze uhelného vzorku. Loužili opakovaně po dobu 5 hodin při teplotě 95–100 °C, mezi jednotlivými kroky ochlazený vzorek přefiltrovali a patnáctiminutovým loužením pouze v deionizované vodě promyli. Ve všech obdržených výluzích sledovali obsah K, Na, Mg, Fe a Ca (prvky, které jsou nejčastěji obsaženy ve složkách popela) a loužení opakovali, dokud se tyto prvky ve výluhu nepřestaly objevovat (obvykle pětkrát). Ve svých experimentech využili také H₂SO₄ a HF, pomocí kterých se snažili odstranit jíly a křemičitany. Výsledky jejich studie ukázaly, že v mladých uhlích lze kyselým loužením (pomocí HCl a H₂SO₄) snížit obsah anorganických látek tvořících popel, ale úspěšnost závisí na množství a původu minerálních látek v daném vzorku. Dále se projevilo, že použití HF jako extrakčního činidla je doprovázeno komplikacemi v podobě vznikajících nerozpustných fluoridů a tvorby těkavého SiF₄ (tetrafluorsilanu).

Chemickou demineralizaci mletého tureckého bituminózního uhlí s vysokým obsahem popela a nízkým obsahem síry pomocí loužení v několika kyselinách samotných a v kombinaci kyselin s NaOH provedli E. Bolat a kol. [98]. Pro jejich účely si k loužení zvolili vodné roztoky NaOH, HF, HCl, HNO₃ a H₂SO₄ o různých koncentracích. Pokaždé smíchali 5 g uhelného vzorku s 80 ml roztoku a vzniklou suspenzi 20 minut třepali, přefiltrovali, nerozpustnou frakci promyli, usušili, zvážili a stanovili v ní obsah popela. Nejprve loužili v roztocích kyselin o koncentracích 10, 20 a 30 %. V dalším experimentu uhlí nejdříve 20 minut třepali v 0,5M NaOH a po promytí následně v roztocích kyselin HCl, HNO₃ nebo H₂SO₄ o výše zmíněných koncentracích. Nakonec ještě loužili jeden vzorek nejdříve v 0,5M NaOH, pak v 10% HCl a po ní ještě v 10% HNO₃, druhý vzorek v 0,5M NaOH, 10% HCl a následovala 10% H₂SO₄ a třetí vzorek v 0,5M NaOH, 10% HNO₃ a nakonec 10% H₂SO₄. Nejvyššího stupně demineralizace dosáhli při loužení v 30% roztoku HF (87,53 %), avšak rovněž došlo k vysoké ztrátě hmotnosti vzorku, což autoři vysvětlili rozpouštěním minerálních i organických částí uhelné hmoty. Při loužení v samotných kyselinách autoři zjistili, že se vzrůstající koncentrací kyseliny klesá stupeň demineralizace. To zdůvodnili nižším úbytkem jílu, křemene a pyritu a výraznějším rozpouštěním uhelné hmoty, které může být doprovázeno vznikem stabilnějších sloučenin, které nemohou být odstraněny. Mezi kyselinami HCl, HNO₃ a H₂SO₄ bylo dosaženo poměrně vysokého stupně demineralizace při loužení 10% roztokem HCl (46,33 %), což podle autorů ukazuje na snazší pronikání menších molekul do uhelných částic. Předúprava uhelných vzorků roztokem NaOH měla největší vliv při následném loužení v 30% roztoku HCl, kdy stupeň demineralizace vzrostl o 11,43 %. U loužení v 10% roztoku HCl došlo jen k velmi nepatrnému nárůstu stupně demineralizace a jeho celková hodnota byla nakonec 46,78 %. Při kombinaci NaOH a dvou kyselin se ukázala jako nejlepší varianta HCl a HNO₃, kdy bylo odstraněno 38,61 % minerálních látek ze vzorku uhlí. Na základě výsledků autoři vyhodnotili jako nejvhodnější činidlo pro demineralizaci uhlí běžně dostupnou HCl.

S. Mukherjee a P. Ch. Borthakur [99] použili loužení k demineralizaci a desulfurizaci dvou vzorků indických subbituminózních uhlí. Autoři sledovali vliv loužení v samotném KOH (2, 4, 8 a 16% roztok) a dále vliv následného loužení slabou kyselinou (10% roztok HCl) při dvou různých teplotách, 95 a 150 °C. V případě použití samotného KOH při teplotě reakce 95 °C byla zjištěna demineralizace 2–19 % a desulfurizace 16–30 %. Při zvýšení reakční teploty na 150 °C došlo ke snížení demineralizace na 1–11 % a ke zvýšení desulfurizace na

26–43 %. V případě experimentu s následným loužením v 10% HCl bylo dosaženo lepších výsledků. Při teplotě 95 °C se hodnota demineralizace pohybovala v rozsahu 28–45 % a hodnota desulfurizace v intervalu 22–35 %. Při teplotě reakce 150 °C pak došlo k demineralizaci v rozsahu 39–68 % a desulfurizaci 34–53 %. S využitím tohoto dvoukrokového loužicího postupu se autorům podařilo téměř kompletně odstranit anorganickou síru a v závislosti na teplotě reakce 11–15 % při 95 °C a 35–37 % při 150 °C organické síry, což autoři připisují nízkému stupni prouhelnění uhelných vzorků.

Luo a kol. v referenci [100] studovali možnost využití loužení jako metody pro předúpravu uhlí před spalováním v rámci procesu snižování emisí Hg. Pomocí sekvenční i jednorázové extrakce sledovali způsob vazby Hg ve vzorku australského lignitu, čínského antracitu a dalších tří čínských bituminózních uhlí. Při sekvenční extrakci loužili postupně v 3M HCl, 1M KOH, 2M HNO₃ a směsi 5M HCl a 5M HF po dobu 18 hodin v každém kroku za laboratorní teploty. V případě jednokrokového (jednorázového) loužení použili 2M HNO₃ a při teplotě 80 °C loužili 2 hodiny. Ve všech provedených experimentech míchali 1 g vzorku s 10 ml extrakčního činidla.

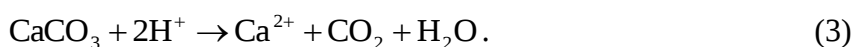
Cílem práce autorů Starck a kol. [37] bylo prostudovat vliv demineralizace silnými kyselinami (HCl a HF) na povrchové chemické vlastnosti polského drceného lignitu v souvislosti s využitím tohoto materiálu jako prekursoru pro výrobu aktivního uhlí. Autoři zkoumali vliv minerálních látek obsažených v lignitu na proces přípravy a výsledné vlastnosti aktivního uhlí. Analýza ukázala, že loužením v silných kyselinách došlo k úplnému odstranění uhličitánů (kalcit, dolomit) a že hlavní minerální složkou, která zůstala zachována, je dobře krystalovaný křemen vedle malého množství síranů (bazanit). Dále se ukázalo, že po této úpravě vzrostl kyselý charakter povrchu lignitu. Experimenty prováděli ve speciální aparatuře, která byla navržena tak, aby byla manipulace se zvolenými kyselinami bezpečná. Pro loužení v HCl vzali 100 g lignitu, 1 l 5M HCl, 100 ml ethanolu (jako smáčedla) a to vše míchali při 40 °C po dobu 30 hodin. Po vakuové filtraci přišlo na řadu promývání horkou destilovanou vodou až do negativní reakce s AgNO₃, promytí acetonem a nakonec usušení zbylé části vzorku při 60 °C ve vakuu. Pro loužení v HF vzali 100 g nesusušeného HCl demineralizovaného lignitu, 200 ml 5M HF a směs míchali při 40 °C po dobu 23 hodin. Po uplynutí této doby vzorek promyli a usušili, stejně jako v případě loužení v HCl.

Také P. Samaras a kol. [36] se zabývali demineralizací tentokrát řeckého lignitu (revír Ptolemais) kyselými roztoky v souvislosti s využitím lignitu jako suroviny pro výrobu aktivního uhlí. K loužení použili roztoky 5M HCl, 22M HF, 12M HCl, 3,6M HNO₃ a 50% CH₃COOH. Loužili jednorázově nebo sekvenčně a obdrželi tak celkem 9 upravených vzorků studovaného lignitu. Přehled extrakčních postupů a jim odpovídající množství popela v upravených vzorcích uvádí Tabulka 9. Autoři také sledovali vliv teploty a doby reakce na demineralizaci zkoumaného lignitu, ale tyto parametry se neukázaly jako zásadní v kombinaci s použitými kyselými roztoky.

Tabulka 9 *Přehled extrakčních postupů a odpovídající množství popela obsaženého v upravených vzorcích studovaného lignitu uvedených v [36]*

loužicí procedura	obsah popela (%)
surový lignit	22,1
5M HCl–22M HF–12M HCl	0,14
5M HCl–22M HF	2,5
22M HF–12M HCl	0,8
22M HF	14
5M HCl	11
3,6M HNO ₃	12,5
12M HCl	11
HCl : HF = 1 : 1	14
CH ₃ COOH	16,5

Pomocí sekvenčního loužení ve třech kyselinách (20% HCl, 5% HNO₃ a HF) a dusíkové atmosféře demineralizovali autoři v [101] turecký lignit a sledovali vliv této úpravy na výsledek extrakce superkritickou vodou. V publikaci uvádí, že loužením lignitu v HCl dochází k rozpouštění a odstranění většiny uhličitánů z organické matrice a při uvedených podmínkách nastává reakce



Dále zmiňují, že ředěnou HNO₃ lze využít k rozpouštění pyritu, které probíhá podle reakce



Kyselinou HF lze z mladých uhlí odstranit křemen, silikáty a jílové minerály, viz rovnice (5).



Na základě této studie autoři zjistili, že některé minerální látky mají katalytický a jiné naopak inhibiční účinek na konverzi lignitu extrakcí superkritickou vodou.

Kizgut a kol. [102] rovněž využili metodu sekvenčního loužení v kyselinách k demineralizaci několika vzorků uhlí získaných z Turecka, Austrálie a Polska. Oproti výše uvedenému postupu upravovali uhlí nejdříve v roztoku 2M HF a až následně v roztoku 2M HNO₃. Pomocí metod TG a DTG sledovali vliv demineralizace na parametry spalování a také porovnali výsledky analýzy základních parametrů a elementární analýzy u původních a upravených vzorků.

A. Popović a kol. [103] podrobili čtyři vzorky mletého lignitu využívaného v srbské elektrárně Nikola Tesla A pětikrokové sekvenční extrakci. V jednotlivých krocích byly jako extrakční činidlo použity destilovaná voda, 1M octan amonný, směs 0,2M šťavelanu amonného a 0,2M kyseliny šťavelové, kyselý roztok H₂O₂ a 6M roztok HCl. Autoři se zaměřili na zhodnocení loužitelnosti prvků Mg, Al, Si, K, Fe, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb a jejich vazbu ve vzorcích lignitu. Použití tohoto sekvenčního postupu ukázalo, že většina

studovaných prvků je s největší pravděpodobností vázána na anorganické frakce lignitu, a že pouze Al, Si, Cr a As má větší zastoupení ve frakci vázané na organickou hmotu a sulfidy.

V [104] se autoři věnovali loužení dvou tureckých lignitů (Beypazari – s vysokým obsahem síry a Tunçbilek – s poměrně nízkým obsahem síry) v roztocích H_2O_2 ve vodě nebo 0,1M H_2SO_4 . Cílem jejich práce bylo posoudit vliv koncentrace H_2O_2 (5–30 hmot. %), doby loužení (od 15 do 120 minut) a teploty (v rozsahu 15–45 °C) na množství odstraněného popela a síry. Autoři dále prostudovali kinetiku odstraňování pyritické síry a při testování různých reakčních podmínek sledovali množství uvolněných organických látek. Bylo zjištěno, že k odstraňování popela a síry dochází nejrychleji během prvních 30 minut reakce a po 60 minutách dochází ke zpomalení reakce. V závislosti na typu lignitu byl obsah popela ve vzorcích snížen v rozsahu 30–70 %, obsah pyritické síry v rozmezí 70–95 % a množství celkové síry v rozsahu 42–58 %. U organické síry došlo k redukci maximálně 25 %. Jako optimální se ukázalo loužení v roztoku 15% H_2O_2 v 0,1M H_2SO_4 při teplotě 30 °C po dobu 60 minut, kdy ještě nedocházelo k výrazným ztrátám hmoty vzorků.

K. Sakanishi a kol. [105] loužili čtyři uhelné vzorky sekvenčně ve vodě, 2M CH_3COOH a 2M HCL za laboratorní teploty. Na počátku experimentu použili 4 g vzorku. Loužili vždy ve 150 ml roztoku v dusíkové atmosféře po dobu 24 hodin a mezi jednotlivými kroky obdržené residuum vakuově sušili 5 hodin při 60 °C. Autoři dále prostudovali loužení v organických rozpouštědlech, N-methylpyrrolidonu a 1-methylnaftalenu, při vysoké teplotě kolem 350 °C. Charakterizovali tak minerální látky vázané na organické části.

T. Nakajima a kol. [106] se zabývali extrakcí několika vzorků uhlí horkou vodou. Koncentrace těžkých kovů ve výluzích byly pod detekčním limitem. Organické látky obsažené v extraktech byly vyhodnoceny pomocí stanovení obsahu celkového organického uhlíku (TOC – total organic carbon). Bylo zjištěno, že extrakcí lignitu při teplotě 40 °C se uvolní organické látky odpovídající hodnotě TOC 11,3 mg.g⁻¹. Tato hodnota s rostoucí teplotou roste, a to až na hodnotu 27,4 mg.g⁻¹ stanovenou při 80 °C. Nad touto teplotou již nebyly zaznamenány žádné výrazné změny v hodnotách TOC. Při studiu vlivu doby extrakce na hodnoty TOC se ukázalo, že hodnota TOC v případě lignitu během čtyř hodin značně vzroste a pak po šesté hodině již nedochází takřka k žádným změnám. V experimentech, kdy byl u uhelných vzorků sledován vliv poměru kyslíku ku uhlíku O/C na velikost hodnoty TOC byla teplota extrakce 80 °C a doba trvání 6 hodin. Autoři zjistili, že hodnota TOC se s poměrem O/C významně mění. Ze studovaných vzorků byla stanovena nejvyšší hodnota TOC v případě lignitu, a to 27,4 mg.g⁻¹. Naopak u semiantracitu byla stanovena hodnota nejnižší, a to 4,7 mg.g⁻¹. Tuto skutečnost autoři vysvětlují tím, že poměr O/C odráží přítomnost hydrofilních funkčních skupin jako je COOH a OH. Ukázalo se, že hodnota TOC roste i s velikostí specifického povrchu.

Loužení dvanácti vzorků japonských uhlí ve vodných roztocích obsahujících kyselinu nebo chelatační činidlo se věnovali A. Ohki a kol v [107]. Systematicky prostudovali loužení nejen těžkých kovů, ale i ostatních prvků, aby objasnili jejich loužitelnost. Vyloužená množství následně porovnali s množstvími obsaženými v uhlí. Jako extrakční činidla použili HNO_3 , EDTA, kyselinu citronovou, kyselinu iminodietovou, kyselinu asparagovou, dodecylsulfát sodný (SDS) a vodu. Uvádí, že použití surfaktantu neukázalo v porovnání s vodou žádný nárůst v množství vyextrahovaných prvků. Téměř srovnatelných výsledků bylo dosaženo při loužení v HNO_3 a EDTA, kdy bylo v obou případech zaznamenáno poměrně vysoké procento vyloužených prvků. Ostatní činidla (kyselina citronová, kyselina iminodietová a kyselina

asparagová), která mají rovněž chelační schopnost, dokázala vyextrahovat menší množství než HNO_3 a EDTA. Procento loužení každého kovu v těchto činidlech klesá v řadě EDTA > kyselina citronová > kyselina iminodiocetová > kyselina asparagová. Na základě provedených experimentů se autoři pokusili rozčlenit prvky obsažené v uhlí na vyloužené ve značném množství (Ca, Mg, a Mn), vyloužené v menším množství (Cu, Fe, Pb a Zn) a vyloužené v malém množství (Al, Co, Cr a Ni). Tento trend se ukázal běžný při loužení všech 12 uhlí v HNO_3 i EDTA. Dále poznamenali, že loužení každého kovu dosáhlo pseudorovnovážné hodnoty mezi 10–30 minutami, že vyloužená množství byla závislá na koncentraci HNO_3 a EDTA (s nižší koncentrací se obecně loužila menší množství) a že u některých prvků (Ca, Cu, Fe, Mn a Mg) byla nalezena dobrá korelace mezi vylouženým množstvím a množstvím obsaženým v uhlí.

Y. Wang a kol. [108] provedli srovnávací studii loužicího chování surového uhlí, popela získaného spálením vzorku uhlí v laboratoři při 850 °C, polétavého popílku a spodního popela z čínské elektrárny ve vodných roztocích o různém pH (2, 4 a 6,5 – úprava HNO_3), aby zhodnotili možnost znečištění vody rizikovými prvky. Sledovali loužení As, Zn, Pb, Ni a Sr a zavedli matematický model pro výpočet intenzity loužení (I_l):

$$I_l = \frac{\alpha_x \cdot V \cdot 10^3}{A_x \cdot M \cdot t}, \quad (6)$$

kde I_l je intenzita loužení (hod.^{-1}), α_x je koncentrace prvku x ve výluhu ($\mu\text{g.ml}^{-1}$), V je celkový objem loužicího roztoku (ml), A_x je koncentrace prvku x v originálním vzorku ($\mu\text{g.g}^{-1}$), M je celková hmotnost vzorku (g) a t je doba loužení (v hodinách). Z výsledků provedených experimentů bylo zjištěno, že různé prvky mají odlišné loužicí chování, což je způsobeno jejich vlastnostmi a tím, jak jsou v daném materiálu vázány. Jejich loužicí chování je rovněž silně ovlivněno hodnotou pH extrakčního roztoku a dobou loužení. Autoři dále uvedli, že vyloužené koncentrace Pb a As v některých případech překročily nejvyšší povolenou koncentraci těchto prvků v pitné vodě ($0,05 \text{ mg.l}^{-1}$) a je tedy zřejmé, že loužením uhlí a jeho pevných reziduí může dojít ke kontaminaci pitné vody.

Cílem poměrně podrobné studie autorů J. Y. Cabon a kol. [109] bylo zhodnotit chování uhlí v mořské vodě a posoudit riziko znečištění stopovými kovy v průběhu loužicího procesu pro případ, že by došlo k havárii při lodní přepravě uhlí. Autoři si pro tuto studii zvolili tři vzorky jihoafrických certifikovaných referenčních uhlí, které měly odlišné složení a obsah kovů. Provedli několik různých experimentů a sledovali loužitelnost Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb a Zn. Pro objasnění loužicího procesu na vzorky aplikovali tříkrokovou sekvenční extrakci dříve používanou pro mořské sedimenty. V prvním kroku této analýzy loužili 0,2 g vzorku ve 20 ml 0,11M kyseliny octové po dobu 24 hodin. Ve druhém kroku třepali získané reziduum ve 20 ml 0,1M hydroxylaminhydrochloridu o pH 2 (upraveno HNO_3) také 24 hodin. V posledním kroku byl zbytek po předešlých úpravách nejdříve třikrát loužen v 5 ml 8,8M H_2O_2 při teplotě 85 °C po dobu jedné hodiny (před každým opakováním byl objem suspenze snížen odpařením při 110 °C na 1–2 ml) a nakonec ještě ve 20 ml 1M octanu amonného o pH 2 (upraveno HNO_3), opět 24 hodin. Výsledky této sekvenční zkoušky autorům ukázaly, že sledované stopové kovy jsou různě distribuovány v různých fázích uhelné hmoty a jejich uvolňování je velmi závislé na fyzikálně-chemických úpravách daného uhelného materiálu. Z toho vyplývá, že v přírodních vodách by mohlo docházet pouze k nepatrnému uvolňování těchto kovů a to navíc v závislosti na složení uhelného vzorku a fyzikálně-chemických

vlastnostech každého kovu. Autoři uvedli, že v prvním kroku sekvenční extrakce došlo k uvolnění frakce vyměnitelné a rozpustné v roztoku kyseliny octové o pH kolem 3, tj. kovů slabě adsorbovaných na uhelném povrchu, kovů uvolnitelných iontovou výměnou a kovů vázaných ve formě síranů a uhličitánů. Ze skupiny sledovaných kovů se v tomto kroku ve významnějším množství loužily pouze Mn, Ni a Zn, a to v závislosti na typu uhelného vzorku. Ve druhém kroku byla rozpouštěna frakce kovů vázaných na oxidy nestabilní v redukčních podmínkách a ve vyšší míře se do výluhu uvolnily Fe, Mn, Zn a Pb. Ve třetím kroku pak došlo vlivem silných oxidačních podmínek k degradaci organické hmoty a k uvolnění kovů vázaných na ni a na sulfidy. Významně se loužily Fe, Cr, Cu, Ni a Pb. V reziduální frakci zůstaly kovy vázané v krystalických maticích minerálů, např. Al v kaolinitu ($\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$) a Fe v pyritu (FeS_2). V další části jejich studie se autoři věnovali loužení ve vodě a mořské vodě. Sledovali vliv poměru roztok/pevná fáze L/S na hodnotu pH a množství vyloužených kovů po 24 hodinách, dále studovali kinetiku loužení Mn a v neposlední řadě provedli experiment, kdy loužili v mořské vodě, do které přidali chelatační činidlo EDTA v koncentracích 0,01–0,05 mM, aby nedošlo ke změně pH mořské vody. Ukázalo se, že výluhy všech tří studovaných vzorků uhlí ve vodě jsou slabě zásadité (pH v rozmezí 6–8 v závislosti na množství uhelného vzorku) a v případě mořské vody se hodnoty pH od původní hodnoty naměřené pro samotnou mořskou vodu (pH 8,1) téměř nezměnily. Tento výsledek autoři vysvětlují složením uhelných vzorků a pufrací schopností mořské vody (obsahuje $140 \text{ mg.l}^{-1} \text{ HCO}_3^-$). Ze sledovaných kovů se do vodného prostředí nejvíce uvolňoval Mn a v porovnání s vodou se v mořské vodě loužil mnohonásobně více (koncentrace až $7000 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$). Jeho loužitelnost byla závislá na množství vzorku v suspenzi a také na způsobu vazby v uhelném materiálu. Mn se více loužil v případě vzorků, ve kterých byl vázán ve formě síranů. Podobné chování bylo sledováno ještě u Ni, ale jeho vyloužené množství bylo v porovnání s Mn výrazně menší. Také v případě Zn bylo u jednoho uhelného vzorku zaznamenáno vyloužení většího množství v přítomnosti mořské vody. Při experimentu s vodou se ukázalo, že na loužení Al a Cu má mnohem větší vliv pH než množství uhlí v suspenzi. K výraznějšímu uvolňování těchto kovů docházelo pouze v oblasti $\text{pH} < 7$. Se vzrůstajícím množstvím uhlí v suspenzi vzrůstalo pH a vyloužené množství Al i Cu se snižovalo. V případě prvků Cr, Fe a Pb nebyl sledován žádný významný nárůst množství ve výluhu ani v prostředí mořské vody. K významnému loužení všech sledovaných kovů došlo pouze při experimentu s EDTA, a to v důsledku tvorby chelátů. U Fe byl dokonce zaznamenán lineární nárůst vylouženého množství s rostoucí koncentrací EDTA. Z kinetických testů vyplynulo, že k uvolnění hlavního podílu Mn došlo během prvních 60 minut z celkové studované doby 240 minut.

Metodu kolonového loužení si pro svoji práci zvolili W. Wang a kol. [110]. Pomocí této metody studovali loužení jedenácti potenciálně rizikových prvků As, Cd, Co, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, Th a U ze vzorku bituminózního uhlí a jeho reziduí po spalování. Rovněž B. P. Baruah a P. Khare [111] využili tuto loužicí metodu a sledovali uvolňování stopových a potenciálně nebezpečných prvků Mn, V, Cr, Zn, Sb, Cu, Co, Pb, Cd, Ni a As z několika vzorků indických uhlí, důlní hlušiny, okolních sedimentů a půdy.

Při studiu literatury je možné se nově setkat s loužením využívajícím ultrazvuk [112–114]. B. Ambedkar a kol. [112] využili této metody při studiu desulfurizace tří uhelných vzorků pomocí vody, 2M HNO_3 a 3% H_2O_2 (obj. %). Předvedli, že použití ultrazvuku ve srovnání s tradičními metodami namáčení či míchání vede k odstranění většího množství síry v kratších

časových intervalech a zároveň lze využít méně koncentrovaná extrakční činidla (např. 3% H_2O_2).

Přehled různých experimentálních podmínek uváděných v literatuře zabývající se problematikou loužení lignitu či uhelných vzorků obecně shrnuje Tabulka 10.

Tabulka 10 *Přehled experimentálních podmínek uváděných v literatuře*

metoda loužení	zrnitost vzorku (μm)	loužicí činidlo	poměr L/S	dobu loužení	teplota (°C)	účel loužení	ref.
vsádkové sekvenční	–	H ₂ O, 2M CH ₃ COOH, 2M HCl	150/4	24 hod.	25*	předúprava před výrobou bezpopelového uhlí	[105]
vsádkové jednorázové	250–1000	H ₂ O 1M H ₂ SO ₄	10/1	2 týdny	25	napodobení podmínek používaných v bioloužicích závodech pro sulfidické minerální koncentráty	[93]
vsádkové jednorázové	250–1000	H ₂ O 1M H ₂ SO ₄	10/1	30 min., 1, 2, 4, 8, 16 a 32 hod.	25	napodobení podmínek používaných v bioloužicích závodech pro sulfidické minerální koncentráty	[94]
vsádkové sekvenční	150–250	5M HCl, 5M HF	200/100	30 hod. 23 hod.	40	demineralizace	[37]
vsádkové sekvenční	140–500	0,5% NaOH, 10%, 20% a 30% HF, HCl, HNO ₃ a H ₂ SO ₄	80/5	20 min.	–	demineralizace	[98]
vsádkové opakované	–	HCl, H ₂ O	70/5 300/30	5 hod.	95–100	demineralizace (snižování obsahu popela), vymývání Na, Ca a Mg	[96]
vsádkové opakované	–	H ₂ O, H ₂ O+HCl pH 0–4, H ₂ SO ₄ , HF	70/5 400/20	10 min. (45 min.)	100–200	demineralizace (snižování obsahu popela), obohacování demineralizovaného uhlí prvky Fe, Co, Ni, Ca a K	[97]

– ve zdroji neuvedeno

* ve zdroji uvedeno jako laboratorní teplota

metoda loužení	zrnitost vzorku (μm)	loužicí činidlo	poměr L/S	dobu loužení	teplota (°C)	účel loužení	ref.
vsádkové sekvenční	< 100	20% HCl, 5% HNO ₃ , HF	20/1	24 hod., 1 hod., 8 hod.	25*	demineralizace	[101]
vsádkové sekvenční	< 74	2M HF, 2M HNO ₃	100/25	3 hod.	70	demineralizace	[102]
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	–	–	–; 85	loužitelnost prvků a jejich vazba ve výchozím materiálu (Mg, Al, Si, K, Fe, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb)	[103]
vsádkové sekvenční a jednorázové	< 106	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	20/0,2 20/0,1– 20/2	24 hod., 1 hod.	25*; 85	možnost znečištění mořské vody stopovými kovy Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb a Zn	[109]
vsádkové sekvenční a jednorázové	< 200	3M HCl, 1M KOH, 2M HNO ₃ a směs 5M HCl a 5M HF 2M HNO ₃	10/1	18 hod., 2 hod.	25*;80	způsob vazby Hg a možnost jejího odstranění před spalováním	[100]
vsádkové jednorázové	< 149	HNO ₃ , EDTA, kys. citronová, kys. iminodioctová, kys. asparagová, dodecylsulfát sodný, H ₂ O.	40/0,5	24 hod.	24–25	loužitelnost vybraných prvků a těžkých kovů	[107]
vsádkové jednorázové	< 250	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	150/15	15– 120 min.	15; 25; 30; 45	snižování obsahu popela a síry	[104]

– ve zdroji neuvedeno

* ve zdroji uvedeno jako laboratorní teplota

metoda loužení	zrnitost vzorku (μm)	loužicí činidlo	poměr L/S	dobu loužení	teplota (°C)	účel loužení	ref.
kolonové	< 400	H ₂ O+HNO ₃ o pH 2, 4 a 6,5	–	10– 60 hod.	–	zhodnocení možnosti znečištění vody rizikovými prvky As, Zn, Pb, Ni, Sr	[108]
vsádkové jednorázové a sekvenční	< 212	2, 4, 8 a 16% KOH, 10% HCl	50/10	8 hod.	95; 150	demineralizace a desulfurizace	[99]
vsádkové jednorázové a sekvenční	150–250	5M HCl, 22M HF, 12M HCl, 3,6M HNO ₃ a 50% CH ₃ COOH	120/18	0,5, 1 a 2 hod.	25; 60	předúprava (demineralizace) lignitu před výrobou aktivního uhlí	[36]
vsádkové jednorázové	< 212	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	500/20 100/10 100/10 100/10	60 min. 10, 20 a 30 min. 5 hod. 1 hod.	**	desulfurizace	[112]
kolonové***	< 450	H ₂ O, H ₂ O+H ₂ SO ₄ pH 2 a 4, H ₂ O+HNO ₃ pH 2 a 4	–/20	4, 12, 28 a 60 hod.	25*	loužení potenciálně rizikových prvků As, Cd, Co, Cr, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, Th a U	[110]
kolonové****	< 211	H ₂ O		75 dní	25	uvolňování stopových a potenciálně nebezpečných prvků Mn, V, Cr, Zn, Sb, Cu, Co, Pb, Cd, Ni a As	[111]

– ve zdroji neuvedeno

* ve zdroji uvedeno jako laboratorní teplota

** ve zdroji uvedeny časové průběhy teploty reakční směsi pro jednotlivé studované loužicí techniky

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

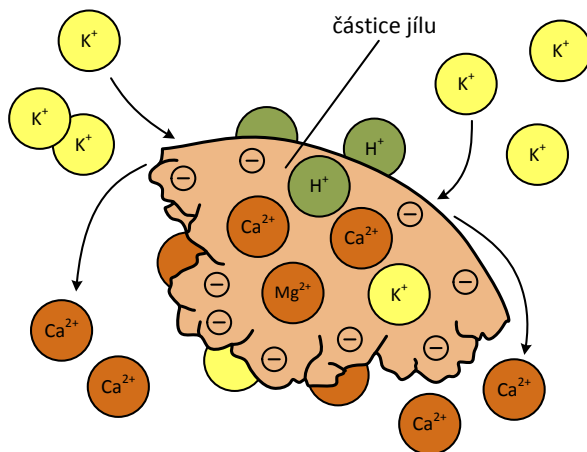
**** skleněná kolona o vnitřním průměru 11 cm a délce 105 cm

3.4 Minerální výživa rostlin

Rostliny, stejně jako všechny živé organismy, jsou tvořeny biogenními prvky, které se podle množství obsaženého v rostlině (příp. sušině) dělí na makrobiogenní a mikrobiogenní. Makrobiogenní prvky zahrnují C, H, O, N, K, Ca, Mg, P, S a jsou v sušině obsaženy v množství větším než 0,1 %. Mikrobiogenní prvky zahrnují Cl, Fe, B, Mn, Zn, Cu, Ni, Mo a jsou v sušině zastoupeny v množství menším než 0,01 %. Prvky C, H a O tvoří základ organických látek (nukleové kyseliny, bílkoviny, lipidy a sacharidy) a jsou rostlinami přijímány z vody nebo CO_2 . Ostatní prvky, které se v přírodě vyskytují především v anorganických sloučeninách (minerály, nerosty), jsou označovány jako minerální živiny a mohou být rozděleny na esenciální (pro život všech druhů rostlin nezbytné) a benefiční (nezbytné jen pro některé rostliny nebo jen za určitých podmínek). K benefičním (prospěšným) prvkům jsou řazeny Na, Si, Co a Se. V rostlinách se mohou nacházet i prvky, které nejsou pro jejich existenci nezbytné, např. Rb, Au, Cd, Pb, V, Al [115-117].

Esenciální minerální prvky plní v rostlině specifické úlohy, účastní se metabolických procesů a podílí se na tvorbě funkčních struktur. Při jejich nedostatku neprojdou rostliny všemi vývojovými stadii a jejich ontogeneze končí předčasně. Nedostatek esenciálních minerálních látek se projevuje specifickými změnami tvaru nebo barvy orgánů, zasycháním pletiv, zpomalením růstu a poruchami vývoje. Projevy nedostatku jsou pro jednotlivé prvky charakteristické. Esenciální prvky mohou být v rostlině obsaženy i ve značně vyšším množství, než je pro aktuální stav rostliny nezbytně nutné, avšak některé prvky, obzvláště mikroelementy, mohou ve vysokých koncentracích v rostlině působit toxicky. Potřeba a funkce jednotlivých prvků se obvykle studují pěstováním rostlin v živných roztocích známého složení – tzv. hydroponie. Při pěstování rostlin v neúplných živných roztocích, kdy sledovaný prvek chybí od počátku nebo v určitém období kultivace, jsou sledována vybraná růstová kritéria a morfologické a vývojové změny [116].

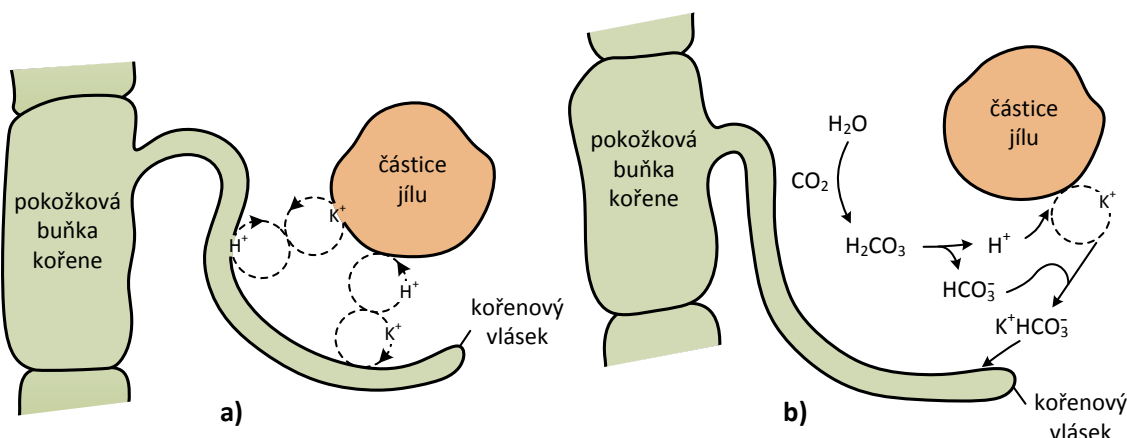
Rostliny jsou schopny přijímat minerální látky z okolního prostředí celým povrchem svého těla, čehož se využívá v zemědělství a agrochemii při tzv. hnojení na list. Naprostou většinu minerálních prvků však rostliny přijímají kořenovým vlášením z půdy ve formě iontů (kationtů nebo aniontů), které jsou rozpuštěny v půdním roztoku. Část kationtů je také adsorbována na negativně nabitý povrch půdních částic (jílůvých, humusových), jak je znázorněno na Obr. 4 [118].



Obr. 4 Výměna iontů na povrchu půdní částice podle [118]

Kořeny se svým vlášením snaží k půdním částicím přiblížit a z jejich povrchu získávají adsorbované ionty výměnou, které napomáhají vylučováním protonů H^+ nebo vydechováním CO_2 (Obr. 5). Vydechovaný CO_2 tvoří s vodou H_2CO_3 , který disociuje na H^+ a hydrogenuhličitanový anion (HCO_3^-). Kationty H^+ nahrazují kationty adsorbované na povrchu půdních částic (např. K^+ , NH_4^+) a uvolňují je do půdního roztoku. Anionty HCO_3^- pomáhají přenášet kationty ke kořenům nebo se na povrchu kořene vyměňují za anionty rozpuštěné v půdním roztoku a usnadňují jejich vstup do buněčné stěny [116,118].

Velmi významným faktorem ovlivňujícím dostupnost živin pro rostliny je pH půdy, které značně ovlivňuje rozpustnost anorganických solí. Obsah minerálních prvků v půdě a pH půdního roztoku spolu úzce souvisí a v podstatě jsou určeny charakterem matečné horniny (pH půdy na vápenatých horninách bude vyšší než pH půdy na pyritových horninách). Na vlhkých stanovištích jsou obvyklé půdy slabě kyselé (pH 5 až 6,5) nebo neutrální (pH 6,5 až 7), v suchých oblastech se vyskytují častěji půdy neutrální až zásadité (pH 7 až 9). Nejnížší pH (pH < 4) mají horská rašeliniště, kde ke snížení pH přispívá vysoký obsah huminových kyselin. Půdy s vysokým obsahem Ca^{2+} a Na^+ mohou být naopak velmi zásadité (až pH 10) [116,119].



Obr. 5 Kořenné buňky (např. kořenové vlášení) napomáhají výměně iontů na povrchu půdní částice: a) vylučováním protonů, b) vylučováním CO_2 podle [118]

Půda se správným složením a strukturou má přirozenou pufrací kapacitu a je schopna změny pH do určité míry vyrovnávat. V posledních letech se činnost člověka zasloužila o to, že je pH půdy v určitých oblastech ovlivněno a lidstvo se potýká s problémem okyselování půd. Nadměrná kyselost půdy má hned několik příčin a s nimi i důsledků pro rostliny. Pokles půdního pH způsobují kyselé deště a nevhodný způsob obhospodařování – nadměrné hnojení dusíkatými hnojivy, dlouhodobé pěstování monokultur stejných plodin, sklizeň a odvoz veškeré biomasy. Zvýšení koncentrace vodíkových iontů H^+ v půdě způsobuje zvýšenou rozpustnost některých sloučenin a při poklesu pH pod 4,7 dochází k uvolňování pro rostlinu toxických množství Al^{3+} , Fe^{2+} a Mn^{2+} . Zároveň dochází k ochuzování půdy o $H_2PO_4^-$ a MoO_4^{2-} a kationty Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , které jsou z povrchu půdních částic vytěšňovány příchozími H^+ ionty a při dešti mohou být bez užtku splaveny do spodních vod [116,119].

3.4.1 Makrobiogenní minerální prvky

Dusík – N

Dusík je minerálním prvkem, který rostliny potřebují v největším množství. V rostlinách slouží jako složka mnoha organických sloučenin různého charakteru – aminokyselin, proteinů, bází nukleových kyselin, sloučenin obsahujících pyrolová jádra (chlorofyly, cytochromy, chromofor fytochromů), kofaktorů NAD(P)H, fytohormonů a dalších sekundárních metabolitů, např. alkaloidů. Jeho nedostatek v rostlině ovlivňuje řadu důležitých fyziologických pochodů včetně asimilace CO_2 . Projevuje se inhibicí růstu i vývoje rostliny a chlorózou (nedostatek chlorofylu, tvorba světlých skvrn) především na starších listech a zvýšenou tvorbou antokyanů (ve vodě rozpustných pigmentů obsažených ve vakuolách). Rostliny přijímají dusík z půdy jako ionty NH_4^+ nebo NO_3^- , případně ve formě aminokyselin. Nejsou schopny jej přijímat přímo z atmosféry jako N_2 . V případě nedostatku N přijímají rostliny přednostně NH_4^+ . V kyselých půdách je obsah NH_4^+ vyšší, neboť v nich nitrifikace probíhá pomaleji. Pro optimální vývoj rostliny je důležitý příjem N v obou formách [115-117].

Draslík – K

Draslík je z půdy přijímán ve formě K^+ a je nejčtenějším kationtem obsaženým v rostlinách. Neváže se do stabilních sloučenin ani struktur, tvoří jen slabé komplexy s organickými kyselinami, ze kterých se snadno uvolňuje. Významně se podílí na udržování elektroneutality buněk. Spolu s doprovodnými anionty (Cl^- , malát²⁻) hraje důležitou roli v regulaci osmotických poměrů buňky, zodpovídá za pevnost rostliny. Je aktivátorem široké škály enzymů (okolo 40) v energetickém metabolismu a při proteosyntéze. Jeho nedostatek se projevuje především na starších částech rostlin, nejprve tvorbou světlých skvrn na koncích a okrajích listů nebo skvrnami roztroušenými mezi žilnatinou, později dochází k nekróze pletiv. Listy se mohou také kroutit a nepravidelně prohýbat. Stonky jsou tenké a slabé, rostliny, zejména obilniny, mohou být náchylné k poléhání [116-118].

Vápník – Ca

Vápník může být v rostlině vázaný nebo volný. Rostlinou je přijímán jako dvoumocný kation Ca^{2+} a podílí se na tvorbě poměrně stabilních avšak reverzibilních propojení makromolekul, tzv. vápníkových můstků. Je proto důležitý při tvorbě buněčných stěn a zejména středních lamel, kde tvoří vápníkové můstky hlavně mezi molekulami pektinů. Tyto vazby způsobují vyšší pevnost buněčných stěn. Nedostatek Ca^{2+} se projevuje především na mladých částech rostliny narušenou činností dělivých pletiv (meristémů), tvorbou deformovaných listů a opadáváním tvořících se plodů. Existují půdy se zvýšeným nebo sníženým obsahem Ca^{2+} a podle toho, na kterém typu se rostliny vyskytují, jsou rozlišovány na kalcifilní (vápnomilné) a kalcifobní (vápnobojné) [116-118].

Hořčík – Mg

Hořčík je malý dvoumocný kation, který je přijímán a po rostlině distribuován v podobě Mg^{2+} . Jeho příjem je inhibován přítomností dalších kationtů, především K^+ , NH_4^+ a Ca^{2+} obsažených v půdním roztoku. Mg^{2+} tvoří iontové a kovalentní vazby s dalšími molekulami. Tyto vazby, tzv. hořčíkové můstky, zajišťují správné prostorové uspořádání komponent ve stabilních i dynamických funkčních strukturách (např. při enzymatických reakcích). Strukturně je Mg^{2+} vázán v chlorofylu a hraje důležitou roli při interakci pigmentu se

strukturními proteiny anténních komplexů. Zajišťuje soudržnost podjednotek v ribozomech a je tak nezbytný pro syntézu proteinů. Nedostatek Mg^{2+} se projevuje vznikem chlorózy listové čepele mezi žilnatinou na starších listech a inhibicí růstu a vývoje v důsledku snížené schopnosti syntetizovat proteiny a RNA [116-118].

Fosfor – P

Fosfor je součástí mnoha významných sloučenin, jako jsou např. fosfolipidy v membránách, fosforylované sacharidy a bílkoviny, ribonukleová a deoxyribonukleová kyselina, adenyláty (NAD^+ , $NADP^+$) a sloučeniny ADP, ATP. Dále se účastní mnoha fyziologicky významných dějů látkového a energetického metabolismu. Z půdy je přijímán ve formě fosfátového aniontu $H_2PO_4^-$ nebo HPO_4^{2-} . Charakteristickým projevem nedostatku P jsou zakrslé rostliny s tmavě zelenými listy, které mohou mít abnormální tvar (malformace listů), nekrotické skvrny a brzy opadávají. Podobně jako u nedostatku dusíku dochází ke zvýšené tvorbě antokyanů [115,116,119].

Síra – S

Síra je v podobě aminokyselin cysteinu a methioninu součástí všech rostlinných bílkovin. Je také součástí glutathionu, bílkovin se sírou vázaným železem (např. feredoxinů) a významných koenzymů jako koenzymu A, lipoové kyseliny, thiamin pyrofosfátu a biotinu. Dále je obsažena ve fytochelatinech, peptidech, které nevznikají translací a které komplexně váží těžké kovy (zejména Cu, Cd a Pb) ve formě thiolátů. Z půdního roztoku je rostlinami přijímána jako síranový aniont SO_4^{2-} . Nedostatek S je u rostlin velmi řídký a pokud k němu dojde, projevuje se chlorózou především mladých listů, zakrslostí a zvýšenou syntézou antokyanů [116,118].

3.4.2 Mikrobiogenní minerální prvky

Chlor – Cl

Chloridové anionty Cl^- jsou snadno pohyblivé jak v půdním roztoku, tak ve vnitřním prostředí rostlin. Spolu s Ca^{2+} stabilizují komplex rozkládající vodu a uvolňující kyslík, který je asociovaný s fotosystémem II v chloroplastu. Jsou také využívány k regulaci osmotických poměrů v buňkách. V rostlinách bylo identifikováno více než sto organických látek substituovaných chlorem. Rostliny přijímají chloridové anionty v deseti- až stonásobném přebytku oproti minimálnímu nezbytnému množství a různé druhy rostlin mají na jeho množství v půdě značně rozdílné nároky. Některé rostliny se se zvýšeným obsahem Cl^- v prostředí vyrovnávají obtížně, jiné jsou naopak tolerantní. Příznaky nedostatku chloru nejsou z přírody známy. Při experimentálně navozeném nedostatku bylo pozorováno vadnutí v případě dospělých rostlin a zpomalení růstu u vyvíjejících se rostlin [116,118].

Železo – Fe

Železo je v rostlinách součástí významných enzymů energetického metabolismu (cytochromoxidázy, katalázy, peroxidázy) a přenašečů elektronů (cytochromů, bílkovin se sírou vázaným železem – např. feredoxinů) ve fotosyntetických a respiračních řetězcích. Dále je součástí enzymů fixace dusíku a redukce nitrátů a hraje významnou úlohu při syntéze chlorofylu. Vstup železa do rostlin se odehrává prostřednictvím komplexů (chelátů), případně ve formě Fe^{2+} . Při nedostatku Fe se tvoří světlé skvrny mezi žilnatinou na mladých listech.

Problémy může způsobovat i nadbytek Fe. Projevuje se poškozením chloroplastů, listy mají bronzový odstín [116,118,119].

Bor – B

Bor je jediný prvek, který je rostlinami přijímán v neiontové formě, a to jako H_3BO_3 . Jeho úloha v rostlinách není zatím zcela zřejmá. Pravděpodobně hraje významnou úlohu ve strukturní funkci v buněčné stěně, při syntéze nukleových kyselin, hormonálních odezvách a v řádne funkci některých membrán. Byla prokázána jeho nezbytnost pro klíčení pylu a růst pylové láčky. Nedostatek boru se projevuje hned několika symptomy. Inhibuje dělení buněk v meristémech, což má za následek zpomalení růstu nadzemních i kořenových částí rostlin. Na horních listech se často objevuje chloróza, listy se zabarvují bronzově a dochází k zastavení jejich růstu. V oblasti kořenů dochází k malému větvení a bývá pozorována nadměrná tvorba korku. Nadbytek boru působí na růst rostliny inhibičně a na špičkách listových čepelí lze pozorovat krystalické sraženiny [116-119].

Mangan – Mn

Mangan je do rostliny přijímán jako Mn^{2+} a je součástí supramolekulárního komplexu fotosystému II, který štěpí molekuly vody při fotosyntéze. Mangan je důležitý při tvorbě lamelární struktury tylakoidu v chloroplastech a je koenzymem nebo aktivátorem mnoha dehydrogenáz, hydroxyláz, dekarboxyláz a dalších enzymů. Nedostatek Mn není příliš častý, projevuje se tvorbou drobných světlých našedlých skvrn mezi žilnatinou, které později přejdou do tmavých nekrotických skvrn. Zasahuje především chloroplasty, ve kterých dochází k dezintegraci tylakoidů [116,118,119].

Zinek – Zn

Zinek je z půdy přijímán ve formě Zn^{2+} a přes atomy S, N a O je vázán na molekuly organických látek. Je důležitou strukturní složkou řady enzymů (alkoholdehydrogenázy, RNA polymerázy a karbonátdehydratázy), transportních proteinů a regulačních proteinů. Nedostatkem Zn dochází k výraznému zkrácení internodií (části stonku mezi místy, z kterých vyrůstají listy), zmenšení plochy listových čepelí a odumírání vzrostných vrcholů. Nadbytek Zn způsobuje chlorózu u mladých listů [116,118,119].

Měď – Cu

Měď je rostlinou přijímána jako Cu^{2+} nebo ve formě chelátu. Tvoří významnou složku struktur přenášejících jeden elektron, např. plastocyaninu, který přenáší elektrony na fotosystém I. Dále je součástí enzymů, které katalyzují oxidačně redukční reakce, obzvláště oxidáz, peroxidáz, polyfenoloxidáz a superoxiddismutáz. Má také vliv na obsah chlorofylu. Nedostatek Cu se projevuje především u mladých listů, které jsou tvarově abnormální, tmavě zelené a často zkroucené. Na koncích listů se vyskytují nekrotické skvrny. Vysoké koncentrace Cu v půdě mohou být pro rostlinu naopak toxické. Dochází k poškození plazmatické membrány buněk kořenů a inhibici růstu kořenů [116,119].

Nikl – Ni

Nikl je z půdy přijímán a v rostlině přítomen zejména jako Ni^{2+} . Tvoří strukturní složku ureázy, enzymu důležitého v metabolismu dusíku. To jej činí významným obzvláště v případě kulturních rostlin přihnojovaných močovinou. Ni se dále podílí na tvorbě komplexů s kyselinou citronovou a cysteinem, přes atomy S, N nebo O je schopen se vázat i na proteiny

a ovlivňovat aktivitu především hydrolytických enzymů. Při nedostatku Ni dochází k akumulaci močoviny v listech rostlin a na jejich koncích se objevují nekrotické skvrny [116,117,119].

Molybden – Mo

Molybden je rostlinou přijímán jako molybdenanový anion MoO_4^{2-} a v této formě je také po rostlině distribuován. Tento prvek má nezastupitelnou funkci v metabolismu dusíku a síry. Je složkou nitrátoreduktázy a sulfitoreduktázy. Jeho nedostatek je vzácný. Pokud se vyskytne, projevuje se chlorózou mezi žilnatinou listů nejdříve u starších a později i u mladších listů. Jiným projevem je znetvoření a hnědnutí okrajů listů, které odumírají, aniž se u nich chloróza vyvine [116,118,119].

3.5 Rizikové prvky

Hladinu živin v půdě lze upravovat hnojením. K tomu lze využít různé typy hnojiv, pomocných půdních látek či pomocných rostlinných přípravků, které však mohou obsahovat i nežádoucí látky. V České republice existuje Zákon o hnojivech, který definuje rizikové prvky a určuje jejich limitní hodnoty v hnojivech, pomocných půdních látkách, pomocných rostlinných přípravcích a substrátech. Za rizikové prvky jsou zde označeny takové prvky, které mohou nepříznivě ovlivnit vlastnosti půdy, kvalitu produkce nebo potravní řetězec. Do této skupiny tak byly zařazeny As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, F, Hg, Mo, Ni, Pb, V, Zn a Tl [120]. Všechny tyto prvky mohou při určitých koncentracích škodlivě působit na člověka a ostatní biotické složky ekosystémů. Jak škodlivé (toxické) účinky jednotlivých prvků mohou být, je popsáno níže.

Arsen – As

Arsen je ve formě kovu toxický jen nepatrně, ale v organismu je metabolizován na látky toxické (např. As_2O_3). Sloučeniny arsenu patří k nejdéle známým jedům. Tento prvek je toxikologicky dobře probádán, jeho karcinogenita je známá od roku 1820 a byly prokázány i mutagenita a teratogenita. Obecně platí, že sloučeniny trojmocného arsenu jsou akutně podstatně více toxické než sloučeniny arsenu pětímocného. Ten vykazuje významnější karcinogenní účinky. Rovněž ekotoxicita arsenu je význačná. Ve vysokých koncentracích je arsen toxický pro rostliny, způsobuje snížení úrodnosti kulturních rostlin (např. ječmen) a citlivě na něj reagují i stromy [121].

Beryllium – Be

Beryllium a jeho sloučeniny (s výjimkou křemičitanů hlinito-beryllnatých) jsou klasifikovány jako látky vysoce toxické. Tato toxicita je přičítána schopnosti beryllia snadno vytěšňovat některé biogenní prvky (především Mg^{2+}). Orálně dochází k poškození jater, ledvin a krvetvorby. Inhalace vede přes dráždění a zánětu nosohltanu až k vážnému onemocnění tzv. berylióze. Beryllium a jeho sloučeniny jsou u nás klasifikovány jako karcinogeny kategorie 2 [121].

Kadmium – Cd

Tento prvek je významně toxický. Jeho jedovatost se vysvětluje inhibicí některých enzymů (tzv. sulfhydrylových – vazbou na $-\text{SH}$ skupinu), zásahem do metabolismu Zn, Cu, Ca a sacharidů (inhibice inzulínu). Akutní otrava je známá z tavení Cd a jeho slitin ("horečka

slévačů"). Při požití vyvolávají jeho sloučeniny stejné příznaky, jaké jsou známy při otravě klobásový jedem – botulotoxinem, což někdy vedlo k mylné diagnóze (slinění, pálení a křeče žaludku, zvracení, průjem, závratě, bezvědomí až smrt). Chronické otravy jsou nespecifického průběhu – nespavost, hubnutí, zažívací potíže, dušnost, celková ochablost a vyčerpání. Zubní sklovina (hlavně okolo krčků) je impregnována dozlatova (CdS). Intoxikace je dobře popsána. V Japonsku došlo ke kontaminaci rýže sloučeninami Cd (onemocnění itai – itai tj. něco jako bolí – bolí), končící zborcením kostí (imobilita), poškozením jater, plic a ledvin, rakovinou prostaty apod. Sloučeniny Cd způsobují u mužů neplodnost. Dále inhibují tvorbu hemoglobinu, podporují vznik hypertenze. Cd sloučeniny jsou považovány podle IARC za pravděpodobně karcinogenní pro člověka, pravděpodobně se jedná i o teratogeny [121].

Kobalt – Co

Kobalt patří mezi prvky esenciální, především jako součást vitamínu B12, který ovlivňuje tvorbu erytrocytů. Akutní otravy jsou vzácné, chronické se projevují poškozením jater, ledvin a astmatem. Některé sloučeniny kobaltu jsou podezřelé z karcinogenity [121].

Chrom – Cr

Také chrom je esenciálním prvkem ovlivňujícím metabolismus cukrů a tuků. Toxické účinky Cr^{2+} a Cr^{3+} jsou velmi malé, naopak u Cr^{6+} velmi závažné. Dichromany jsou podle zákona v ČR klasifikovány jako vysoce toxické. Toxicita vyplývá zřejmě z jejich oxidačních vlastností, rozpustné sloučeniny mají charakter mutagenní a karcinogenní. Sloučeniny jsou výrazně nefrotoxické a hepatotoxické. Inhalace prachu sloučenin Cr^{6+} vyvolává dráždění, vředy a puchýře na pokožce, perforace nosního septa, někdy je postižena Eustachova trubice, střední ucho (až perforace bubínku), hrtan, vazy hlasové, průdušnice. Možný vznik nádorů plic, nosní dutiny, zažívacího traktu. Sloučeniny Cr^{6+} jsou u nás vedeny jako karcinogeny, některé jako mutageny či látky toxické pro reprodukci [121].

Měď – Cu

I měď patří mezi esenciální prvky (enzymatické systémy, krvetvorba a další). Akutní otrava sloučeninami mědi se projevuje nevolností (nausea), anemií, křečemi, kómatem a smrtí. Je patrné poškození jater a ledvin. Expozice parám Cu nebo CuO vyvolává horečku z působení kovů ("horečka slévačů") [121].

Fluor – F

Fluor je plyný prvek s vysokou chemickou reaktivitou, a proto i s mimořádnými dráždivými a leptavými schopnostmi. Jeho přímý účinek lze těžko rozlišit od účinku vznikajících látek, např. při reakci s H_2O . Proud plynného fluoru působí na tkáň stejně jako plamen, při nižších koncentracích vznikají otoky. Zasažená místa intenzivně bolí a velmi špatně se hojí. Inhalace vede ke vzniku edému plic, zánětu dýchacích cest a spojivek. Anorganické sloučeniny fluoru lze podle převládajících toxických účinků rozdělit na dvě skupiny. Fluor, fluorovodík a kyselina fluorovodíková způsobují převážně dráždivý účinek a v případě látek jako jsou fluoridy a fluorokřemičitany převažuje celková toxicita.

Fluorovodík (HF) je dýmající kapalina, která při styku s kůží způsobí těžká a bolestivá poleptání. Inhalace vyšší koncentrace vede ke zvracení, dechovým obtížím a smrti. Nižší koncentrace vyvolává kašel, dušení, třesavku a po době latence cca 48 hodin se dostaví horečka, svírání na prsou a kašel. Příznaky této otravy mohou přetrvávat i několik měsíců. Chronicky může dojít k zánětům hrtanu, průdušek, perforaci nosního septa, ztrátě čichu,

poklesu krevního tlaku, bradykardii (zpomalení tepu), poškození zubů, žaludečním katarům, zánětům kůže a dalším.

Kyselina fluorovodíková ($\text{HF} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, koncentrovaná je 45%) má mimořádně silný místní účinek a způsobuje vznik hlubokých těžce hojitelných nekrot. Při jejím požití se vedle leptavých účinků projevuje také celková toxicita fluoridového iontu.

Fluoridy (F^-) jsou nejedovatější z halogenidů. Zasahují do celé řady enzymatických dějů, váží vápník. Akutně při požití vyvolávají dráždivé účinky, jako jsou bolesti břicha, zvracení, průjemy, dále změny srdeční činnosti a rozšíření zornic. V případě přežití může být následkem porucha ledvin (až anurie) a žloutenka, která způsobuje poruchy jater. Znamkou chronické intoxikace je tzv. fluoróza a projevuje se výskytem bílých skvrn na zubní sklovině, které později přejdou do hnědé až černé. Dále dochází ke ztlustění kostí, kalcifikaci vazů (pánvev, páteř), bolesti kloubů a zad, snadné lámavosti kostí, anemii a snížení obsahu hemoglobinu při zvýšeném počtu červených krvinek.

Fluoridy a HF mají svůj význam i z hlediska ekotoxikologie. Schopnost rostlin kumulovat F (ke vstřebání dochází převážně listy) vede k nekrotizaci listů, odumírání pletiva a úhynu rostliny [121].

Rtuť – Hg

Rtuť je jedním z nejdéle známých kovů a také průmyslových jedů. Její sloučeniny poškozují nervový systém, játra, ledviny a snadno pronikají i do plodu v těle matky. Toxické vlastnosti Hg jsou závislé na způsobu aplikace a na chemickém složení sloučeniny. Elementární rtuť se vstřebává převážně plicemi, méně kůže a prakticky vůbec přes zažívací trakt. Akutní intoxikace (např. inhalace pár rtuti) je provázena pálením v ústech, sliněním, bolestmi břicha, krvavými průjemy, zduřením slinné žlázy a zánětem dutiny ústní a vypadáváním zubů. Kolem zubních krčků se tvoří šedivý lem (HgS). K úmrtí dochází s kolapsem ledvin. Chronická intoxikace (anorganické sloučeniny) má obdobný průběh jako akutní. Dále vznikají pestré nervové poruchy, nesoustředěnost, nesnášenlivost, zapomnětlivost, třes (rty, víčka, ruce, jazyk), poruchy zraku, sluchu a rovnováhy, halucinace, nesrozumitelná řeč, celková zchátalost – kachexie. Roční příjem Hg by u člověka neměl přesáhnout 5 mg. Příjem 15 mg/rok již způsobuje otravu se zřetelným poškozením [121].

Molybden – Mo

Molybden se řadí mezi esenciální stopové prvky. Je obsažen např. ve flavoproteinových enzymech. Otravy jsou velmi vzácné. Je popisován vznik chudokrevnosti a hepatotoxický a nefrotoxický účinek. Inhalace prachu vede k dráždění dýchacích cest, při masivní expozici hrozí vznik plicního edému [121].

Nikl – Ni

Nikl je v organismu přítomen ve stopovém množství, ale zatím nebyl spojen s žádnou biologickou funkcí. Jeho sloučeniny patří mezi dlouho známé kožní alergen. Akutní otrava se projevuje poškozením zažívacího traktu, cév, ledvin, srdce a CNS. Chronické otravy se projevují především onemocněním pokožky (dermatitida, tzv. "niklový svrab"), alergiemi, rakovinou plic a nosní přepážky. Sloučeniny NiO , Ni_2O_3 , NiO_2 , NiS , Ni_2S_3 jsou v ČR řazeny mezi karcinogeny kategorie 1 a Ni(CO)_4 (mimořádně toxická kapalina) mezi karcinogeny kategorie 3 a látky toxické pro reprodukci kategorie 2 [121].

Olovo – Pb

Olovo je dalším kovem, který patří mezi nejstarší průmyslové jedy. Akutní otravy jsou dnes vzácné (tzv. saturnismus, resp. plumbismus), spíše dochází k otravám chronickým, které souvisí se znečištěním životního prostředí. Účinek olova na člověka je velmi složitý. Má vliv na krevní barvivo a červené krvinky, nervový systém, svalstvo a cévy, zažívací trakt, ledviny a žlázy s vnitřní sekrecí. Dále ovlivňuje reprodukční schopnosti (teratogenita, embryotoxicita). Olovo je kumulativním jodem, který se váže na červené krvinky a ukládá se převážně v kostech [121].

Vanad – V

Vanad má nefrotoxický, hepatotoxický účinek a působí na gastrointestinální ústrojí, CNS a cévy. Časté jsou průmyslové otravy, které jsou důsledkem především inhalace prachu V_2O_5 . Nejobvyklejší jsou dráždivé účinky – slzení, pálení očí, záněty plic až smrt. Při požití dochází ke křečím, obrně, nevolnosti či bezvědomí. Smrtící dávka vanadu je asi 60–120 mg (v závislosti na sloučenině) [121].

Zinek – Zn

Zinek je dalším esenciálním prvkem, který je především součástí některých enzymatických systémů. Jeho nedostatek způsobuje malý vzrůst a opožděje pubertu. Některé zinečnaté soli působí leptavě, případně způsobují nevolnost a zvracení (mají emetický účinek). Zn^{2+} aplikován intravenózně působí tlumivě na CNS. Chronická otrava vede k degeneraci pankreatu, zástavě růstu a neplodnosti. Při práci s roztaveným Zn, případně při práci v prašném prostředí ZnO se projevuje profesionální otrava (tzv. "horečka slévačů"). Její projevy jsou sladko v ústech, kašel, únava, bolesti hlavy, třesavka a horečka. Po několika hodinách se obvykle vše vrátí k normálu. Příčinou je pravděpodobně alergická reakce na bílkoviny denaturované působením dýmu či prachu ZnO [121].

Thallium – Tl

Thallium je vysoce toxické v podstatě ve všech svých sloučeninách. Na akutní průběh intoxikace má výrazný vliv velikost dávky. Velká dávka způsobuje delirium, křeče, hluboké bezvědomí, smrt (není zasažen trávicí trakt). Menší dávka vyvolává zvracení (často krvavé) a průjmy (někdy zácpu). Malé dávky jsou pak příčinou nechutenství, hubnutí, bolesti břicha, slinění a zrychleného tepu. Chronické otravy jsou vzácné, někdy na ně upozorní až ztráta vlasů. Mezi další příznaky patří postižení nervů (polyneuritidy), poškození zraku a sluchu a psychické poruchy, jako jsou například hysterie, psychózy, delirantní stavy a další [121].

V důsledku uvedených škodlivých účinků, je třeba koncentrace uvedených prvků v životním prostředí hlídat. Novela vyhlášky Ministerstva zemědělství č. 474/2000 Sb., o stanovení požadavků na hnojiva, která nabyla účinnosti 1. září 2009 (ve Sbírce zákonů uvedena pod číslem 271/2009 Sb.), vymezuje limitní hodnoty těžkých kovů v hnojivech, pomocných půdních látkách, pomocných rostlinných přípravcích a substrátech. Mezní hodnoty jsou uvedeny v příloze č. 1 této vyhlášky a v závislosti na typu hnojiva se liší. Přehled typů hnojiv, jak jsou ve vyhlášce obecně rozdělena, uvádí Tabulka 11 a jim odpovídající limitní hodnoty rizikových prvků shrnuje Tabulka 12 [120].

Tabulka 11 *Přehled typů hnojiv [120]*

označení	typ hnojiva
I	minerální hnojiva, pomocné půdní látky, pomocné rostlinné přípravky
I-a	minerální hnojiva s fosforečnou složkou, u nichž je hmotnostní zlomek celkového fosforu jako P_2O_5 5 % a více
I-b	minerální hnojiva s fosforečnou složkou, u nichž je hmotnostní zlomek celkového fosforu jako P_2O_5 menší než 5 %, ostatní minerální hnojiva neobsahující fosfor, pomocné půdní látky, pomocné rostlinné přípravky
I-c	minerální vápenatá a hořečnato vápenatá
II	organická hnojiva, substráty, statková hnojiva
II-a	substráty
II-b	organická a statková hnojiva se sušinou nad 13 %
II-c	organická a statková hnojiva se sušinou nejvýše 13 %
III	organominerální hnojiva

U organominerálních hnojiv nejsou limity přesně nastaveny, podle složení hnojiva a způsobu jeho použití se uplatní limity pro minerální nebo pro organická hnojiva. Zákon také vymezuje maximální aplikační dávku v případě organických a statkových hnojiv a její hodnota se odvíjí od množství sušiny. Pro organická a statková hnojiva se sušinou nad 13 % je maximální aplikační dávka 20 tun sušiny na hektar v průběhu 3 let. Pro ty se sušinou nejvýše 13 % je tato dávka 10 tun sušiny na hektar v průběhu 3 let [120].

Tabulka 12 *Limitní hodnoty rizikových prvků v hnojivech, pomocných půdních látkách, pomocných rostlinných přípravcích a substrátech [120]*

typ hnojiva	Cd	Pb	Hg	As	Cr	Cu	Mo	Ni	Zn
	(mg.kg ⁻¹)								
I-a	50 ¹⁾	15 ²⁾	1 ²⁾	10 ²⁾	150 ²⁾	–	–	–	–
I-b³⁾	1 ⁴⁾	30	1	10	50	–	–	–	–
I-c³⁾	1,5	30	0,5	20	50	–	–	–	–
II-a⁵⁾	2 ⁶⁾	100	1	20	100	100	5 ⁷⁾	50	300
II-b⁵⁾	2	100	1	20	100	150	20	50	600
II-c⁵⁾	2	100	1	20	100	250	20	50	1200

¹⁾ mg.kg⁻¹ P_2O_5

²⁾ mg.kg⁻¹ hnojiva

³⁾ mg.kg⁻¹ hnojiva, pomocné půdní látky, pomocného rostlinného přípravku

⁴⁾ 5 mg.kg⁻¹ u hnojiv obsahujících pouze zinek jako součást určující typ

⁵⁾ mg.kg⁻¹ sušiny

⁶⁾ 1 mg.kg⁻¹ pro substráty určené pro pěstování zeleniny a ovoce

⁷⁾ neplatí pro substráty používané v zahradnictví vyjma těch, které jsou používány k pěstování ovoce a zeleniny

Společně s novelou zákonů o odpadech a o ochraně zemědělského půdního fondu byla do zákona o hnojivech včleněna i problematika sedimentů využitelných na zemědělské půdě. Tento krok tak umožňuje dobře kontrolovatelné využívání vhodných sedimentů na zemědělské půdě, které bude mít jasně daná pravidla. Podrobnosti uvádí vyhláška Ministerstva zemědělství ČR č. 257/2009 Sb., o používání sedimentů na zemědělské půdě, která také nabyla účinnosti 1. září 2009. Tato vyhláška stanovuje podmínky a způsob používání sedimentů na zemědělské půdě, způsob vedení evidence o použití sedimentů, požadavky na vlastnosti sedimentu, postupy při rozboru sedimentu a půdy, včetně metod odběru vzorků. Vyhláška dále stanovuje maximální přípustné hodnoty rizikových prvků a látek, které mohou být v půdě a sedimentech obsaženy. V odůvodněných případech může také ukládat provedení ekotoxikologických testů. Příloha č. 1 a příloha č. 3 k této vyhlášce definuje limitní hodnoty rizikových prvků v sedimentu a limitní hodnoty rizikových prvků v půdě, na kterou má být sediment použit. Tyto mezní hodnoty shrnuje Tabulka 13.

Tabulka 13 Limitní hodnoty rizikových prvků v sedimentu pro použití na zemědělské půdě a v půdě, na kterou má být sediment použit [120]

	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg ¹⁾	Ni	Pb	V	Zn
	(mg.kg ⁻¹ sušiny)										
sediment	30	5	1,0	30	200	100	0,8	80	100	180	300
běžné půdy²⁾	20	2	0,5	30	90	60	0,3	50	60	130	120
lehké půdy³⁾ (písky, hlinité písky,	15	1,5	0,4	20	55	45	0,3	45	55	120	105
šterkopísky)											

¹⁾ Obsah Hg se stanoví jako celkový obsah; obsahy ostatních prvků, tj. As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn se stanoví extrakcí lučavkou královskou.

²⁾ Běžné půdy – písčito-hlinité, hlinité, jílovitohlinité a jílovité půdy, které zaujímají převážnou část zemědělsky využívaných půd. Jedná se o půdy s normální variabilitou prvků, s normálním půdním vývojem v různých geomorfologických podmínkách, v tomto pojetí včetně půd na karbonátových horninách.

³⁾ Lehké půdy – půdy vzniklé na velmi lehkých a chudých matečních horninách jako jsou písky a šterkopísky. Při vymezení těchto půd se vychází ze zastoupení jemných částic (do 0,01 mm), které tvoří maximálně 20 %. Tyto půdy se vyznačují velmi nízkou absorpční kapacitou.

4 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

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. Literární rešerše zaměřená na toto téma (viz kap. 3.1) ukazuje, že možné neenergetické aplikace této unikátní přírodní suroviny velmi úzce souvisí s jeho složením a povrchovou strukturou. Publikované práce ukazují výhody použití lignitu v roli chemické suroviny, zdroje huminových látek, suroviny pro výrobu různých hnojiv, hnojiva samotného, pomocné půdní látky či pomocného rostlinného přípravku a v neposlední řadě i všestranného sorbentu.

Souhrnným 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, jejichž výsledky dokládají významné sorpční schopnosti jihomoravského lignitu.

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.

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Jihomoravský lignit

V experimentální části této disertační práce byl používán jihomoravský lignit těžený v dole Mír Mikulčice na Hodonínsku, jehož obecná charakterizace byla zmíněna v teoretickém úvodu v kap. 2.3. Lignit byl využíván přímo v jeho přírodním stavu drcený nebo mletý s minimálním množstvím úprav, které představovalo prakticky jen sušení. Drcený lignit reprezentovala nejjemnější dolem Mír dodávaná frakce, tj. menší než 30 mm. Velikost částic mletého lignitu byla menší než 2 mm.

Drcený lignit v surovém stavu byl použit ke studiu jeho chemických vlastností prostřednictvím loužení dle norem pro melioranty a stimulanty růstu [122-125]. Vlhkost tohoto vzorku byla stanovena dle postupu uvedeného v kap. 5.1.2 na 41,2 %.

Drcený lignit přesušený za laboratorních podmínek s konečnou vlhkostí 30–35 % byl použit ke strojní výrobě lignitových granulí.

Ve všech dalších experimentech byl používán mletý lignit, který byl přesušený v sušárně při 105 °C po dobu 24 hodin. Vlhkost takto upraveného vzorku činila 6–7 %.

5.1.1 Sušení mletého lignitu

Pomletý lignit byl rovnoměrně rozprostřen na hliníkové desce a po dobu 24 hodin sušen v sušárně při teplotě 105 °C. Deska s vysušeným lignitem byla po 24 hodinách vyjmuta ze sušárny a lignit na ní ponechán po dobu 3 až 4 dnů volně v laboratoři, aby došlo k ustálení vlhkosti ve vzorku. Přesušený lignit byl následně skladován v uzavřené plastové prachovnici.

5.1.2 Stanovení vlhkosti lignitu

Na tři předem zvážené Petriho misky bylo na analytických vahách naváženo po 1,5 g lignitu, misky byly vloženy do sušárny a tam ponechány při teplotě 105 °C po dobu 4 hodin. Po uplynutí této doby byly misky přemístěny do exsikátoru a po vychladnutí opět zváženy. Z rozdílu určených hmotností lignitu před a po sušení byl vypočten procentuální obsah vlhkosti.

5.2 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 (ČSN EN 13037 Půdní melioranty a stimulanty růstu – Stanovení pH, ČSN EN 13038 Půdní melioranty a stimulanty růstu – Stanovení elektrické konduktivity, ČSN EN 13651 Půdní melioranty a stimulanty růstu – Extrakce živin rozpustných v chloridu vápenatém / DTPA (CAT), ČSN EN 13652 Půdní melioranty a stimulanty růstu – Extrakce živin a prvků rozpustných ve vodě) [122-125]. Normy udávají objemový poměr vzorek : loužicí činidlo 1 : 5 (navážka vzorku odpovídající 60 ml na 300 ml loužicího činidla) a dobu loužení 1 hodina.

5.2.1 Loužicí činidla

Jako loužicí činidla byly v této disertační práci použity deionizovaná voda, vodné roztoky o pH ~2, 4, 8, 9 a 10 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.

pH vodných roztoků o různém počátečním pH bylo upravováno roztoky $0,1 \text{ M}$ HCl a $0,1 \text{ M}$ NaOH . Roztoky NaOH byly připraveny z převařené deionizované vody.

Směs $\text{CaCl}_2/\text{DTPA}$ (CAT) byla připravena dle normy ČSN EN 13651 s využitím CaCl_2 namísto $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

5.2.1.1 Příprava extrakčního roztoku $\text{CaCl}_2/\text{DTPA}$

Extrakční roztok $\text{CaCl}_2/\text{DTPA}$ byl připraven smícháním jednoho dílu koncentrovaného roztoku $\text{CaCl}_2/\text{DTPA}$ s devíti díly deionizované vody. Dle normy by se pH takto připraveného roztoku mělo pohybovat v rozsahu hodnot od pH 2,6 do pH 2,65.

Koncentrovaný roztok $\text{CaCl}_2/\text{DTPA}$ byl připraven následovně: $11,097 \text{ g}$ CaCl_2 a $7,88 \text{ g}$ DTPA bylo rozpuštěno v 800 ml horké (80°C) deionizované vodě a mícháno na magnetické míchačce po dobu 2 hodin při teplotě $75 \pm 10^\circ \text{C}$. Ochlazený roztok byl v odměrné baňce doplněn na objem 1000 ml deionizovanou vodou.

5.2.2 Metodika loužících experimentů

Loužení bylo prováděno v závislosti na použitém objemu v 50 ml PP centrifugačních zkumavkách s kónickým dnem a šroubovým uzávěrem, 100 ml PE širokohrdlých lahvích se šroubovým uzávěrem, 250 ml PP centrifugačních lahvích Nalgene se šroubovým uzávěrem nebo 1000 ml PE širokohrdlých lahvích se šroubovým uzávěrem.

Předem navážený lignit byl v uvedených 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 a třepány při rychlosti otáčení 20 ot.min^{-1} po zvolenou dobu.

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. 6.1.

5.2.2.1 Loužení po dobu 24 hodin

Loužení po dobu 24 hodin bylo provedeno v deionizované vodě a vodných roztocích o různém pH. Přímo v suspenzích lignit : loužicí činidlo bylo měřeno pH a specifická elektrická vodivost po 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 a po 24 hodinách třepání. Poměr lignit : loužicí činidlo byl 150 g.l^{-1} . Konkrétní použité navážky lignitu m (g), objemy extrakčních činidel V (ml), objemy nádobek V_n (ml), ve kterých byly lignitové suspenze třepány a počtem opakování $n_{\text{opak.}}$, shrnuje Tabulka 14.

V deionizované vodě bylo toto měření provedeno následně i pro několik dalších poměrů lignit : deionizovaná voda, jejichž výčet spolu s konkrétními navážkami lignitu, objemy deionizované vody, objemy použitých nádobek a počtem opakování ukazuje Tabulka 15.

Tabulka 14 *Přehled konkrétních navážek lignitu a objemů loužicího činidla používaných při loužení mletého lignitu po dobu 24 hodin při poměru lignit : loužicí činidlo 150 g.l⁻¹*

loužicí činidlo	<i>m</i> (g)	<i>V</i> (ml)	<i>V_n</i> (ml)	<i>n_{opak.}</i>
deionizovaná voda	9	60	100	10
vodný roztok o pH~2	4,5	30	50	10
vodný roztok o pH~4	4,5	30	50	10
vodný roztok o pH~8	4,5	30	50	10
vodný roztok o pH~9	4,5	30	50	10
vodný roztok o pH~10	4,5	30	50	10

Tabulka 15 *Přehled konkrétních navážek lignitu a objemů deionizované vody používaných při loužení mletého lignitu po dobu 24 hodin při studiu vlivu loužicího poměru*

poměr lignit : činidlo (g.l ⁻¹)	<i>m</i> (g)	<i>V</i> (ml)	<i>V_n</i> (ml)	<i>n_{opak.}</i>
50	1,25	25	50	3
150	3,75	25	50	3
300	7,5	25	50	3
400	10	25	50	3
500	12,5	25	50	3
600	15	25	50	3

5.2.2.2 Loužení během první hodiny

Loužení během první hodiny bylo provedeno v deionizované vodě. Doba loužení byla 5, 15, 30, 45 a 60 minut. Hodnoty pH a specifické elektrické vodivosti byly měřeny jednak přímo v suspenzi a pro srovnání i v supernatantu, kdy byly vzorky odstředěny při 4000 ot.min.⁻¹ za chlazení na teplotu 15 °C po dobu 15 minut. Pro každou uvedenou dobu loužení byl připravován samostatný vzorek. Poměr lignit : loužicí činidlo byl opět 150 g.l⁻¹ (navážka lignitu byla 4,5 g, objem vody 30 ml). Vše bylo provedeno ve třech opakováních.

5.2.2.3 Opakované loužení

Opakované loužení bylo provedeno v deionizované vodě. Vodná suspenze lignitu byla vždy 1 hodinu třepána, poté byla odstředěna při 4000 ot.min.⁻¹ za chlazení na teplotu 15 °C po dobu 10 minut a supernatant nahrazen novým množstvím čerstvého loužicího činidla (deionizované vody). Toto měření bylo provedeno pro základní studovaný poměr lignit : deionizovaná voda 150 g.l⁻¹ a následně i pro několik dalších poměrů, jejichž výčet spolu s konkrétními navážkami *m* (g), objemy deionizované vody *V* (ml), objemy použitých nádobek *V_n* (ml) a počtem opakování *n_{opak.}* ukazuje Tabulka 16. V získaných supernatantech bylo měřeno pH a specifická elektrická vodivost. V případě loužení lignitu v základním studovaném poměru 150 g.l⁻¹ byla navíc v prvním, druhém a třetím výluhu provedena prvková analýza.

Tabulka 16 *Přehled konkrétních navážek lignitu a objemů loužicího činidla používaných při opakovaném loužení mletého lignitu*

poměr lignit : činidlo (g.l⁻¹)	m (g)	V (ml)	V_n (ml)	n_{opak.}
150	15	100	250	6
50	1,5	30	50	3
150	4,5	30	50	3
300	9	30	50	3
400	12	30	50	3
500	15	30	50	3
600	18	30	50	3

5.2.3 Loužení surového lignitu

Bylo provedeno přesně dle norem v deionizované vodě a extrakčním roztoku CaCl₂/DTPA ve třech opakováních. 45 g předváženého surového drceného lignitu bylo v lahvi o objemu 1000 ml převrstveno 300 ml daného extrakčního činidla, lahev byla uzavřena, její obsah protřepán v ruce a pak 1 hodinu třepán na překlopné třepačce. Ve vzorcích bylo stanoveno pH, specifická elektrická vodivost a loužitelné živiny a prvky.

5.2.4 Příprava výluhů pro kvantitativní analýzu

Výluhy pro kvantitativní analýzu byly připraveny tak, že lignitové suspenze byly nejdříve odstředěny při 4000 ot.min.⁻¹ teplotě 15 °C po dobu 10 minut a získané supernatanty byly následně ještě přefiltrovány přes stříkačkový filtr Millipore s velikostí pórů 0,2 µm.

5.2.5 Přístroje a metody analýzy

Vzorky byly třepány na laboratorní překlopné třepačce Heidolph Reax 2 a odstřeďovány pomocí centrifugy Rotina 46 R (Hettich Zentrifugen).

Pro měření pH a specifické elektrické vodivosti byl používán pH metr Mettler Toledo SevenEasy S20 a konduktometr Mettler Toledo Seven Easy S30.

Prvková analýza výluhů byla provedena metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) na přístroji ICP-MS Thermo X-Series II. Toto zařízení má peltierem chlazenou mlžnou komoru, využívá argonové plazma, kolizní cela pro redukci interferencí je v módu He/H a jako hmotnostní analyzátor slouží kvadrupól.

Anionty a kationty byly stanoveny ve Vodohospodářských laboratořích Povodí Moravy s.p.

5.3 Sorpce barviv na jihomoravském lignitu

5.3.1 Přehled studovaných barviv

Další součástí této disertační práce bylo studium sorpce textilních barviv na jihomoravském lignitu. Pro tyto účely byla zvolena bazická textilní barviva. Jsou to kationaktivní barviva, která se v roztoku ionizují, přičemž chromofor nese kladný náboj. Tento náboj je delokalizován v celém chromoforovém systému. Báze barviv jsou bezbarvé,

barevnost se objeví teprve se vznikem soli. Z neutrální nebo slabě kyselé lázně barví vlnu, hedvábí, mořená celulosová vlákna, vlákna z acetátu celulózy a vlákna modifikovaného polyesteru. Největší význam mají pro barvení polyakrylonitrilových (PAN) vláken, která jsou kyselé povahy [126,127].

Přehled studovaných textilních barviv uvádí Tabulka 17. Přehled zahrnuje obchodní název jednotlivých barviv, jejich výrobce, zadané označení používané v této práci a charakteristické absorpční maximum daného barviva $\lambda_{\max}$. Dále, pokud výrobce uvádí, je u některých barviv uveden název podle colour indexu (C. I. Generic name) a registrační číslo CAS.

Tabulka 17 Přehled studovaných barviv

obchodní název	výrobce	označení	$\lambda_{\max}$ (nm)	C. I./CAS
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 CAS 116844-54-3
Bezacryl Red GRL 180 %	Bezema	BR	529	C.I. Basic Red 46 CAS 12221-69-1
Maxilon Yellow M-3RL	Ciba-Geigy	MY	422	C.I. Basic Yellow 91 CAS 83929-81-1
Bezacryl Golden Yellow GL 200%	Bezema	BY	437	C.I. Basic Yellow 28 CAS 54060-92-3

5.3.2 Metoda analýzy a vyhodnocení výsledků sorpce barviv

Koncentrace barviva v roztoku byla sledována pomocí UV-VIS spektroskopie (Hitachi U-3300, Varian Cary 50 a Hitachi U-3900H). Z naměřených absorpčních spekter byla odečítána hodnota absorbance odpovídající charakteristické vlnové délce daného barviva a z ní na základě předem stanovených kalibračních křivek byla určena koncentrace zbylého barviva v roztoku c_R a dále pak procentuální odstranění barviva z roztoku $R_{\%}$ a množství nasorbovaného barviva na 1 g lignitu q , které byly počítány dle níže uvedených vztahů (7) a (8).

Procentuální odstranění barviva je dáno vztahem

$$R_{\%} = \frac{c_i - c_R}{c_i} \cdot 100, \quad (7)$$

kde c_i (g.l^{-1}) je počáteční koncentrace barviva v roztoku a c_R (g.l^{-1}) je koncentrace zbylého barviva v roztoku.

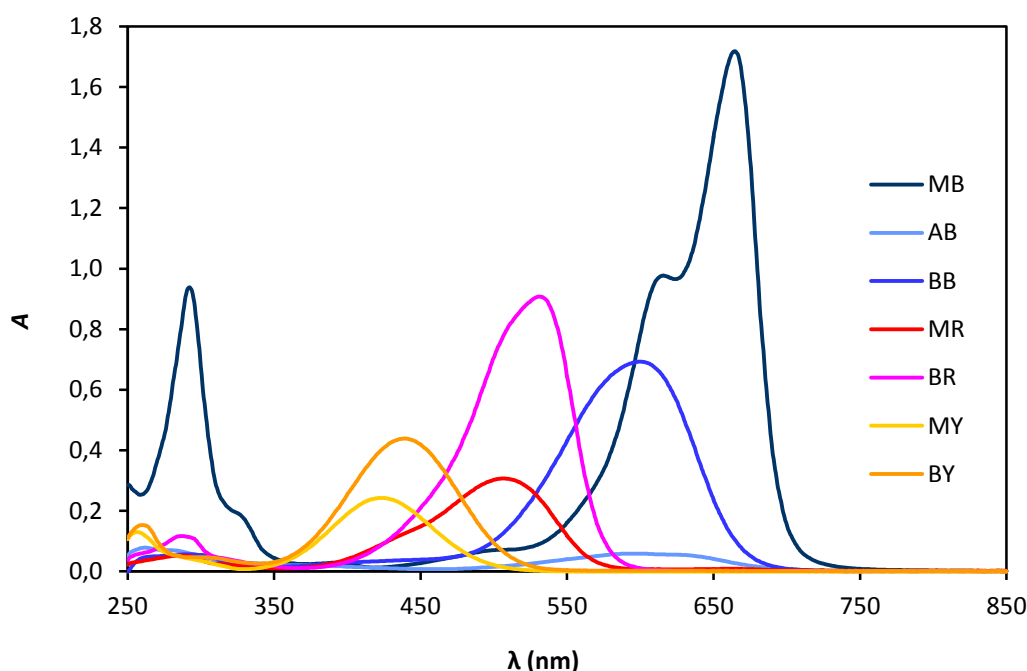
Množství barviva nasorbovaného na 1 g lignitu je dáno vztahem

$$q = \frac{(c_i - c_R)V}{m}, \quad (8)$$

kde c_i (g.l^{-1}) je počáteční koncentrace barviva v roztoku, c_R (g.l^{-1}) je koncentrace zbylého barviva v roztoku, V (l) je objem sorbovaného roztoku barviva a m (g) je hmotnost lignitu.

5.3.3 Sestrojení kalibračních křivek

Roztoky barviv pro sestrojení kalibračních křivek byly připraveny ředěním zásobního roztoku daného barviva o koncentraci 1000 mg.l^{-1} deionizovanou vodou na požadované koncentrace. Absorpční spektra byla měřena v plastových kyvetách z polymethylmethakrylátu (PMMA) s délkou optické dráhy 10 mm v rozsahu vlnových délek 250–850 nm. Měření bylo prováděno na UV-VIS spektrofotometrech Hitachi U-3300, Varian Cary 50 a Hitachi U-3900H. Z naměřených spekter byla odečtena absorpční maxima a jim odpovídající vlnové délky. Ze získaných dat byly určeny charakteristické vlnové délky absorpčních maxim jednotlivých barviv a sestrojeny kalibrační závislosti naměřené absorbance na koncentraci barviva v roztoku. Naměřená UV-VIS absorpční spektra pro jednotlivá barviva ukazuje Obr. 6. Charakteristické vlnové délky absorpčních maxim, extinkční koeficienty získané ze směrnic kalibračních křivek a jim odpovídající korelační koeficienty pro jednotlivá barviva z měření na třech různých UV-VIS spektrofotometrech shrnuje Tabulka 18.



Obr. 6 UV-VIS absorpční spektra vodných roztoků sorbovaných textilních barviv pro koncentraci barviva v roztoku 10 mg.l^{-1}

Tabulka 18 Charakteristické vlnové délky absorpčních maxim $\lambda_{\max}$, extinkční koeficienty ε a jim odpovídající korelační koeficienty R^2 pro jednotlivá barviva získané ze směrníc kalibračních křivek pro jednotlivá barviva při měření na třech různých UV-VIS spektrofotometrech

barvivo	$\lambda_{\max}$ (nm)	Hitachi U-3300		Varian Cary 50		Hitachi U-3900H	
		ε_1 (l.g ⁻¹ .cm ⁻¹)	R_1^2	ε_2 (l.g ⁻¹ .cm ⁻¹)	R_2^2	ε_3 (l.g ⁻¹ .cm ⁻¹)	R_3^2
MB	664	–	–	–	–	173,27	0,9996
AB	593	6,452	0,9990	–	–	7,0477	0,9998
BB	598	64,862	0,9995	–	–	68,233	0,9999
MR	505	28,235	0,9998	30,556	1,0000	30,341	1,0000
BR	529	87,704	0,9997	–	–	90,738	1,0000
MY	422	23,215	0,9997	25,029	0,9994	24,115	1,0000
BY	437	42,655	0,9999	–	–	44,149	0,9998

5.3.4 Metodika sorpčních experimentů

Sorpční pokusy byly prováděny vsádkovým způsobem nejméně ve dvou opakováních. Některé dle postupu v kap. 5.3.4.1 v 50 ml polypropylenových centrifugačních zkumavkách s kónickým dnem a šroubovým uzávěrem, další pak dle postupu popsaného v kap. 5.3.4.2 v 500 ml skleněných regeneračních lahvích s modrým uzávěrem. K přípravě roztoků barviv byla používána deionizovaná voda.

Vzorky byly třepány na laboratorní překlopné třepačce Heidolph Reax 2 nebo míchány na magnetické míchačce Heidolph Hei-End s ohřevem a teplotním čidlem Pt1000.

V případě potřeby byly vzorky odstředovány pomocí centrifugy Rotina 46 R (Hettich Zentrifugen).

Pro měření pH a specifické elektrické vodivosti byl používán pH metr Mettler Toledo SevenEasy S20 a konduktometr Mettler Toledo SevenEasy S30.

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

5.3.4.1 Experimenty prováděné v 50 ml zkumavkách

V 50 ml plastových zkumavkách byl předem navážen 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. 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.

5.3.4.2 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 a její obsah míchán stanovenou dobu, nejčastěji 24 hodin. V průběhu míchání bylo z lahve v časech 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 75, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300, 330 a 360 minut odebíráno 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.

5.3.5 Vliv koncentrace lignitu

5.3.5.1 Různé navážky lignitu při konstantním objemu roztoku barviva

Bylo provedeno dle postupu popsaného v kap. 5.3.4.1 v 50 ml zkumavkách. Koncentrace roztoku barviva byla 1000 mg.l^{-1} , objem roztoku barviva 25 ml a navážky lignitu 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 a 0,5 g. Doba sorpce byla 1, 24 a 96 hodin. Pro každý čas byla připravena samostatná řada vzorků.

5.3.5.2 Různé objemy roztoku barviva při konstantní navážce lignitu

Bylo provedeno dle postupu uvedeného v kap. 5.3.4.1 v 50 ml zkumavkách. Koncentrace roztoku barviva byla 1000 mg.l^{-1} , navážka lignitu 0,1 g a objemy roztoku barviva 10, 20, 30, 40 a 50 ml. Doba sorpce byla 24 a 168 hodin. Pro každý čas byla připravena samostatná řada vzorků.

5.3.6 Vliv počáteční koncentrace barviva

Bylo provedeno dle postupu popsaného v kap. 5.3.4.1 v 50 ml zkumavkách. Počáteční koncentrace roztoku barviva byla 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 a 1000 mg.l^{-1} , navážka lignitu 0,1 g a objem roztoku barviva 25 ml. Doba sorpce byla 24 hodin.

5.3.7 Závislost sorpce na čase

Bylo provedeno v 50 ml zkumavkách dle metodiky uvedené v kap. 5.3.4.1. Pro každou zvolenou dobu sorpce 1-8, 12, 24, 48, 96 a 144 hodin bylo vždy ve třech opakováních naváženo 0,1 g lignitu a toto množství převrstveno 25 ml roztoku barviva o počáteční koncentraci 1000 mg.l^{-1} .

5.3.8 Vliv rychlosti míchání na rychlost sorpce

Bylo provedeno dle metodiky popsané v kap. 5.3.4.2 ve skleněné lahvi na magnetické míchačce. Objem roztoku barviva o počáteční koncentraci 1000 mg.l^{-1} byl 500 ml, navážka lignitu činila 2 g a směs byla míchána po dobu 24 hodin při zvolených otáčkách 100, 250, 500, 750 nebo $1000 \text{ ot.min.}^{-1}$. Experiment byl proveden ve dvou opakováních pro každou rychlost míchání.

5.3.9 Vliv teploty na rychlost sorpce

Bylo provedeno dle metodiky uvedené v kap. 5.3.4.2 ve skleněné lahvi na magnetické míchačce. Roztok barviva o objemu 500 ml a počáteční koncentraci 1000 g.l^{-1} byl

vytemperován na požadovanou teplotu (28, 40, 60 nebo 80 °C). K vytemperovanému roztoku byl přisypán lignit (2 a 1 g u sorpce MR, 4 g u sorpce MB) a směs byla míchána po dobu 24 hodin při otáčkách 500 ot.min.⁻¹. Pro každou teplotu byl experiment proveden ve dvou opakováních.

5.4 Sorpce ropných látek na jihomoravském lignitu

5.4.1 Sorpce benzínu a motorové nafty

Sorpce benzínu Natural 95 a motorové nafty Diesel byla provedena ve skleněných zkumavkách s modrým uzávěrem na překlopné třepačce Heidolph Reax 2 při rychlosti otáčení 27 ot.min.⁻¹. Ve zkumavkách bylo 0,5 g předem naváženého lignitu převrstveno 10 ml benzínu nebo nafty, pod uzávěry zkumavek byl vložen kousek alobalu, zkumavky byly uzavřeny a směsi 24 hodin třepány. Ropné látky byly následně ze zkumavek odstraněny dekantací. Lignit, který zůstal ve zkumavkách, byl zvážen na analytických vahách a poté sušen v sušárně při teplotě 105 °C po dobu 24 hodin. Po vychladnutí byly zkumavky s lignitem opět zváženy. Množství nasorbovaného benzínu a nafty na 1 g lignitu bylo vypočteno z rozdílů stanovených hmotností lignitu ihned po sorpci a po 24 hodinách sušení. Experiment byl proveden ve třech opakováních.

5.4.2 Sorpce olejů

Metodika pro sorpce olejů byla navržena dle reference [128]. Jako adsorbáty byly použity motorový olej Esso Uniflo 15w40 a převodový olej OMV Gear Oil SLY 75w-90. 2,5 g předem naváženého lignitu bylo rovnoměrně rozprostřeno na filtračním papíře, který byl umístěn na dno nerezového sítka o průměru 7 cm. Sítko bylo postaveno na dno skleněné čtvercové misky o rozměrech 10,5 × 10,5 cm a do misky bylo nalito 60 ml oleje. Lignit byl v prostředí oleje ponechán po dobu 30 minut. Poté bylo sítko s lignitem zvednuto nad hladinu oleje a 24 hodin ponecháno okapat. Filtrační papír s lignitem byl zvážen na analytických vahách a z rozdílů jeho hmotnosti před a po sorpci bylo stanoveno množství oleje nasorbovaného na 1 g lignitu. Stejným způsobem byla provedena sorpce obou olejů i na samotném filtračním papíře a množství oleje nasorbovaného na 1 g filtračního papíru bylo od hodnoty množství nasorbovaného oleje na 1 g lignitu odečteno. Experiment byl proveden ve třech opakováních.

5.5 Formování jihomoravského lignitu

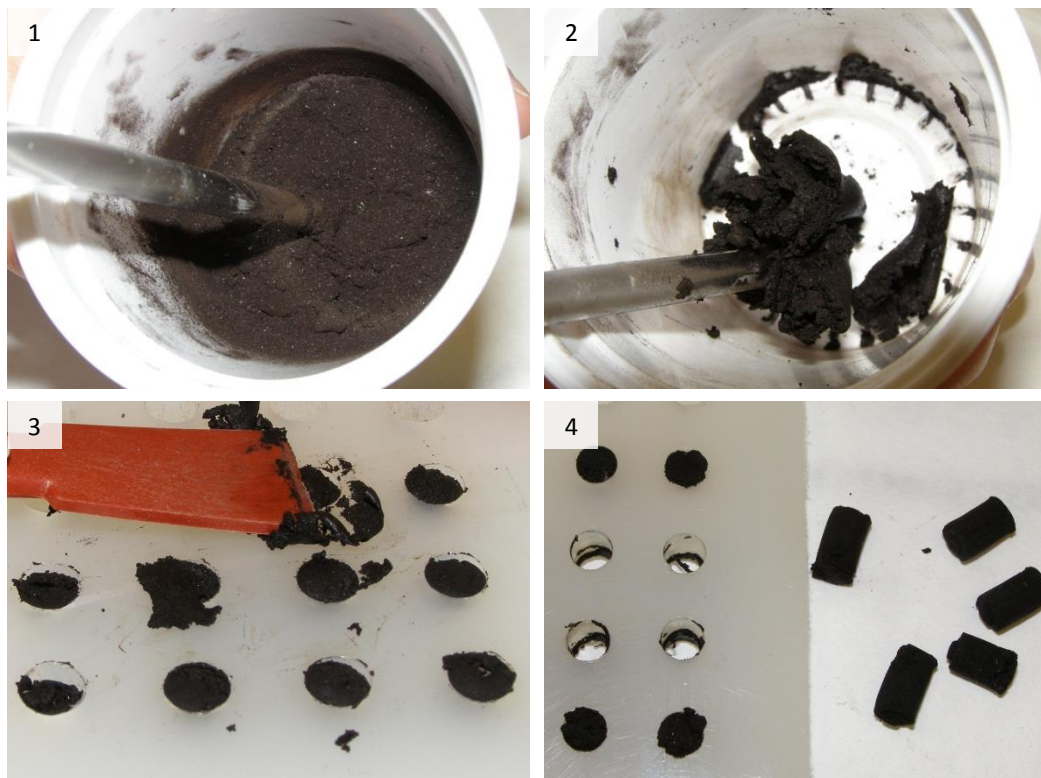
5.5.1 Ruční příprava lignitických granul

Základem této metody bylo ruční míchání mletého lignitu s pojivou a případně vodou kovovou tyčkou v plastovém kelímku v několika gramovém množství. Umíchanou hmotou byla plněna forma, ze které byly vytlačením získány granule o průměru 6 mm a délce 10 mm (viz Obr. 7). 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 (Ca(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.



Obr. 7 Postup ruční přípravy lignitických granulí: 1 – smíchání lignitu s práškovým pojivem, 2 – přidání vody a vypracování hmoty, 3 – plnění formy, 4 – vytlačení hotových granulí z formy

5.5.2 Stanovení sušicích křivek

Ručním mícháním (viz kap. 5.5.1) byly připraveny vzorky granulí L_{0,7}, 77, 97, 100 a 110 (viz Tabulka 24). Deset kusů granulí každého vzorku bylo rozděleno na deset plastových váženek, na kterých byla každá granule zvážena na analytických vahách a následně uzavřeny do exsikátoru. Ve zvolených časových intervalech byly granule převažovány a byl sledován úbytek jejich hmotnosti v závislosti na čase. Dále byla na třech kusech u každého vzorku lignitových granulí stanovena sušina. Postup tohoto stanovení byl stejný jako v kap. 5.1.2, jen místo navážky lignitu byl vždy navažován jeden kus lignitické granule.

5.5.3 Strojní extruze lignitových granulí

5.5.3.1 Granulace mletého lignitu

Mletý lignit (< 2 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.

5.5.3.2 Granulace drceného lignitu

Několik kilogramů drceného lignitu (6–12 kg) bylo promíseno s pojivem (melasa; vodní sklo; vodná disperze čistě akrylátového kopolymeru Sokrat 6402, CHZ Sokolov, a.s.) a vhodným množstvím vody lopatou a výsledná směs byla dávkována do stroje. Množství vody bylo voleno tak, aby vznikaly soudržné a tvarově stálé výtlačky (viz Obr. 8). Granule byly sušeny za atmosférických podmínek rozložením do tenké vrstvy. Strojově bylo možné bez potíží zpracovat i několikacentimetrové kusy lignitu.



Obr. 8 Příprava lignitických granulí extruzí drceného lignitu

5.5.4 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.

5.5.5 Test odolnosti vůči otěru

Metodika tohoto testu byla navržena dle normy ČSN 46 7092-39 [129]. Do hranaté plastové láhve o objemu 150 ml bylo odváženo 30 g granulí, které zůstaly zachyceny na síti s oky 4 mm po 30 vteřinách prosévání při 900 ot.min.⁻¹ na třepačce Heidolph Vibramax 100. Lahve byla uzavřena a umístěna na překlopnou třepačku Heidolph Reax 2 (viz Obr. 9), kde byla při rychlosti 50 ot.min.⁻¹ třepána po dobu 30 minut. Po uplynutí této doby byl obsah lahve vysypán na síto s velikostí ok 4 mm a opět proséván po dobu 30 vteřin při 900 ot.min.⁻¹ na třepačce Heidolph Vibramax 100. Z rozdílů hmotností granulí před a po testu byl stanoven úbytek hmotnosti během otěru.



Obr. 9 Umístění plastových lahví se vzorky granulí při testu odolnosti vůči otěru

5.6 Studium sorpčních schopností lignitických granulí

5.6.1 Sorpce barviv

5.6.1.1 Sorpce barviva Maxilon Red M-4GL na ručně formovaných granulích

Tento test byl proveden dle metodiky popsané v kap. 5.3.4.1 v 50 ml zkumavkách. Místo lignitu byly jako sorbent použity vybrané vzorky ručně připravených granulí (vzorky označené čísla $L_{0,7}$, 77, 100, 102, 103, 97, 98, 105, 106, 109, 110, 112, 113 a 117; viz Tabulka 24, Tabulka 25 a Tabulka 26). Jeden kus granule byl zvážen a ve zkumavce převrstven 25 ml roztoku. Doba sorpce byla 1 a 24 hodin. Počáteční koncentrace barviva v roztoku byla 1000 mg.l^{-1} .

5.6.1.2 Sorpce barviva Methylenová modř na strojově připravených granulích

Sorpční test byl proveden dle metodiky uvedené v kap. 5.3.4.1 v 50 ml zkumavkách. Místo lignitu byly jako sorbent použity vzorky strojově připravených granulí (vzorky označené čísla 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38 a 77s; viz Tabulka 27). 0,5 g granulí bylo ve zkumavce převrstveno 50 ml roztoku barviva. Doba sorpce byla 24, 72 a 168 hodin. Počáteční koncentrace barviva v roztoku byla 1000 mg.l^{-1} .

5.6.1.3 Závislost sorpce barviva Maxilon Red M-4GL na čase

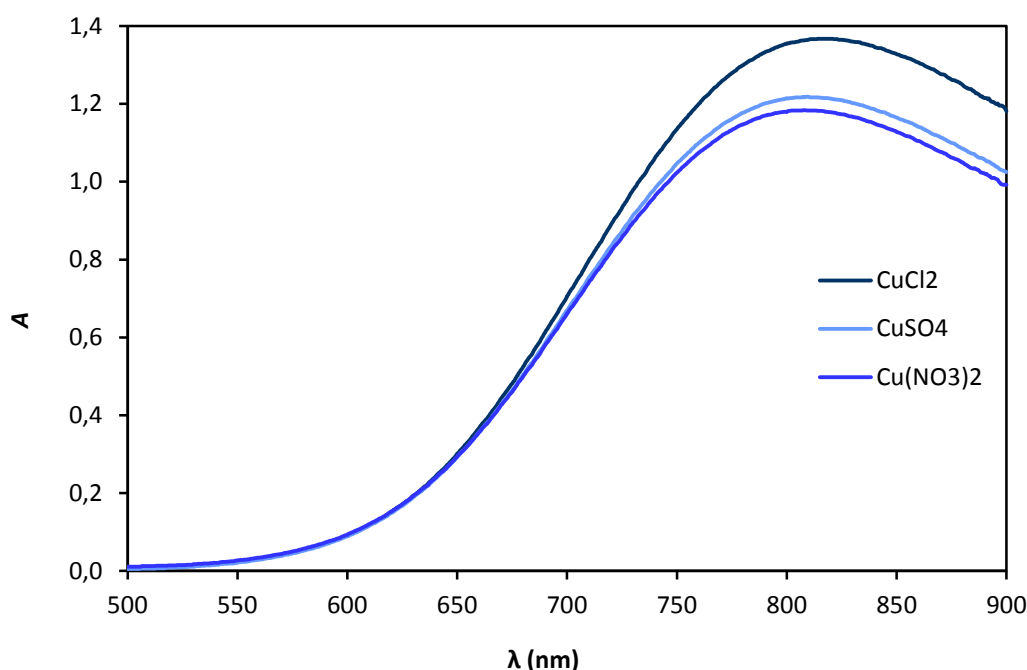
V tomto testu byla studována časová závislost odstraňování barviva Maxilon Red M-4GL z roztoku sorpcí na strojových granulích s označením 31, 32, 33, 77s a pro srovnání i na práškovém lignitu ($< 0,2 \text{ mm}$, přesušený při 105°C po dobu 24 hodin). Sorpční testy byly provedeny v 50 ml zkumavkách na překlopné třepačce při rychlosti otáčení 27 ot.min^{-1} . Na sorpci bylo použito 0,5 g granulí resp. 0,5 g mletého lignitu a 50 ml roztoku barviva o počáteční koncentraci 100 g.l^{-1} . Tento roztok byl připraven ředěním zásobního roztoku o koncentraci barviva 1000 g.l^{-1} deionizovanou vodou. Průběh sorpce byl sledován v časech 10, 20, 30, 40, 50, 60, 75, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270 a 300 minut. Vzorky s práškovým lignitem byly před analýzou na UV-VIS spektrofotometru odstředovány při 4000 ot.min^{-1} teplotě 23°C po dobu 15 minut. V případě vzorků s granulemi byla prováděna výpočetní korekce na základní čáru.

5.6.2 Sorpce měďnatých iontů

Rozpuštěním odpovídající navážky měďnaté sloučeniny v deionizované vodě byly připraveny roztoky CuCl_2 , CuSO_4 a $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ o počáteční koncentraci $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. Sorpční test byl proveden dle metodiky popsané v kap. 5.3.4.1 v 50 ml plastových zkumavkách. Jako sorbent byly použity vybrané vzorky strojově připravených granulí (vzorky označené čísla 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38 a 77s) a pro srovnání i práškový lignit ($< 0,2 \text{ mm}$, přesušený při 105°C po dobu 24 hodin). 0,5 g předem navážených lignitových granulí resp. práškového lignitu bylo převrstveno 50 ml daného roztoku měďnatých iontů a sorpce prováděna 24, 72 a 168 hodin. Koncentrace měďnatých iontů v roztoku byla sledována prostřednictvím UV-VIS spektroskopie (Hitachi U3300) na základě předem stanovených kalibračních křivek závislosti absorbance roztoku na koncentraci iontů (viz kap. 5.6.2.1).

5.6.2.1 Sestrojení kalibračních křivek měďnatých iontů

Roztoky měďnatých iontů pro sestrojení kalibračních křivek pro jednotlivé měďnaté sloučeniny (CuCl_2 , CuSO_4 a $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) byly připraveny ředěním zásobního roztoku o koncentraci $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ deionizovanou vodou na koncentrace v rozmezí $0,01\text{--}0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. Absorpční spektra byla měřena v plastových kyvetách z polymethylmethakrylátu (PMMA) s délkou optické dráhy 10 mm v rozsahu vlnových délek 500–900 nm. Měření bylo prováděno na UV-VIS spektrofotometru Hitachi U-3900H. Z naměřených spekter byla odečítána absorpční maxima odpovídající charakteristické vlnové délce 810 nm. Z naměřených hodnot absorbance byly sestaveny kalibrační závislosti absorbance na koncentraci měďnatých iontů v roztoku. Naměřená UV-VIS absorpční spektra vodných roztoků jednotlivých měďnatých sloučenin ukazuje Obr. 10. Extinkční koeficienty ε získané ze směrnic kalibračních křivek a jim odpovídající korelační koeficienty R^2 pro jednotlivé měďnaté sloučeniny uvádí Tabulka 19.



Obr. 10 UV-VIS absorpční spektra vodných roztoků měďnatých iontů o koncentraci $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ pro jednotlivé měďnaté sloučeniny

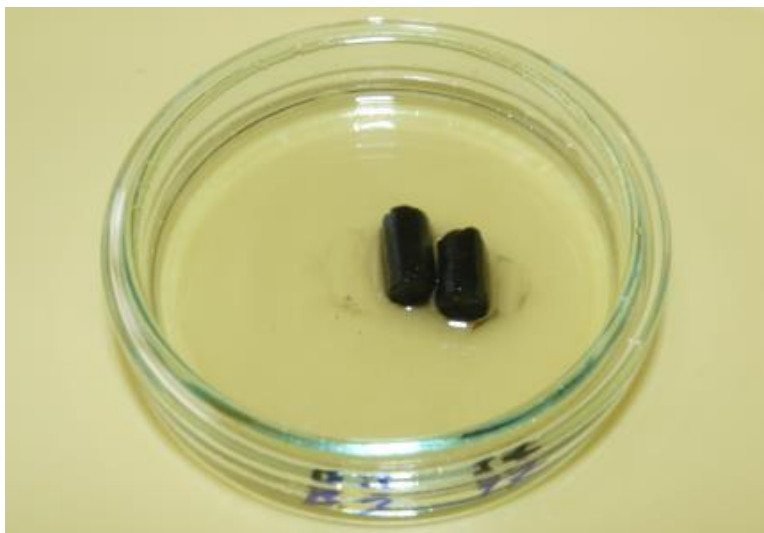
Tabulka 19 Charakteristické vlnové délky absorpčních maxim λ_{max} , extinkční koeficienty ε získané ze směrnic kalibračních křivek a jim odpovídající korelační koeficienty R^2 pro jednotlivé měďnaté sloučeniny

měďnatá sloučenina	λ_{max} (nm)	ε ($\text{l.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	R^2
CuCl_2	810	13,413	0,9989
CuSO_4	810	12,154	1,0000
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	810	11,791	0,9999

5.6.3 Sorpce ropných látek

5.6.3.1 Sorpce ropných látek na ručně připravených granulích

Na ručně připravené lignitické granule (vzorky s označením L_{0,7}, 77, 97, 100 a 110) byl sorbován benzín Natural 95, motorová nafta Diesel, motorový olej Esso Uniflo 15w40 a převodový olej OMV Gear Oil SLY 75w-90. Na Petriho miskou bylo připraveno 5 ml dané ropné látky, do ní byly vloženy 2 ks předem zváženy granulí, miska byla uzavřena a granule v ní ponechány 24 hodin (viz Obr. 11). 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 dobu 24 hodin.



Obr. 11 Sorpce ropných látek na ručně připravených granulích

5.6.3.2 Sorpce motorového oleje na strojově vyrobených granulích

Na Petriho miskou byly naváženy 2 g motorového oleje Esso Uniflo 15W-40 a do něj pak vloženy předem zvážené granule (1 g strojově připravených – vzorky označené čísly 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38), které byly v oleji ponechány 12 dní. V průběhu sorpce byly granule v časech 80 minut a 6 dní z oleje vyjmuty, na filtračním papíře zlehka osušeny, zváženy na analytických vahách a vráceny zpět do oleje. Z rozdílů hmotnosti granulí před a po sorpci bylo stanoveno množství nasorbovaného motorového oleje na 1 g granulí v daném čase.

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

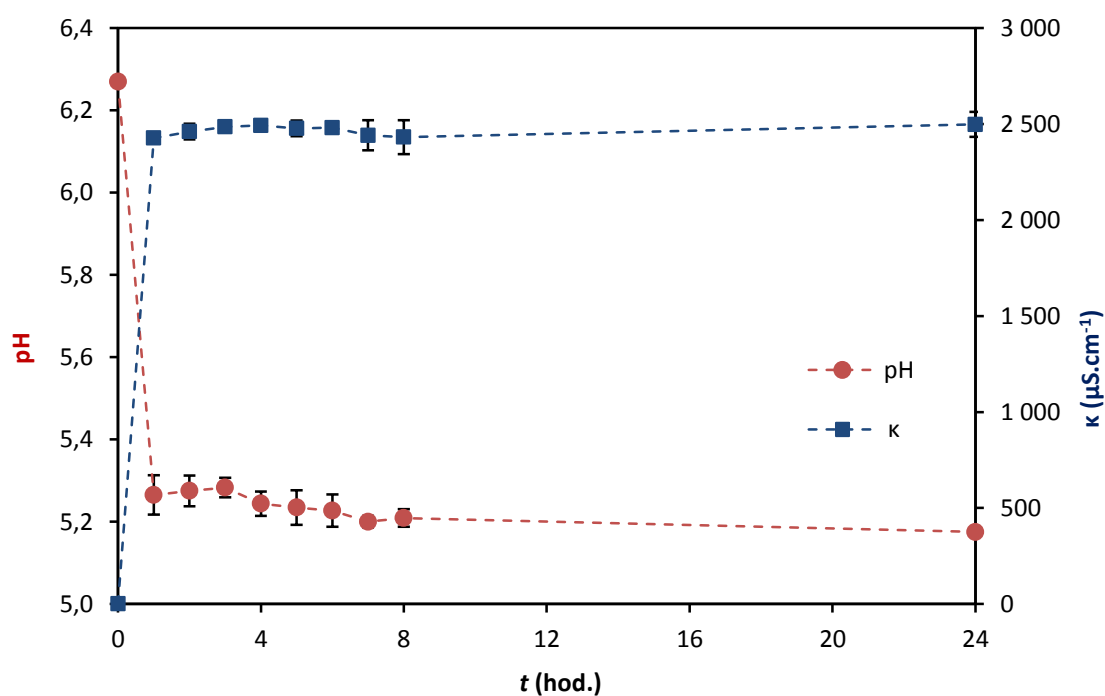
6.1 Chování jihomoravského lignitu ve vodném prostředí

Chování lignitu ve vodném prostředí bylo prostudováno prostřednictvím podrobné fyzikálně-chemické analýzy jeho výluhů v deionizované vodě, ve směsi $\text{CaCl}_2/\text{DTPA}$ (CAT) a ve vodných roztocích o $\text{pH} \sim 2, 4, 8, 9$ a 10 (HCl , NaOH) dle metodiky uváděné v kap. 5.2.2. Výluhy byly charakterizovány měřením pH a specifické elektrické vodivosti a dále kvantitativní prvkovou analýzou.

6.1.1 Chování lignitu v deionizované vodě

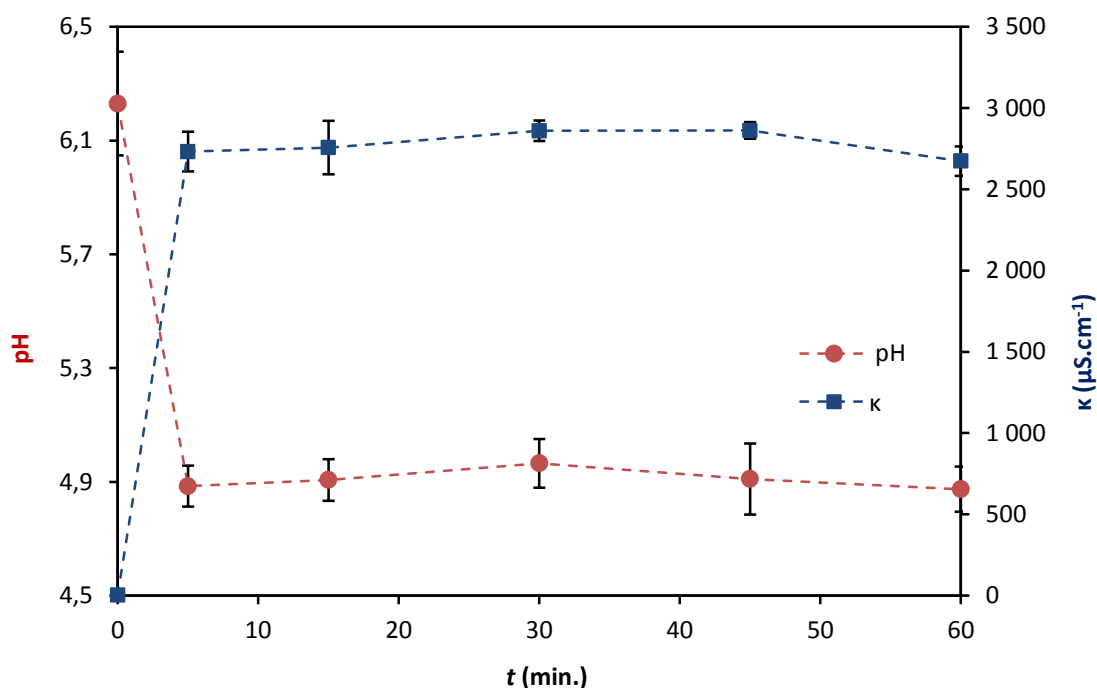
Výsledky loužicího experimentu, kdy bylo v suspenzi lignit-deionizovaná voda po dobu 24 hodin sledováno pH a specifická elektrická vodivost, jsou ukázány na Obr. 12. Z obrázku je vidět, že u obou sledovaných veličin došlo k nejvýraznější změně již během první hodiny loužení. Hodnota pH poklesla z původní 6,27 na 5,27 a v dalších hodinách klesala už jen velmi nepatrně na konečnou hodnotu 5,18. U vodivosti došlo naopak k prudkému nárůstu z původní hodnoty $0,9 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ na $2427 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a stejně jako u pH se hodnota už jen nepatrně zvyšovala na konečnou hodnotu $2498 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Rychlá změna pH v suspenzi 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, se na vysoké hodnotě vodivosti budou velkou měrou podílet i vodíkové H^+ ionty.



Obr. 12 Změna pH a specifické elektrické vodivosti s časem v suspenzi lignit-deionizovaná voda v průběhu 24 hodin loužení, množství lignitu $150 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, čárkovaná čára představuje vodítko pro lepší orientaci

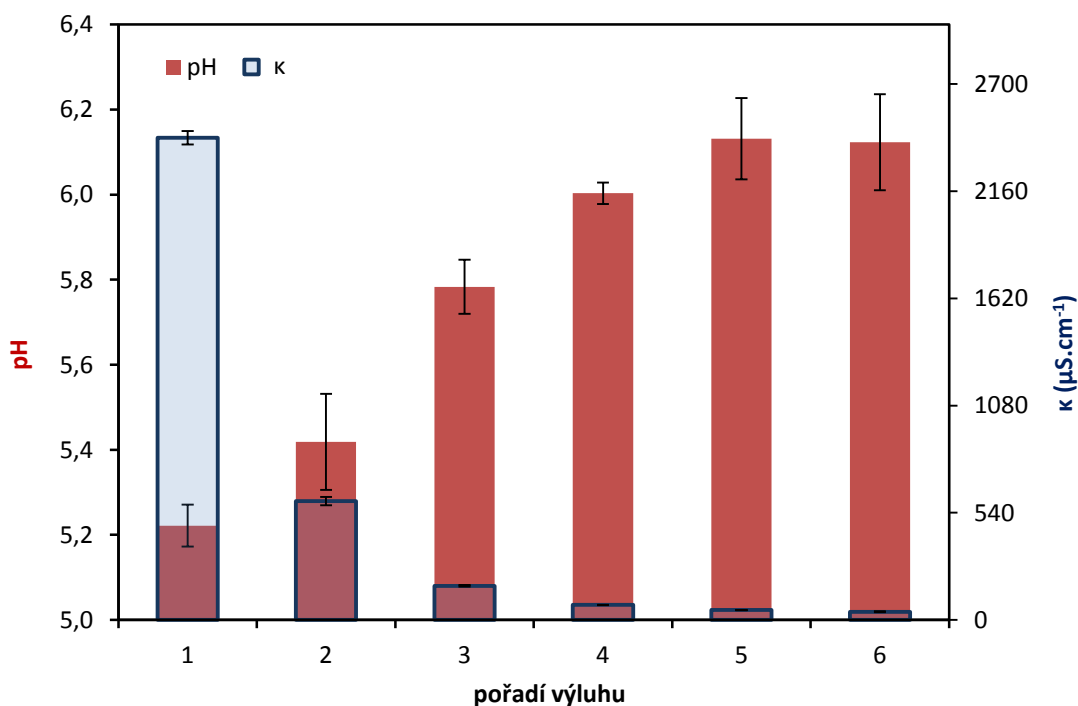
Pro lepší porozumění toho, co se v suspenzi lignit-deionizovaná voda odehrává během první hodiny, byl proveden doplňující experiment a hodnoty pH a specifické elektrické vodivosti v suspenzi lignit-deionizovaná voda stanoveny po 5, 15, 30, 45 a 60 minutách loužení. Výsledky tohoto měření jsou zobrazeny na Obr. 13. Experiment ukázal, že ke změně pH a vodivosti v suspenzi lignit-deionizovaná voda dochází hned v prvních pěti minutách loužicího procesu a že změna nastává jednorázově skokově, nikoliv pozvolným uvolňováním iontů. Poukazuje to na fakt, že pokud lignit přijde do styku s vodným prostředím, začne do něj uvolňovat ionty ze svého povrchu okamžitě po namočení a navíc velmi rychle.



Obr. 13 Změna pH a specifické elektrické vodivosti s časem v suspenzi lignit-deionizovaná voda v průběhu první hodiny loužení, množství lignitu 150 g.l^{-1} , čárkovaná čára představuje vodítko pro lepší orientaci

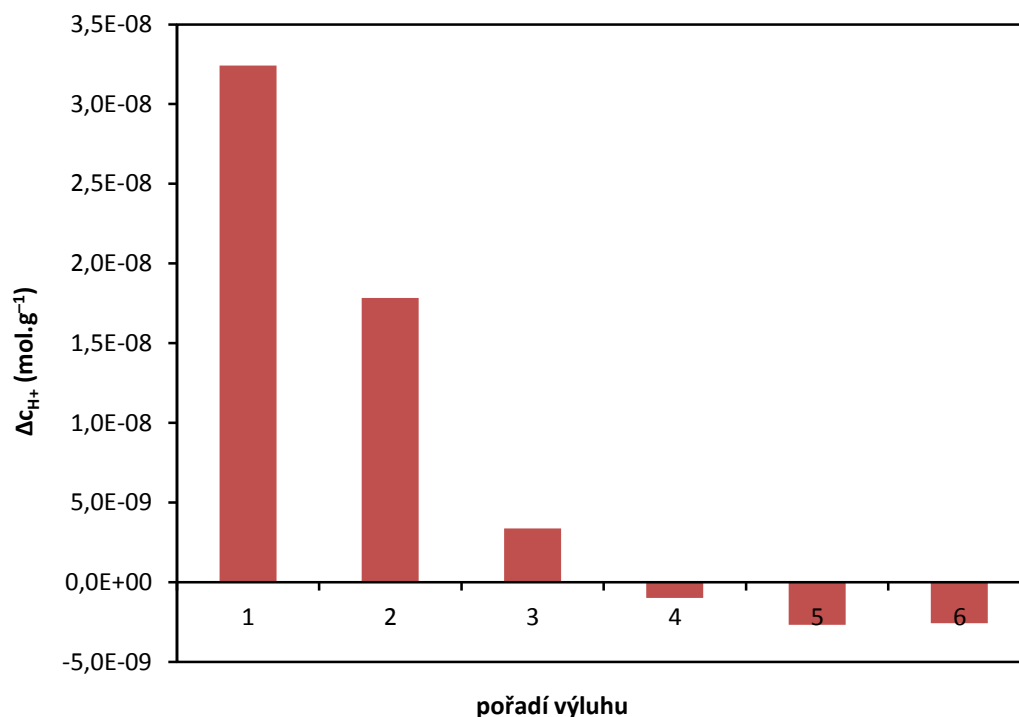
Opakovaným loužením bylo prostudováno, jak dlouho je lignit schopen uvolňovat ionty ve vodném prostředí, bude-li několikrát po sobě vystaven čerstvé dávce vody. Dle postupu popsaného v kap. 5.2.2.3 byl lignit sekvenčně loužen v hodinových intervalech ve vždy stejném množství deionizované vody. Hodnoty pH a specifické elektrické vodivosti naměřené v jednotlivých výluhách jsou vyneseny v závislosti na pořadí výluhu na Obr. 14. Po prvním loužicím cyklu byl ve výluhu tradičně zjištěn pokles hodnoty pH a značný nárůst hodnoty specifické elektrické vodivosti. S přibývajícými loužicími 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. V prvním výluhu byla stanovena hodnota pH 5,22 a s postupným promýváním lignitu vzrostla na hodnotu 6,12 stanovenou v posledním šestém výluhu. V případě specifické elektrické vodivosti došlo hned po druhém loužicím cyklu k velmi výraznému snížení její hodnoty, z 2430 μS.cm^{-1} prudce klesla na 599 μS.cm^{-1} . S dalšími loužicími cykly hodnota specifické elektrické vodivosti klesla až na konečných 41 μS.cm^{-1} stanovených v šestém výluhu. Tento experiment by částečně mohl simulovat chování lignitu aplikovaného ve volné přírodě, kdy je daná dávka

lignitu cyklicky vystavována srážkám. Ukázalo se, že s opakovaným loužením dochází k poměrně rychlému snižování množství iontů, které přechází z lignitu do vody a že tak mohou být z lignitu velmi brzy prakticky kompletně vymyty.



Obr. 14 Změna pH a specifické elektrické vodivosti v jednotlivých výluzích při opakovaném loužení lignitu v deionizované vodě v případě množství lignitu $150 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$

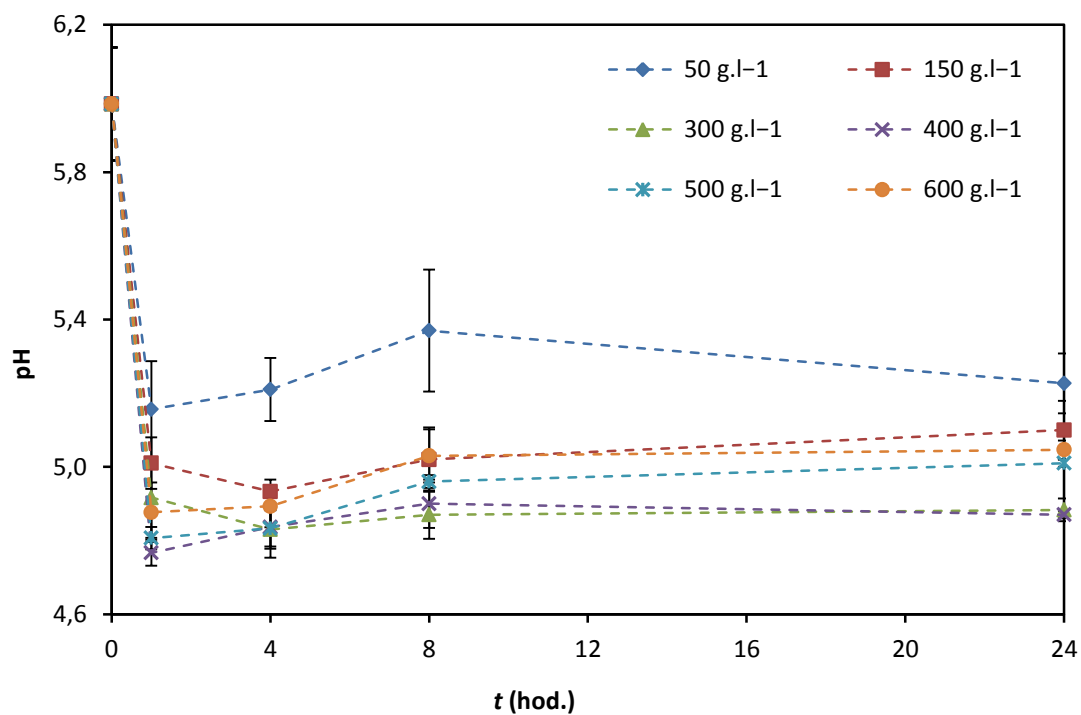
Hodnoty pH naměřené v jednotlivých výluzích byly přepočteny na koncentrace vodíkových H^+ iontů obsažených v daném výluhu a od těchto hodnot byla odečtena koncentrace H^+ iontů odpovídající hodnotě pH stanovené v čisté deionizované vodě. Rozdíly těchto hodnot vztažené na jeden gram lignitu v závislosti na pořadí výluhu ukazuje Obr. 15. Obrázek naznačuje, že při sekvenčním loužení lignitu nedochází v případě vodíkových H^+ iontů pouze ke snižování jejich loužicí se koncentrace, ale v určité fázi začne lignit naopak H^+ ionty zpětně sorbovat. Tento jev může naznačovat mimo jiné i rekombinace některých disociovaných funkčních skupin.



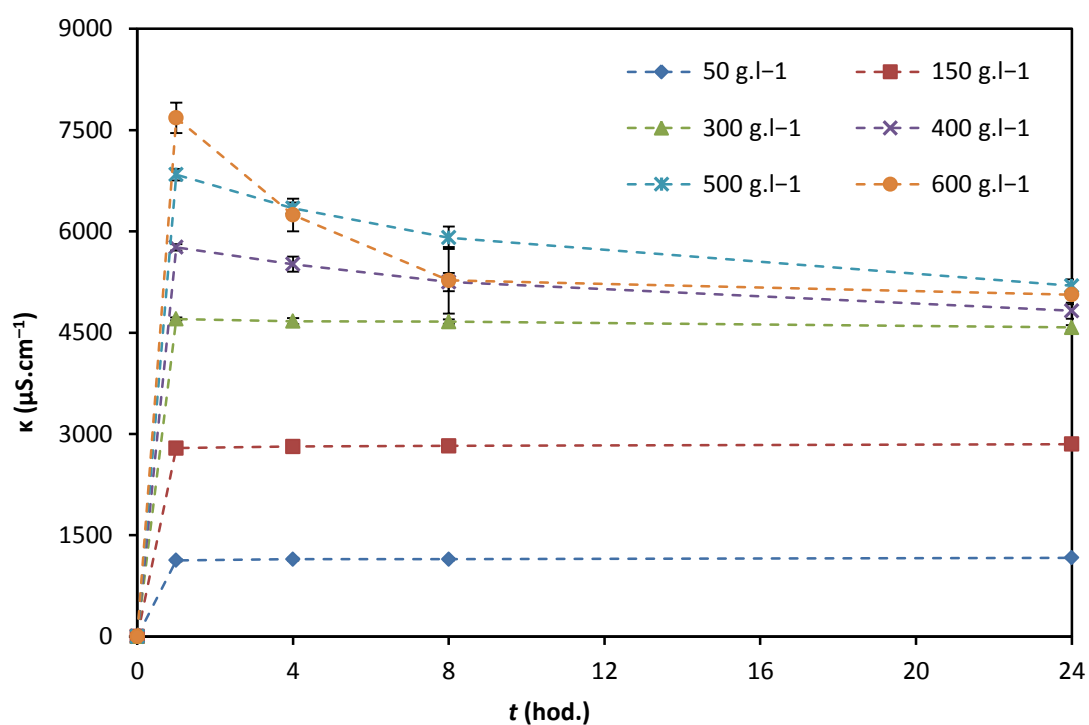
Obr. 15 Rozdíl koncentrací vodíkových iontů H^+ stanovený v jednotlivých výluzích při opakovaném loužení vztažený na 1 g lignitu (množství louženého lignitu 150 g.l^{-1})

V dalších experimentech byl studován vliv poměru lignit : deionizovaná voda na pH a vodivost ve výluhu při 24 hodinovém a opakovaném loužení. Lignit byl s deionizovanou vodou míchán v poměrech (množství) 50 g.l^{-1} , 150 g.l^{-1} , 300 g.l^{-1} , 400 g.l^{-1} , 500 g.l^{-1} a 600 g.l^{-1} .

Při 24 hodinovém loužicím experimentu byly hodnoty pH a specifické elektrické vodivosti ve vzorcích stanoveny pouze po 1., 4., 8. a 24. hodině loužení a jejich průměrné hodnoty jsou pro jednotlivé poměry v závislosti na době loužení vyneseny v grafech na Obr. 16 a Obr. 17. Jak je z obrázků vidět, v případě všech studovaných poměrů opět došlo k nejvýraznějším změnám hodnot pH i specifické elektrické vodivosti v supernatantu v první hodině loužení. Oproti původně používanému poměru 150 g.l^{-1} je však možné pozorovat nepatrné odlišnosti v loužicím chování u vyšších studovaných poměrů. V případě vzorků s množstvím lignitu 400, 500 a 600 g.l^{-1} , si lze všimnout, že v případě pH dochází s delší dobou loužení k mírnému nárůstu hodnoty oproti hodnotě stanovené po první hodině loužení (viz Obr. 18). U vodivosti naopak dochází v případě těchto tří poměrů k poklesu hodnoty oproti té naměřené po první hodině loužení (viz Obr. 19). Tyto výsledky opět naznačují schopnost lignitu zpětně sorbovat některé z uvolněných iontů, případně rekombinace některých disociovaných funkčních skupin. A dále také to, že vodíkové H^+ ionty mají svůj podíl na celkové hodnotě vodivosti.



Obr. 16 Změna pH s časem v průběhu 24 hodin loužení pro různé poměry lignit-deionizovaná voda, čárkovaná čára představuje vodítka pro lepší orientaci

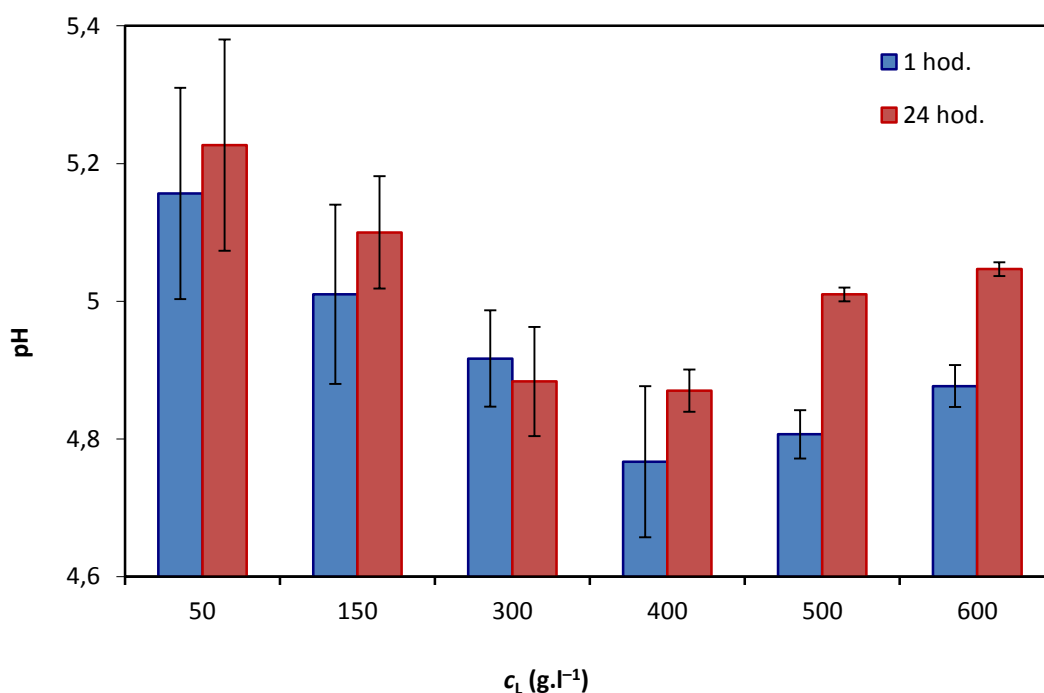


Obr. 17 Změna vodivosti s časem v průběhu 24 hodin loužení pro různé poměry lignit-deionizovaná voda, čárkovaná čára představuje vodítka pro lepší orientaci

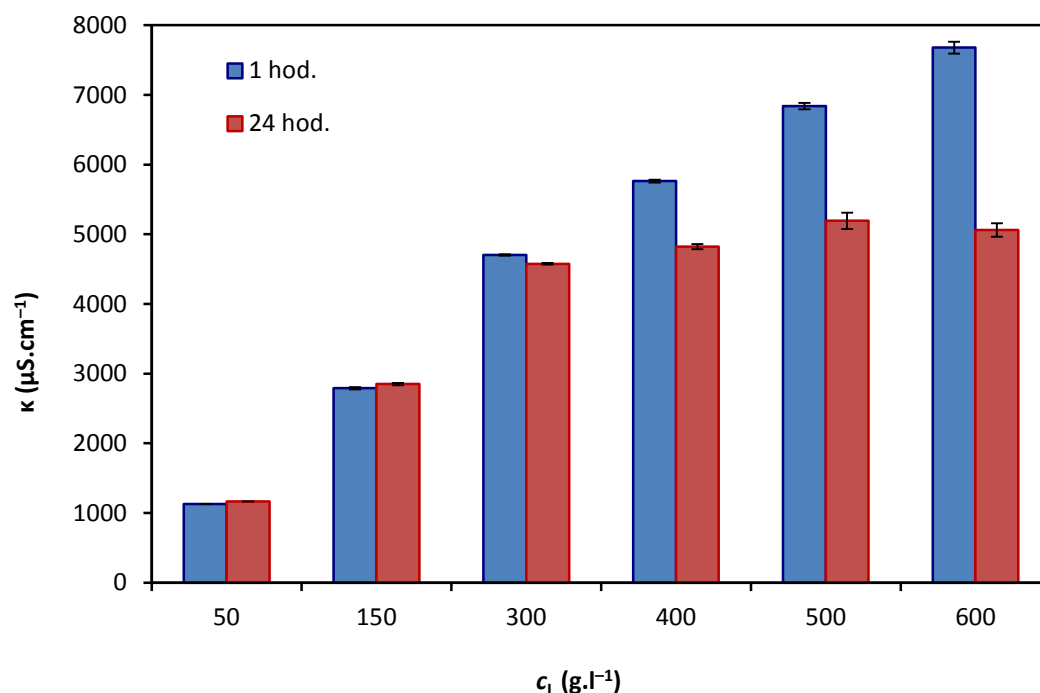
Zajímavý efekt poměru lignit : deionizovaná voda na časovou změnu hodnoty pH suspenze názorně ilustruje Obr. 18, na němž je uvedeno srovnání hodnot pH výluhu po 1 hodině a po 24 hodinách. Bylo prokázáno, že celkové snížení hodnoty pH výluhu v první hodině loužení u prvních čtyř studovaných poměrů dle očekávání roste s rostoucím množstvím lignitu. pH výluhu se po přidání lignitu snižuje z hodnoty 5,99, naměřené v deionizované vodě, na hodnoty v rozmezí od 5,16 (50 g.l⁻¹) do 4,77 (400 g.l⁻¹). Nicméně, u dvou nejvyšších testovaných poměrů lignit-deionizovaná voda došlo překvapivě k nižšímu poklesu hodnoty pH po 24 hodinách, a to konkrétně na 4,81 (500 g.l⁻¹) resp. 4,88 (600 g.l⁻¹). Kromě toho je z grafu na Obr. 18 patrné také zvýšení pH mezi 1. a 24. hodinou loužení, a to prakticky u všech studovaných poměrů (nejvýraznější zvýšení vykazují poměry 500 a 600 g.l⁻¹).

Všechny diskutované výsledky naznačují mimo jiné to, že nadbytečná dávka lignitu při jeho aplikaci v systémech s vysokou vlhkostí nepovede ke zvýšení zátěže v podobě nežádoucího překyselení okolního prostředí.

Vliv vzrůstajícího množství lignitu ve studovaných vzorcích se projevil rovněž při studiu vodivosti (viz Obr. 19). S rostoucím množstvím lignitu obecně rostla i hodnota specifické elektrické vodivosti. Ve vzorcích s lignitem v množství 400, 500 a 600 g.l⁻¹ bylo pozorováno odlišné chování, kdy došlo ke snížení hodnoty specifické elektrické vodivosti naměřené po 24 hodinách loužení oproti těm naměřeným po první hodině. Toto chování opět potvrzuje hypotézu, že některé uvolněné ionty jsou při loužení většího množství lignitu z výluhu zpětně sorbovány. Tyto výsledky navíc opět korespondují se změnami pH.



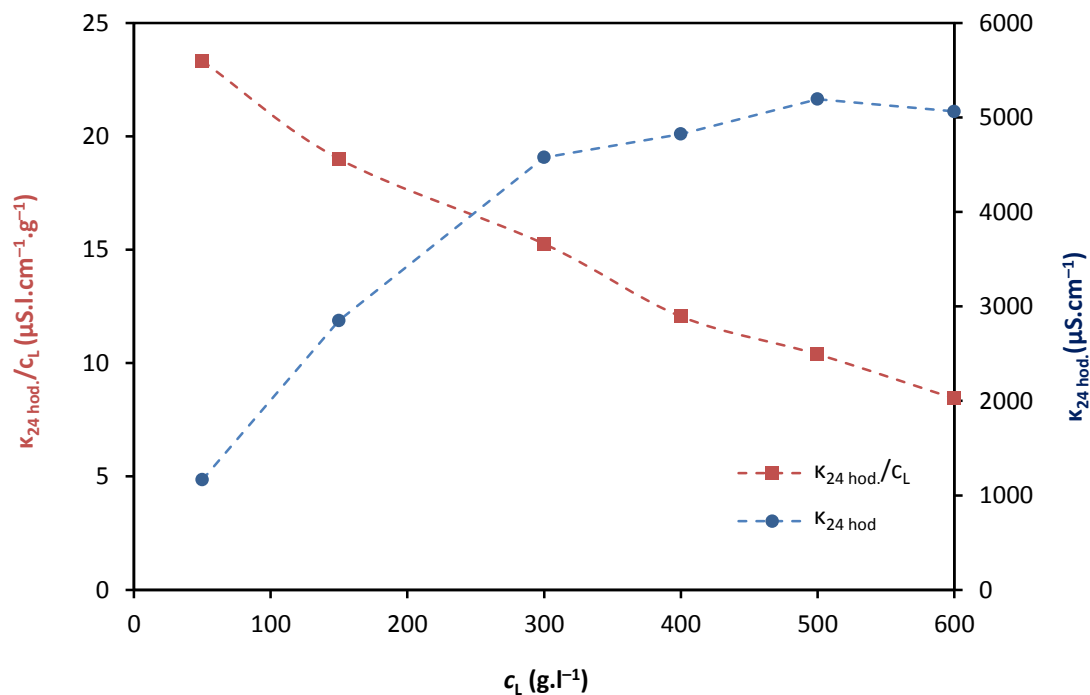
Obr. 18 Závislost změny pH na množství lignitu pro různé poměry lignit-deionizovaná voda po 1 a 24 hodinách loužení



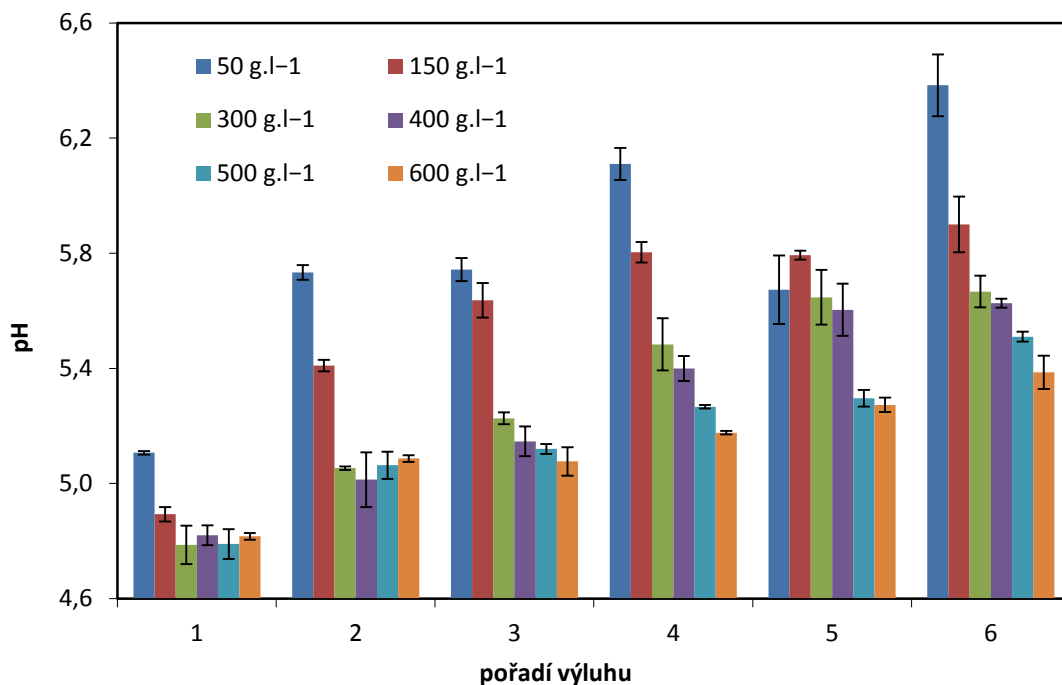
Obr. 19 Závislost změny specifické elektrické vodivosti na množství lignitu pro různé poměry lignit : deionizovaná voda po 1 a 24 hodinách loužení

Hodnoty specifické elektrické vodivosti naměřené ve výluzích pro jednotlivé studované poměry lignit : deionizovaná voda po 24 hodinách loužicího procesu byly vztaženy na jeden gram lignitu a jejich závislost na poměru lignit : deionizovaná voda byla porovnána se stejnou závislostí původních naměřených hodnot (viz Obr. 20). Bylo zjištěno, že zatímco surové hodnoty specifické elektrické vodivosti s množstvím lignitu v suspenzi vzrůstají, ty vztažené na jeden gram lignitu naopak klesají. Tyto výsledky upozorňují na to, že se vzrůstajícím množstvím lignitu v suspenzi při jeho loužení se snižuje efektivita loužení extrahovatelných iontů.

Výsledné závislosti změn pH a vodivosti získané při opakovaném (sekvenčním) loužení pro jednotlivé poměry lignit : deionizovaná voda jsou vyneseny na Obr. 21 a Obr. 22. Stejně jako u původně studovaného poměru 150 g.l⁻¹ (viz Obr. 14) dochází i u ostatních testovaných poměrů lignit : deionizovaná voda ke zvyšování hodnoty pH, resp. ke snižování hodnoty specifické elektrické vodivosti, v každém z následných výluhů. Při opakovaném loužení různých množství lignitu v deionizované vodě byl zaznamenán posun hodnot pH ze slabě kyselé oblasti k neutrálním hodnotám, a to tím výrazněji, čím nižší bylo množství lignitu ve vzorku (viz Obr. 21).



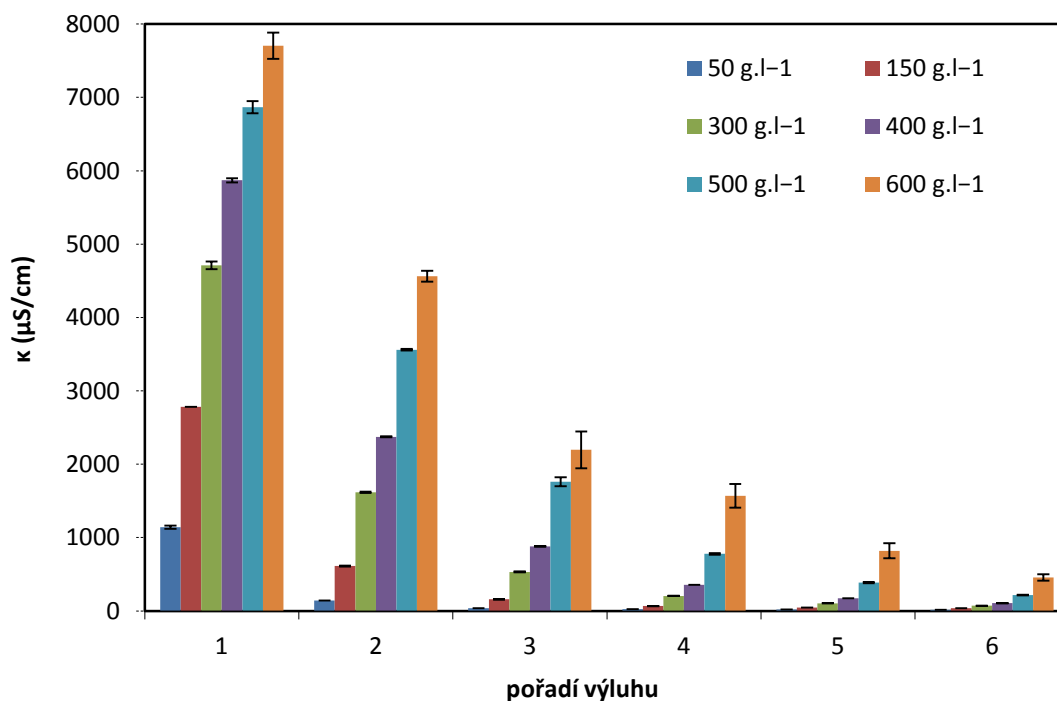
Obr. 20 Závislost hodnot specifické elektrické vodivosti naměřených ve výluzích pro jednotlivé studované poměry lignit : deionizovaná voda po 24 hodinách loužení a její hodnoty vztažené na 1 g lignitu na poměru lignit : deionizovaná voda, čárkovaná čára představuje vodítka pro lepší orientaci



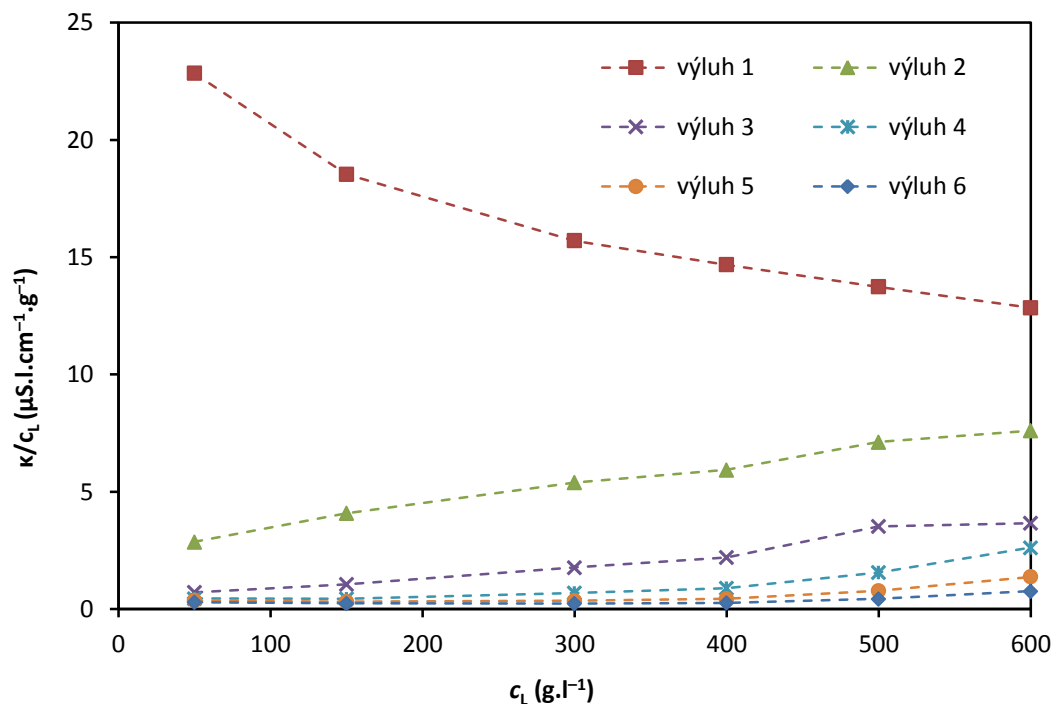
Obr. 21 Změna pH v jednotlivých výluzích při opakovaném loužení pro různé poměry lignit : deionizovaná voda

Různá množství lignitu v sekvenčně loužených vzorcích měla dle očekávání za následek i odlišné hodnoty vodivosti stanovené v jednotlivých sekvenčních výluzích. U nejnižšího poměru lignit : deionizovaná voda (50 g.l^{-1}) došlo ke snížení specifické elektrické vodivosti z hodnoty $1142 \mu\text{S.cm}^{-1}$ naměřené v prvním výluhu až na hodnotu $15 \mu\text{S.cm}^{-1}$, která byla naměřena v posledním 6. výluhu. V případě nejvyššího poměru lignit : deionizovaná voda (600 g.l^{-1}) se obě hodnoty výrazně lišily. V prvním výluhu pro tento poměr byla stanovena hodnota specifické elektrické vodivosti $7703 \mu\text{S.cm}^{-1}$ a v posledním ještě $455 \mu\text{S.cm}^{-1}$. K tomu, aby bylo v případě tohoto studovaného poměru dosaženo podobné konečné hodnoty specifické elektrické vodivosti jako u nejmenšího studovaného poměru, by bylo třeba více loužicích cyklů. Výsledky tohoto měření ukázaly, že množství iontů a taky doba, po kterou se tyto ionty budou z lignitu uvolňovat při jeho případné aplikaci v přírodě při opakovaném vystavení srážkové vodě, bude záviset na dávce, ve které bude lignit aplikován.

I v případě tohoto experimentu byla zaměřena pozornost na efektivitu loužicího procesu v souvislosti s různými obsahy lignitu v suspenzích. Jak může být vidět na Obr. 22 se vzrůstajícím množstvím lignitu ve vzorku narůstá obecně i hodnota specifické elektrické vodivosti v jednotlivých výluzích. Vztáhneme-li opět tyto naměřené hodnoty na jeden gram lignitu, v prvním výluhu zaznamenáme stejný trend závislosti vztahených hodnot specifické elektrické vodivosti na poměru lignit : deionizovaná voda jako u 24 hodinového měření (viz Obr. 20), a to takový, že se vzrůstajícím množstvím lignitu ve vzorku dochází k poklesu vylouženého množství iontů na jeden gram lignitu (Obr. 23). V případě dalších výluhů je tomu však jinak. Trend zmiňované závislosti je opačný, se vzrůstajícím množstvím lignitu v suspenzi roste i množství loužicích se iontů na jeden gram lignitu (Obr. 23).



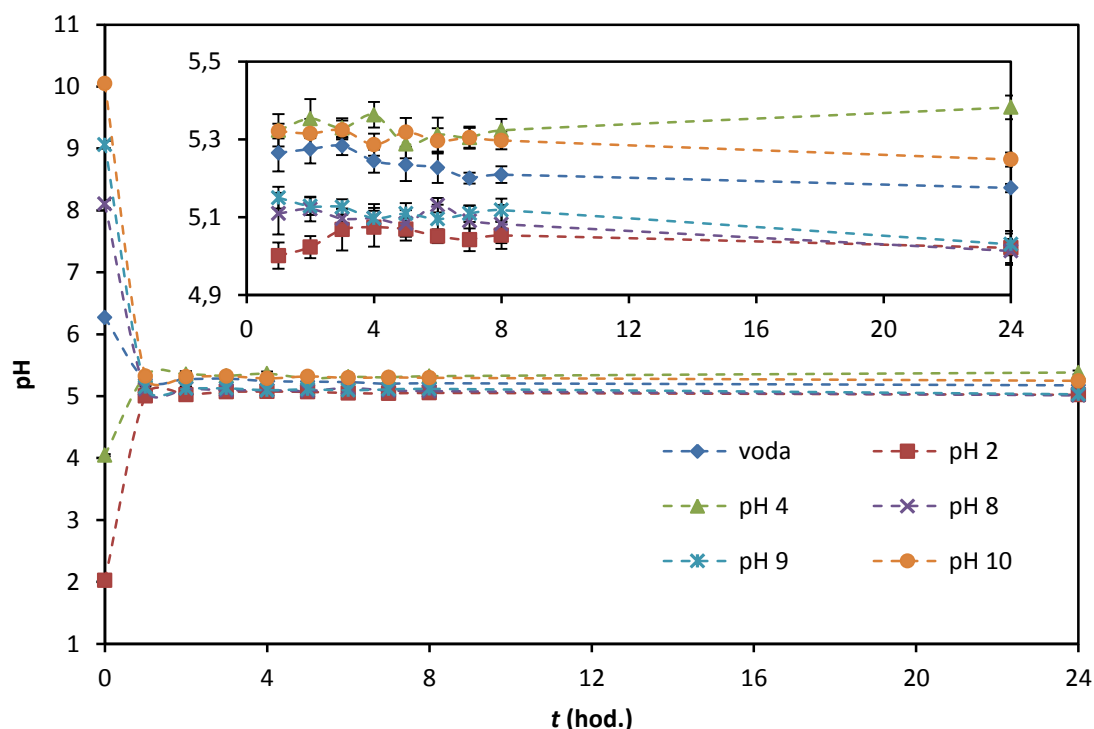
Obr. 22 Změna specifické elektrické vodivosti v jednotlivých výluzích při opakovaném loužení pro různé poměry lignit : deionizovaná voda



Obr. 23 Závislost hodnot specifické elektrické vodivosti naměřených v sekvenčních výluzích pro jednotlivé studované poměry lignit : deionizovaná voda vztahených na 1 g lignitu na poměru lignit : deionizovaná voda, čárkovaná čára představuje vodítko pro lepší orientaci

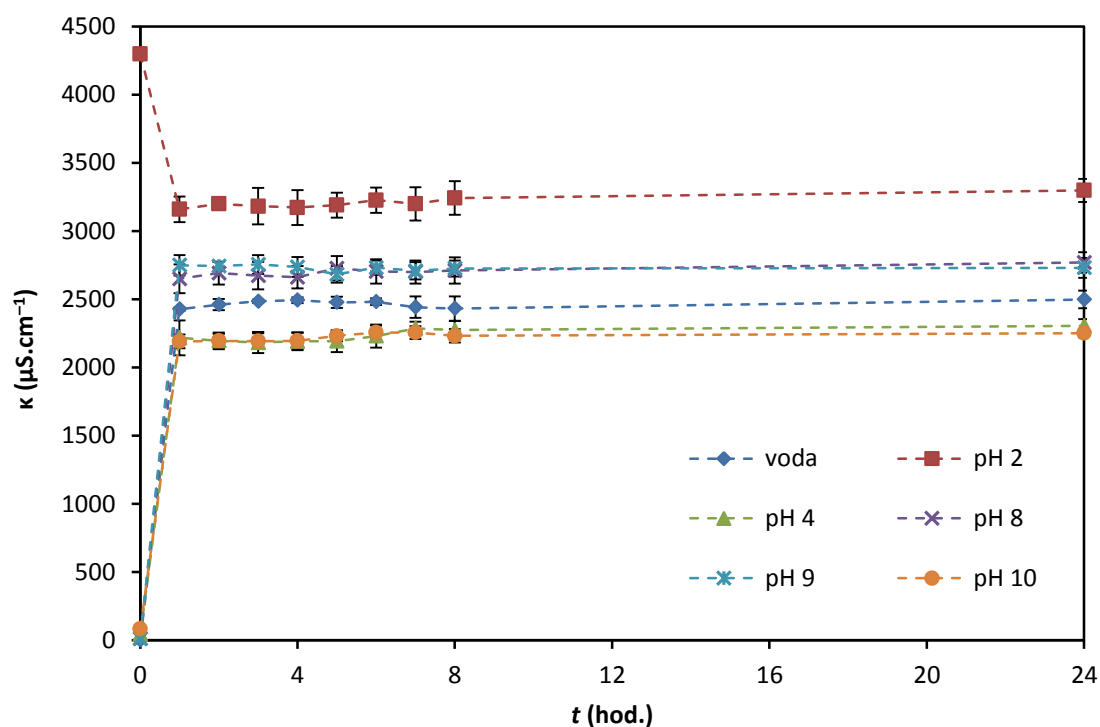
6.1.2 Chování lignitu ve vodných roztocích o různém pH

Při těchto měřeních bylo studováno, jak se lignit bude chovat v přítomnosti roztoku, jehož pH bude kyselé či zásadité. Pomocí HCl a NaOH byla připravena řada roztoků s hodnotami pH 2, 4, 8, 9 a 10 a lignit v nich byl loužen po dobu 24 hodin. V suspenzích lignit : vodný roztok byla opět sledována změna pH a vodivosti v průběhu loužení. Získané výsledky byly porovnány s výsledky naměřenými při loužení lignitu v čisté deionizované vodě a jejich shrnutí je ukázáno na Obr. 24 a Obr. 25. Jak může být vidět z Obr. 24, při loužení lignitu ve vodných roztocích o různém pH došlo k nejvýraznější změně hodnoty pH opět během první hodiny, po níž následovalo její ustalování. Loužením lignitu došlo ke zvýšení hodnoty pH v případě původně kyselých roztoků a ke snížení hodnot pH v případě loužení ve vodě a původně zásaditých roztocích. Všechny hodnoty naměřené po první hodině loužení a dále spadají do poměrně úzkého rozmezí, které se pohybuje v intervalu od 5,0 do 5,38. Z tohoto experimentu vyplynulo, že lignit vykazuje pufrční schopnost, a to jak vůči kyselému, tak vůči zásaditému prostředí a dokáže tak stabilizovat okolní prostředí na hodnotě pH, kterou lze běžně naměřit v čisté vodě. Tato vlastnost lignitu se jeví jako velmi zajímavá s ohledem na případné aplikace lignitu v zemědělství příp. v ochraně životního prostředí, kde mohou být pufrční schopnosti lignit využity při potlačení lokálních výkyvů pH půdního roztoku např. v důsledku spadu kyselých dešťů.



Obr. 24 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 vodítka pro lepší orientaci

Na Obr. 25 jsou zaznamenány změny vodivosti v jednotlivých vodných roztocích o různém pH. Nejvýraznější změny se opět odehrály v první hodině loužení, poté vodivost výluhu setrvala prakticky na ustálené hodnotě. Experiment nepotvrdil žádnou pravidelnou závislost celkového vyluhovaného množství iontů (charakterizovaného hodnotou specifické vodivosti výluhu) na pH loužicího roztoku. Zajímavá tendence byla zaznamenána při loužení roztokem HCl o pH~2, kdy došlo k poměrně výraznému snížení vodivosti činidla v průběhu loužení, což opět poukazuje na specifické sorpční schopnosti lignitu vůči iontovým sloučeninám (v tomto případě Cl^-), případně na již zmiňovaný pufrací efekt, vedoucí ke snížení obsahu H^+ iontů v roztoku.



Obr. 25 Srovnání změn specifické elektrické vodivosti 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

6.1.3 Extrakce živin a rizikových prvků ve vodném prostředí

Ve většině výluhů diskutovaných výše byla rovněž provedena kvantitativní prvková analýza. Její výsledky jsou shrnuty v následujících odstavcích.

Z makrobiogenních prvků byly analyzovány draslík, vápník, hořčík a fosfor. U prvků K, Ca a Mg byly zjištěny následující koncentrace ve výluhu po 24 hodinách: draslík 18,76 mg.kg⁻¹; vápník 852,75 mg.kg⁻¹ a hořčík 472,46 mg.kg⁻¹. Množství fosforu ve výluhu nebylo stanoveno, jelikož bylo pod limitem detekce. Koncentrace K, Ca a Mg získané po 1 hodině loužení byly přibližně 98% hodnoty získané po 24 hodinách. Tato skutečnost poukazuje na rychlé vyloužení těchto prvků a tyto výsledky velmi dobře korespondují s výsledky měření specifické elektrické vodivosti. U všech stanovaných makrobiogenních prvků byla zjištěna závislost vylouženého množství prvku na pH loužicího média. U nejvíce kyselého loužicího média (pH~2) byla zjištěna nejvyšší vyloužená koncentrace. Se vzrůstajícím pH docházelo k poklesu vylouženého množství těchto prvků.

Z mikrobiogenních prvků byly stanoveny bor, mangan, železo, nikl, měď, zinek a molybden. Zastoupení těchto prvků ve výluhu je oproti makrobiogenním prvkům výrazně nižší. Naměřené koncentrace prvků ve výluhu po 24 hodinách loužení byly následující: bor 9,51 mg.kg⁻¹, mangan 3,842 mg.kg⁻¹, železo 0,33 mg.kg⁻¹, nikl 0,05 mg.kg⁻¹, měď 0,01 mg.kg⁻¹, zinek 0,34 mg.kg⁻¹ a molybden 0,003 mg.kg⁻¹. Výsledky naznačují, že u těchto prvků je proces loužení pomalejší než u loužení makrobiogenních prvků. Po 1 hodině loužení byly získány hodnoty koncentrací jednotlivých prvků v rozmezí 85–90% koncentrace získané po 24 hodinách loužení. U všech výše uvedených prvků bylo prokázáno, že k nejlepšímu loužení dochází při kyselém pH (pH~2) a se vzrůstajícím pH dochází ke snižování jejich

vylouženého množství. Pouze u boru byla tendence opačná. Bor se zřejmě lépe louží při neutrálním a zásaditém pH. Rozdíl mezi množstvím vylouženým při pH 2 a při pH 10 činil více jak 40%.

Benefiční nebo také prospěšné prvky jsou prvky, které působí v nízkých koncentracích stimulačně, ovšem při překročení určité limitní koncentrace se jejich účinek může změnit až na nežádoucí. Mezi tyto prvky jsou řazeny Na, Si, Co a Se a jejich obsah ve výluzích byl rovněž sledován. Naměřené koncentrace po 24 hodinách loužení pro jednotlivé prvky byly následující: sodík $107,2 \text{ mg.kg}^{-1}$, křemík $0,12 \text{ mg.kg}^{-1}$, kobalt $0,04 \text{ mg.kg}^{-1}$, selen $0,22 \text{ mg.kg}^{-1}$. Porovnáním vylouženého množství jednotlivých prvků po 24 hodinách loužení s hodnotami získanými po 1 hodině loužení může být konstatováno, že po 1 hodině dojde k vyloužení kolem 90% celkového vylouženého množství, které bylo stanoveno po 24 hodinách experimentu. Závislost vylouženého množství na pH loužicího roztoku i v případě těchto prvků prokázala jasnou tendenci. Nejvyšší koncentrace vyloužených prvků byla změřena v kyselém výluhu (pH 2) a se vzrůstajícím pH docházelo k poklesu vylouženého množství.

Limitní hodnota Co je sledována v sedimentech pro použití na zemědělské půdě a legislativa udává mezní hodnotu 30 mg.kg^{-1} sušiny (viz Tabulka 13). Z dosažených výsledků tedy vyplývá, že při loužení kobaltu z lignitu nedochází k překročení této hodnoty.

Rizikovými prvky jsou označovány prvky, jejichž výskyt je nežádoucí. Některé z těchto prvků mohou v nízkých koncentracích působit stimulačně, ale jelikož je většina těchto prvků toxická už i ve stopových množstvích, jsou jejich obsahy limitovány legislativou. Do skupiny rizikových prvků patří As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, F, Hg, Mo, Ni, Pb, V, Zn a Tl. V rámci disertační práce byly analyzovány následující rizikové prvky Be, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Hg, Tl, a Pb. U žádného z analyzovaných prvků nebyly zjištěny vyšší koncentrace, než předepisuje zákon pro hnojiva (viz Tabulka 11 a Tabulka 12) Stejně jako u výše komentovaných prvků, docházelo i v případě těch rizikových k vyloužení téměř 90 % jednotlivých prvků již po první hodině loužení při porovnání s 24 hodinami. Dále také i u těchto prvků docházelo při loužení při různém pH k jasnému poklesu vylouženého množství se vzrůstajícím pH. Nejvíce se vyloužilo při experimentech v kyselém prostředí (pH 2) a nejméně v zásaditém prostředí (pH 10).

6.1.4 Chemické vlastnosti surového lignitu

Chemické vlastnosti surového drceného lignitu (velikost částic $< 30 \text{ mm}$, vlhkost vzorku 41,2 %) byly stanoveny na základě norem. Ve vodním výluhu 1v : 5v bylo analyzováno pH (ČSN EN 13037, [122]), specifická elektrická vodivost (ČSN EN 13038, [123]) a obsah prvků a živin rozpustných ve vodě (ČSN EN 13652, [124]). Dále byl stanoven obsah živin a prvků rozpustných v činidle CAT ($0,01 \text{ mol.l}^{-1} \text{ CaCl}_2$ a $0,002 \text{ mol.l}^{-1} \text{ DTPA}$) při stejném extrakčním poměru 1v : 5v (ČSN EN 13651, [125]). Tyto normy nevymezují žádné limitní hodnoty stanovení, udávají pouze metodiku stanovení a uvádí příklady analýz některých dalších materiálů. Obsah loužitelných živin je dle norem vyjadřován po odečtení slepých vzorků v jednotkách mg.l^{-1} surového materiálu.

Průměrné hodnoty stanoveného pH a specifické elektrické vodivosti ve vodních výluzích činily pH 5,53 a $861 \text{ }\mu\text{S.cm}^{-1}$. Příklady uváděné v normách se pohybují v rozsahu hodnot

pH 5,34–6,72 a specifická elektrická vodivost v rozmezí 101–1269 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Při porovnání je patrné, že surový lignit je s materiály uváděnými v normách srovnatelný.

Stanovený obsah loužitelných živin a prvků v obou studovaných extrakčních činidlech byl porovnán s příklady dalších materiálů uváděných v odpovídajících normách a toto porovnání uvádí Tabulka 20 a Tabulka 21. Z Výsledků je na první pohled patrné, že lignit obsahuje velmi málo dusíku, fosforu i draslíku, které jsou z pohledu výživy rostlin velmi důležité. Dále je možné vidět, že i obsah těžkých kovů je nízký a často na hranici detekce analytické metody (ICP-MS). Při porovnání těchto hodnot s hodnotami uvedenými pro další normami uváděné příklady materiálů lze vidět, že obsah těžkých kovů v lignitu je obecně nižší nebo výrazně nižší než v ostatních materiálech.

Tabulka 20 *Vodou loužitelné živiny a prvky ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) obsažené v surovém lignitu a několika dalších materiálech, které jsou pro příklad uváděné v normě*

prvek	lignit	kompostovaná kůra*	bioodpad*	hrubá rašelina*	kompostovaný kal*	kompostovaná dřevěná vlákna*
NH₄-N	12,69	764,70	115,40	76,70	606,80	17,90
NO₃-N	2,59	25,10	5,43	57,00	341,00	57,90
P	0,00	236,20	38,80	88,90	244,30	66,60
K	11,09	1910,00	1430,80	100,90	94,30	48,50
Ca	499,04	59,00	101,20	51,90	1755,30	125,60
Mg	282,83	23,80	31,60	37,40	105,30	110,20
SO₄-S	1147,17	109,40	4663,53	106,10	27,20	14,80
Na	67,00	275,10	138,70	31,10	203,70	88,00
B	8,05	1,40	1,80	0,10	174,00	22,90
Cu	0,01	1,30	0,40	0,10	2,30	0,20
Fe	0,18	10,40	43,00	1,00	0,60	0,00
Mn	2,02	1,30	1,30	0,20	9,00	1,30
Mo	0,00	0,20	0,20	0,20	0,80	0,40
Zn	0,13	2,60	1,10	0,30	0,30	0,20
Cl	41,97	898,30	578,30	18,9	0,80	0,10

* obsah loužitelných živin a prvků uváděný v normě jako příklad dalšího louženého materiálu

Tabulka 21 Živiny loužitelné směsí $\text{CaCl}_2/\text{DTPA}$ (mg.l^{-1})

prvek	lignit	kompostovaná kůra*	bioodpad*	hrubá rašelina*	kompostovaný kal*	kompostovaná dřevěná vlákna*
NH₄-N	15,22	1220,10	192,00	105,10	521,70	71,10
NO₃-N	3,73	13,60	33,50	53,60	243,50	65,40
P	< 0,13	290,00	42,90	92,90	132,60	55,20
K	18,51	2727,00	2240,80	129,30	2584,30	152,30
Mg	512,34	170,40	192,30	251,00	223,50	71,70
SO₄-S	7344,64	100,70	52,50	107,10	199,80	86,50
Na	148,39	389,70	210,10	35,30	240,20	23,30
B	7,78	1,80	2,50	0,10	3,10	0,20
Cu	1,27	1,10	1,60	1,10	1,70	1,00
Fe	249,14	14,00	59,40	9,90	52,50	38,00
Mn	20,31	10,70	36,00	3,30	28,00	8,50
Mo	0,04	0,10	0,10	0,50	0,10	0,20
Zn	2,03	15,30	20,30	0,70	20,70	1,60
Cd	0,03	0,02	0,10	0,02	0,10	0,00
Pb	< 0,16	0,25	7,40	0,20	3,50	0,80
Ni	1,88	–	0,20	–	–	–

* obsah loužitelných živin a prvků uváděný v normě jako příklad dalšího louženého materiálu

6.2 Sorpce barviv na jihomoravském lignitu

Již v úvodní části práce bylo zmíněno, že lignit, jako levný, poměrně hojně dostupný přírodní materiál s přirozenými sorpčními schopnostmi, se celosvětově dostává do popředí zájmu už nejen jako surovina pro výrobu tradičních sorbentů v podobě aktivního uhlí, ale jako plnohodnotný sorbent, který by mohl aktivní uhlí v některých aplikacích nahradit. V této části disertační práce byla proto studována sorpce vybraných textilních barviv na jihomoravském lignitu a bylo sledováno, za jakých podmínek a za jak dlouho je lignit schopen dané barvivo z roztoku odstranit.

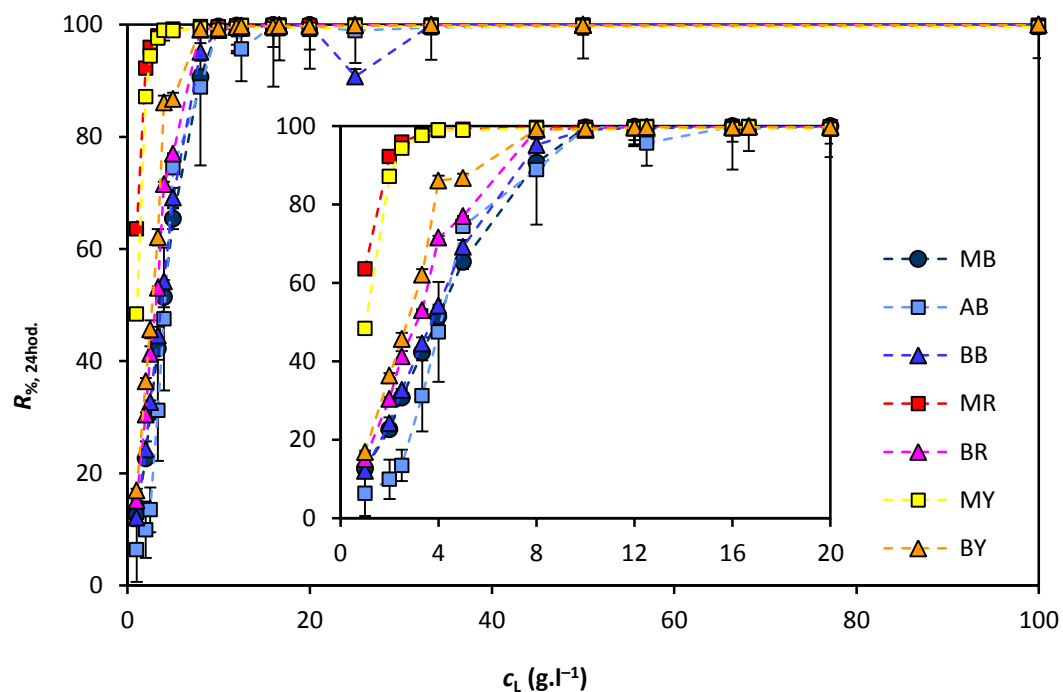
Barviva byla sorbována z vodného roztoku (bez úpravy pH) na mletém přesušeném lignitu s velikostí částic menší než 2 mm. Bylo studováno množství nasorbovaného barviva na 1 g lignitu a rychlost sorpce v závislosti na množství lignitu a počáteční koncentraci barviva v roztoku a na dalších vybraných experimentálních podmínkách (rychlost míchání, teplota).

6.2.1 Vliv koncentrace lignitu

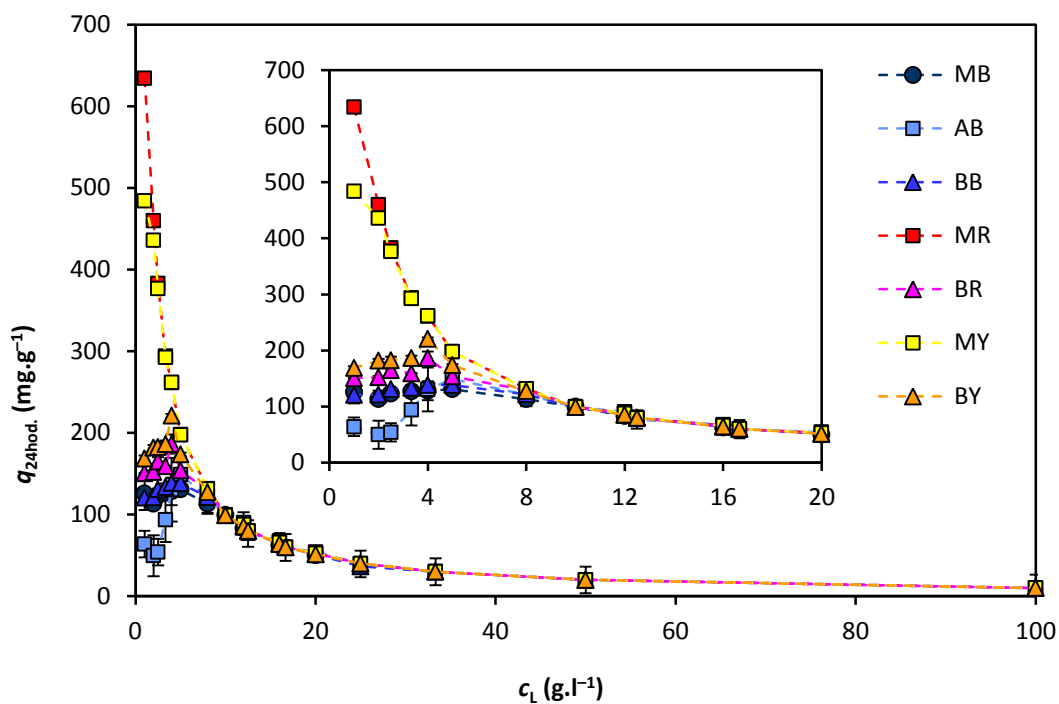
Vliv množství lignitu na efektivitu sorpce všech sedmi barviv byl studován dvěma metodami popsány v experimentální části v kap. 5.3.5. Při konstantní koncentraci roztoku barviva (1000 mg.l^{-1}) byl měněn buď objem roztoku při konstantní navážce lignitu, nebo naopak navažováno různé množství lignitu při konstantním objemu.

Aby bylo možné výsledky ze všech studovaných poměrů lignit : roztok barviva srovnat, bylo množství lignitu dávkované na sorpci vztaženo na jeden litr roztoku. Byl tak prostudován vliv celkem sedmnácti různých koncentrací lignitu v rozmezí 1 až 100 g.l⁻¹. Množství odstraněného barviva v závislosti na množství lignitu pro všechny studovaná barviva po 24 hodinách sorpce ilustruje Obr. 26, který mimo jiné dokládá, že jihomoravský lignit je schopen z vodného roztoku odstranit všechna studovaná barviva. Z obrázku je vidět, 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 lignitu. Roztoky barviv MR a MY dokázalo téměř z 99 % odbarvit dokonce už množství lignitu 4 g.l⁻¹.

Příznivý vliv vyšší dávky sorbentu na množství odstraněného barviva z roztoku je běžně popisován při studiu různých sorbentů. Je zřejmé, že vyšší množství sorbentu poskytuje větší aktivní plochu a tak i více vazebných míst pro molekuly barviva [130,131]. Vyšší množství sorbentu ale naopak snižuje množství barviva nasorbovaného na jeden gram sorbentu, což je způsobeno tím, že na povrchu sorbentu zůstávají volná vazebná místa, např. proto, že v sorbovaném roztoku již došlo k vyčerpání barviva (nebo jiného adsorbátu) [130,132]. Tento jev byl za určitých experimentálních podmínek velmi dobře pozorovatelný i při studované sorpci textilních barviv na jihomoravském lignitu (viz Obr. 27). Při konstantní počáteční koncentraci barviva v roztoku 1000 mg.l⁻¹ a při koncentraci lignitu např. 100, 50, 25 a 20 g.l⁻¹, kdy hodnota procentuálního odstranění barviva dosahovala prakticky 100 %, byly stanoveny hodnoty množství nasorbovaného barviva na 1 g lignitu přibližně 10, 20, 40 a 50 mg.g⁻¹. Tyto hodnoty korespondují s množstvím barviva, které za daných experimentálních podmínek bylo v jednotlivých vzorcích pro lignit k dispozici. Tento trend byl pozorován u všech studovaných barviv v rozsahu koncentrací lignitu přibližně od 100 do 10 g.l⁻¹. S dalším poklesem dávky lignitu byl tento trend i nadále pozorován už jen u dvou ze sedmi studovaných barviv, a to u MR a MY, kdy množství nasorbovaného barviva na 1 g lignitu za 24 hodin dosáhlo hodnoty 634 mg.g⁻¹ v případě MR (při R_% 64%) a 484 mg.g⁻¹ v případě MY (při R_% 48 %) při množství lignitu ve vzorku 1 g.l⁻¹ (viz Obr. 26 a Obr. 27). U sorpce pěti zbylých barviv nebyl pozorován žádný významný vliv klesající koncentrace lignitu na hodnotu množství nasorbovaného barviva na 1 g lignitu. Od koncentrace lignitu 5 g.l⁻¹ níže se hodnoty množství nasorbovaného barviva na 1 g lignitu pohybovaly už jen kolem nějaké ustálené hodnoty a v případě barviva AB byl dokonce zaznamenán jejich pokles. Pro dávku lignitu 1 g.l⁻¹ tak byly stanoveny hodnoty kolem 126 mg.l⁻¹ u MB (R_% 13%), 64 mg.l⁻¹ u AB (R_% 6 %), 121 mg.l⁻¹ u BB (R_% 12 %), 151 mg.l⁻¹ u BR (R_% 15 %) a 169 mg.l⁻¹ u BY (R_% 17 %) (viz Obr. 26 a Obr. 27).



Obr. 26 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

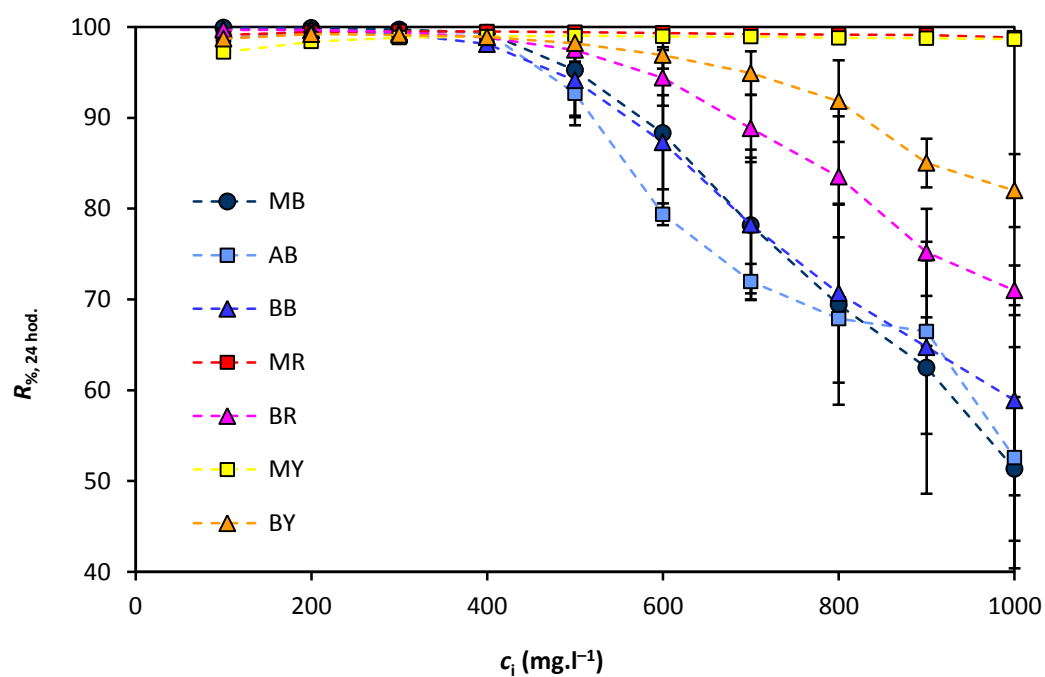


Obr. 27 Vliv koncentrace lignitu na množství nasorbovaného barviva na 1 g lignitu, počáteční koncentrace barviva v roztoku 1000 mg.l^{-1} , doba sorpce 24 hodin, čárkovaná čára představuje vodítko pro lepší orientaci

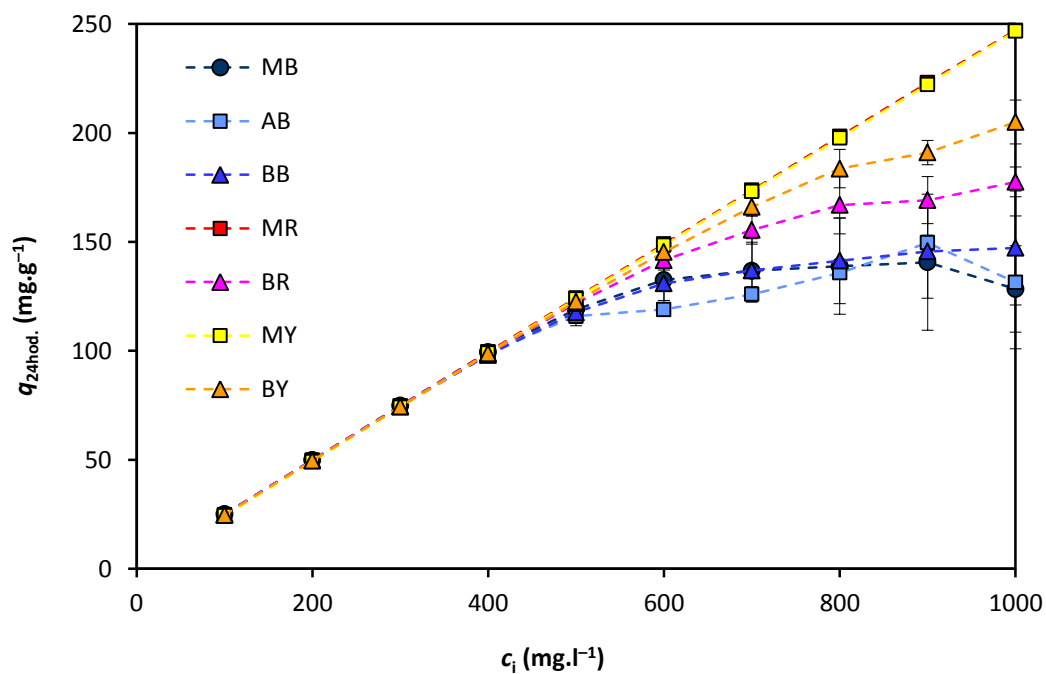
6.2.2 Vliv počáteční koncentrace barviva v roztoku

Vliv počáteční koncentrace roztoku barviva byl studován podle postupu popsaneho v kap. 5.3.6. Koncentrace barviva v roztoku byla volena v rozsahu hodnot $100\text{--}1000\text{ mg.l}^{-1}$, koncentrace lignitu byla 4 g.l^{-1} a doba sorpce 24 hodin. Závislost procentuálního odstranění barviva z roztoku na počáteční koncentraci barviva v roztoku je vynesena na Obr. 28. Z obrázku je patrné, že v případě barviv MR a MY dokázal lignit odstranit prakticky veškeré barvivo z roztoku u všech studovaných počátečních koncentrací těchto barviv (ve vzorcích byla stanovena hodnota procentuálního odstranění barviva vyšší jak 99 %). Na základě nastavených experimentálních podmínek tak mohl z roztoku o nejvyšší studované koncentraci 1000 mg.l^{-1} nasorbovat množství barviva 250 mg.g^{-1} , což dobře koresponduje s obdrženými výsledky (viz Obr. 29).

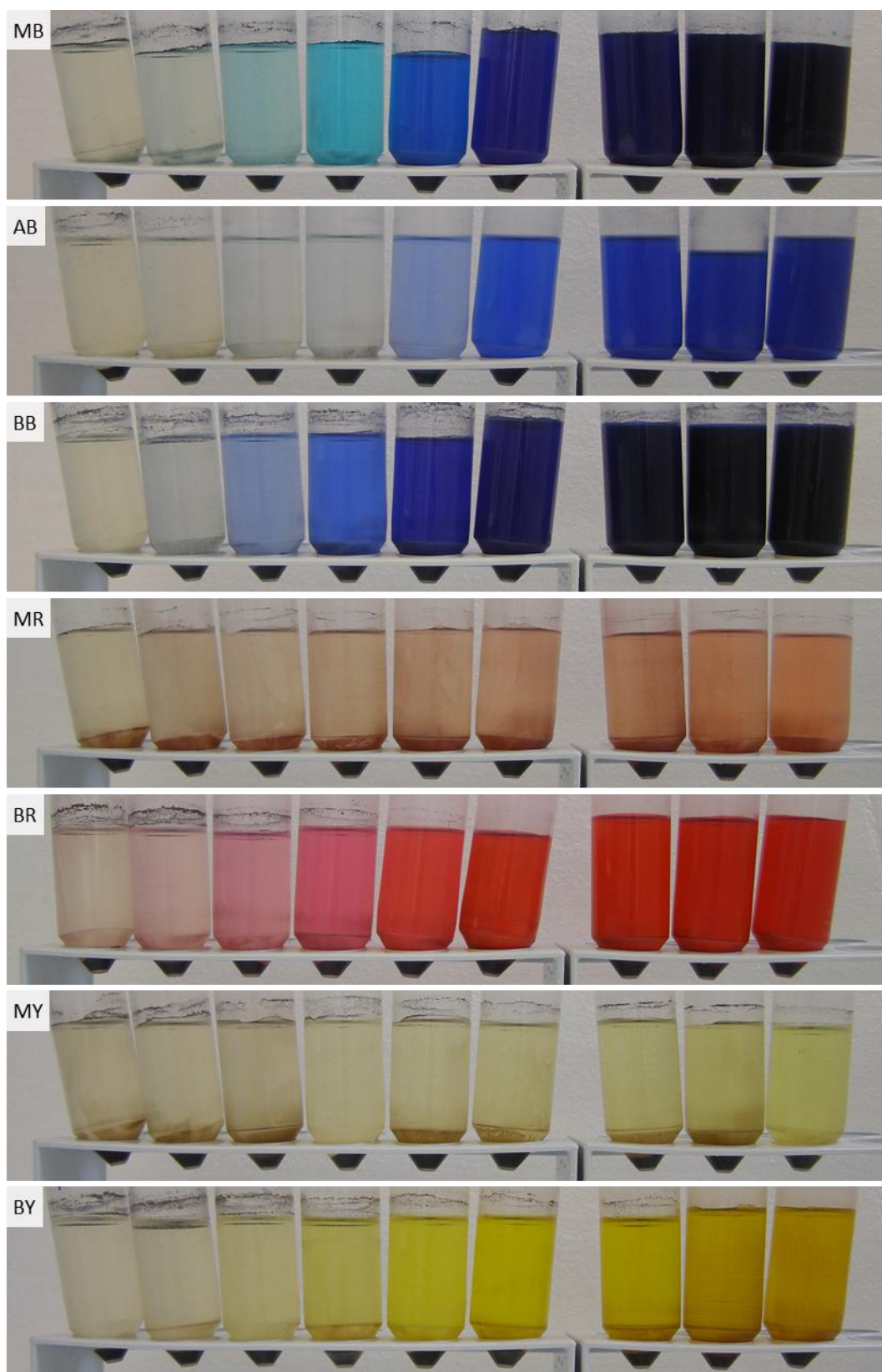
V případě ostatních studovaných barviv lignit dokázal v množství 4 g.l^{-1} a době 24 hodin prakticky odbarvit pouze roztoky o koncentracích $100\text{--}400\text{ mg.l}^{-1}$ (odstraněno více jak 98 % barviva). V případě vyšších počátečních koncentrací barviva v roztoku účinnost sorpce postupně klesala, a to na 51 % v případě MB, 46 % v případě AB, 54 % v případě BB, 70 % v případě BR a 83 % v případě BY při sorpci z roztoku o počáteční koncentraci 1000 mg.l^{-1} . V rozsahu počátečních koncentrací barviva v roztoku $100\text{--}400\text{ mg.l}^{-1}$ hodnoty množství nasorbovaného barviva na 1 g lignitu opět odpovídají dostupnému počátečnímu množství barviva v roztoku. U vyšších hodnot počáteční koncentrace barviva v roztoku se množství nasorbovaného barviva na 1 g lignitu dále zvyšuje, ale méně, nežli odpovídá kompletnímu odstranění barviva z roztoku, jak bylo pozorováno u barviv MR a MY (viz srovnání výsledků sorpce barviv MR, resp. MY s ostatními barvivy na Obr. 29). Odbarvení roztoků jednotlivých barviv s počáteční koncentrací $100\text{--}900\text{ mg.l}^{-1}$ po 24 hodinách sorpce při koncentraci lignitu 4 g.l^{-1} ilustruje Obr. 30.



Obr. 28 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. 29 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



Obr. 30 Odbarvení roztoků barviv s počáteční koncentrací 100–900 mg.l⁻¹ (směrem zleva doprava) po 24 hodinách sorpce při koncentraci lignitu 4 g.l⁻¹

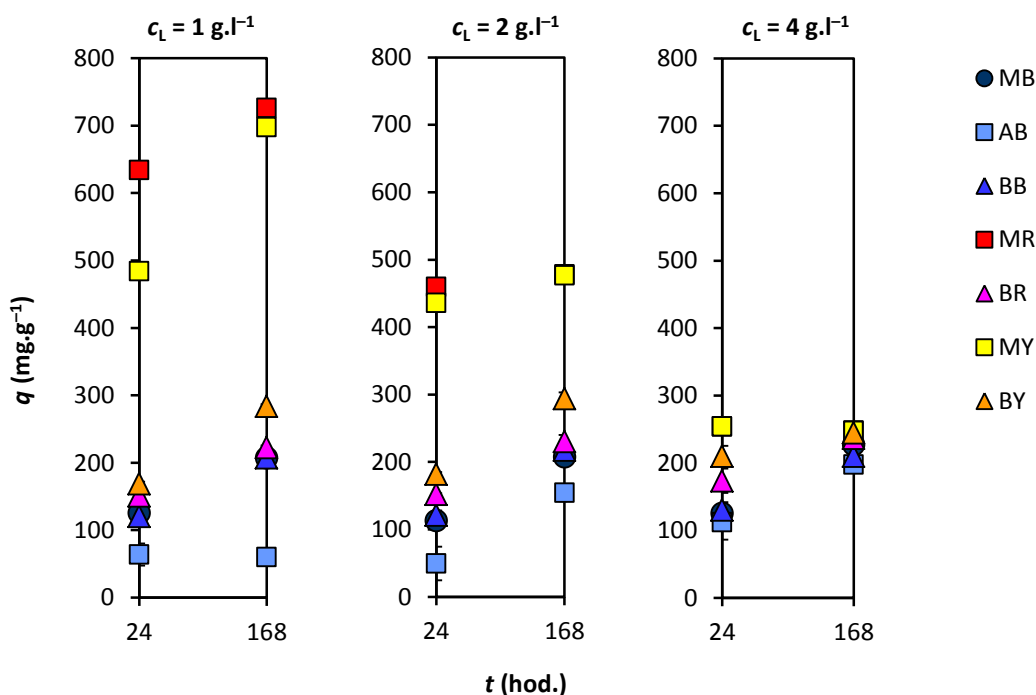
Při studiu sorpce kationaktivních barviv na jihomoravském lignitu bylo sledováno nejen odbarvování roztoku, ale také množství barviva nasorbovaného na 1 g lignitu, aby mohla být zhodnocena sorpční kapacita lignitu vůči těmto barvivům. Sorpční kapacita se definuje jako rovnovážné množství adsorbátu nasorbované na 1 g sorbentu. Stanovení přesné sorpční kapacity u diskutovaných experimentů je nicméně problematické, protože při sorpcích velmi často docházelo ke kompletnímu odstranění barviva z roztoku a nedocházelo tedy k ustavení rovnováhy. Přesto je možné z obdržených 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. Maxima hodnot množství nasorbovaného barviva na 1 g lignitu stanovené za těchto podmínek spolu s procentuálním odstraněním barviva z roztoku a dávkou lignitu, při jejíž aplikaci bylo maxima dosaženo, shrnuje **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů..** Změnu množství nasorbovaného barviva na 1 g lignitu s časem za těchto podmínek ukazuje pro doby sorpce 24 a 168 hodin Obr. 31.

Tabulka 22 *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}*

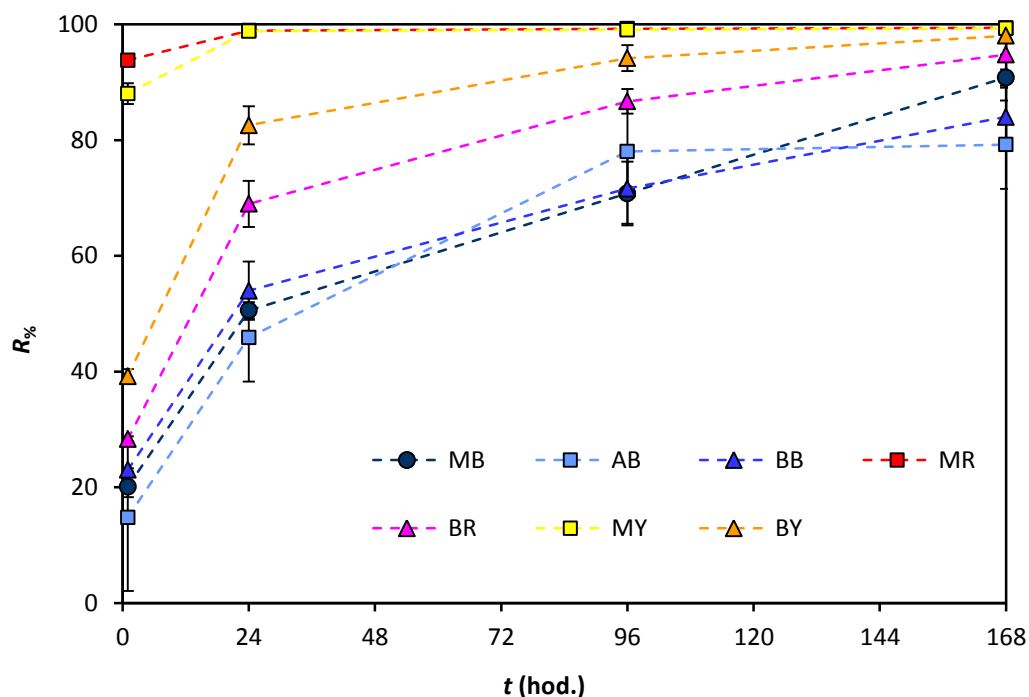
barvivo	$q_{168\text{hod.}} (\text{mg.g}^{-1})$	$R_{\%}$	$c_L (\text{g.l}^{-1})$
MB	227	91 %	4
AB	197	79 %	4
BB	218	44 %	2
MR	726	73 %	1
BR	237	95 %	4
MY	698	70 %	1
BY	294	59 %	2

Výsledky potvrzují, že jihomoravský lignit je schopen sorbovat bazická textilní barviva, v případě MR a MY dokonce s pozoruhodnou účinností, a ukazují, že jeho účinnost vůči studovaným barvivům se liší a obecně klesá v řadě $\text{MR} > \text{MY} > \text{BY} > \text{BR} \sim \text{MB} \sim \text{BB} > \text{AB}$. Z Obr. 31 je patrné, že po 24 hodinách sorpce docházelo za studovaných experimentálních podmínek téměř u všech barviv k dalšímu nárůstu množství nasorbovaného barviva na 1 g lignitu v případě všech tří porovnávaných koncentrací lignitu. V případě barviv MR a MY byl tento nárůst významný až při koncentraci lignitu 1 g.l^{-1} . V případě dvou vyšších dávek lignitu (2 a 4 g.l^{-1}) se hodnoty množství nasorbovaného barviva MR resp. MY na 1 g lignitu po 24 hodinách sorpce nijak výrazně nezměnily a jak může být z obrázku vidět, velmi dobře korespondovaly s množstvím barviva v roztoku, které bylo pro lignit v dané suspenzi dostupné. V případě ostatních barviv se hodnota množství nasorbovaného barviva na 1 g lignitu s dobou sorpce zvyšovala, ale na hodnotu, která by odpovídala celkovému množství barviva v roztoku, za studovanou dobu sorpce 168 hodin prakticky nedosáhla. Pokud by se právě v těchto suspenzích ustavovala sorpční rovnováha, s velkou pravděpodobností by jí bylo dosaženo až někdy po 168 hodinách sorpčního procesu, jak naznačuje i Obr. 32. Tento

jev by nebyl ojedinělý. Například autoři v [87] zvolili při sorpci dvou bazických barviv na irském lignitu dobu sorpce osm týdnů, aby zajistili stav rovnováhy (viz kap. 3.2). Autoři v [130] pak upozorňují, že při rovnovážných studiích je nutné nastavit experimentální podmínky tak, aby dosažená hodnota procentuálního odstranění barviva byla nižší než 90 %. Z výsledků a výše uvedeného tedy vyplývá, že pro studium rovnováhy sorpce studovaných kationaktivních barviv na jihomoravském lignitu by měly být pro sorpci každého barviva zvoleny individuální experimentální podmínky.



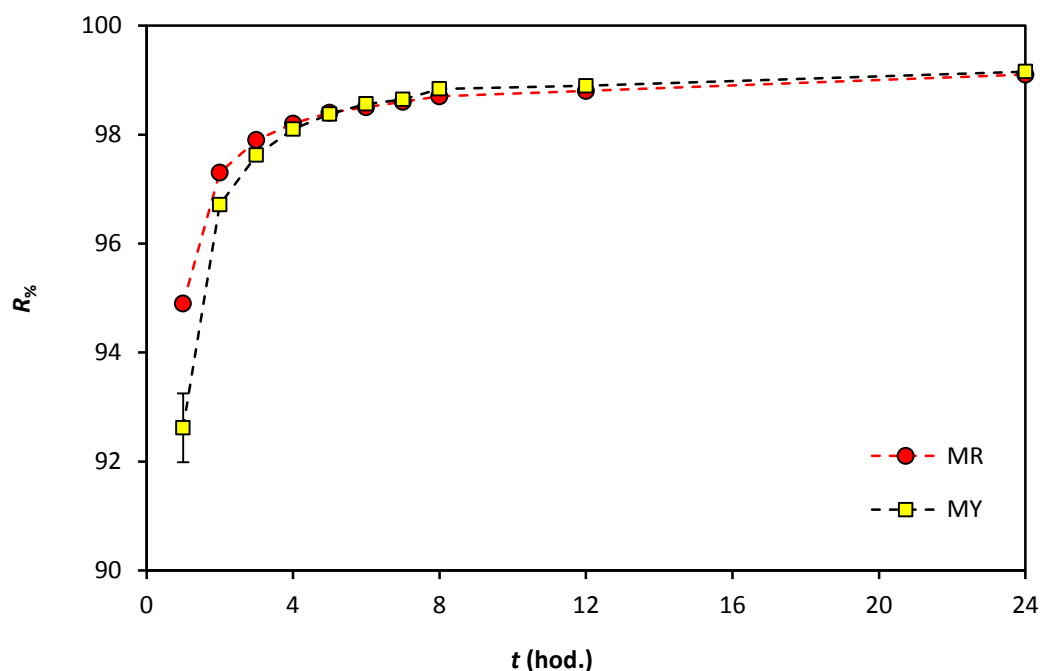
Obr. 31 Množství nasorbovaného barviva na 1 g lignitu stanovené v závislosti na daných experimentálních podmínkách – počáteční koncentrace barviva $1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, koncentrace lignitu 1, 2 a $4 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, doba sorpce 24 a 168 hodin



Obr. 32 Změna procentuálního odstranění barviva z roztoku s časem, počáteční koncentrace barviva 1000 mg.l^{-1} , koncentrace lignitu 4 g.l^{-1} , doba sorpce 168 hodin, čárkovaná čára představuje vodítko pro lepší orientaci

6.2.3 Závislost sorpce na čase

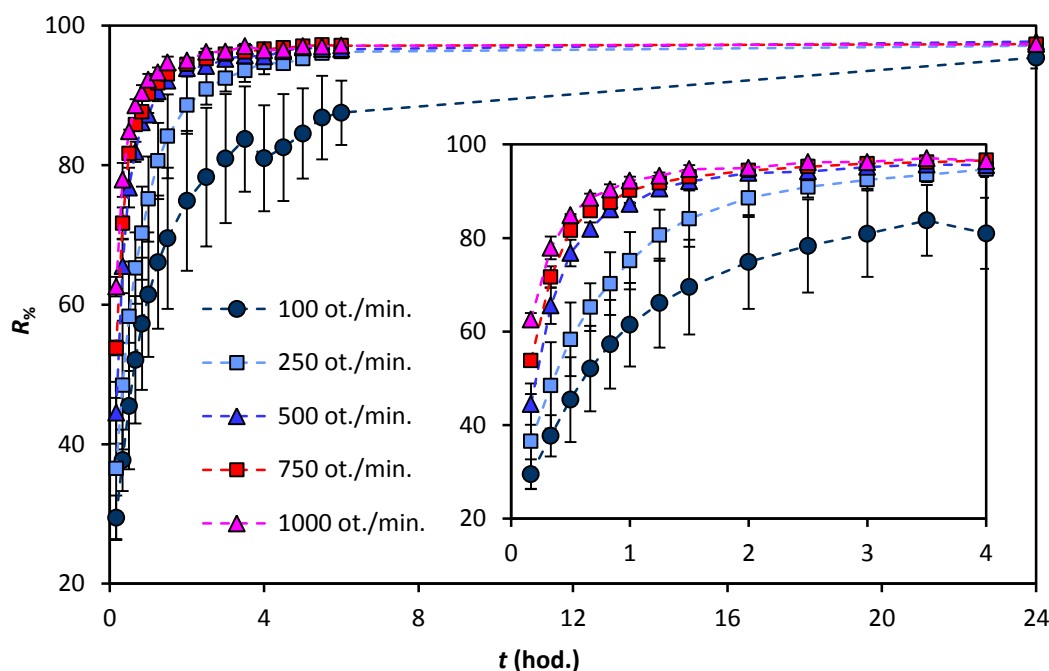
Výsledky předešlých sorpčních testů ukázaly, že lignit v množství 4 g.l^{-1} dokáže během 24 hodin úspěšně odbarvit roztoky barviv MR i MY o počáteční koncentraci 1000 mg.l^{-1} (odstraněno více jak 99 % barviva). Na Obr. 33 je uvedena časová závislost tohoto děje pro obě jmenovaná barviva. Z obrázku 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 zpomalil a koncentrace barviv v roztocích dál klesá už jen pozvolna. Stejný časový průběh sorpce barviv na lignitu (resp. uhelných sorbentech obecně) zaznamenali také autoři v [81,82]. Z Obr. 33 je dále vidět, že během první hodiny dochází u MR k výraznější sorpci, než je tomu v případě MY (koncentrace zbylého barviva MY je v té chvíli přibližně dvojnásobná oproti koncentraci MR), ale v průběhu dalších hodin se tento rozdíl vytrácí a obě barviva lze považovat za zcela odstraněná. Hodnoty množství nasorbovaného barviva na 1 g lignitu se při tomto měření sešly v případě obou barviv na hodnotě 247 mg.g^{-1} a hodnota procentuálního odstranění barviva tak u obou barviv dosáhla 99 %.



Obr. 33 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 vodítko pro lepší orientaci

6.2.4 Vliv rychlosti míchání na rychlost sorpce

Časový průběh sorpce barviva MR z vodného roztoku byl prostudován i ve větším objemu roztoku barviva dle metodiky popsané v kap. 5.3.4.2 a postupu popsaného v kap. 5.3.8. 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. Shrnutí všech obdržných časových závislostí tohoto experimentu je zobrazeno na Obr. 34. Experiment ukázal, že rychlost míchání poměrně výrazně ovlivňuje rychlost odstraňování barviva MR z jeho roztoku pomocí jihomoravského lignitu, a to především v počáteční fázi sorpčního procesu. Jak ukazuje Obr. 34, hodnoty procentuálního odstranění barviva z roztoku se hned po prvních deseti minutách sorpčního procesu v závislosti na rychlosti míchání výrazně rozcházejí. Zatím co při rychlosti míchání 100 ot.min.^{-1} došlo za 10 minut k odstranění pouze 30 % barviva, při nejvyšší rychlosti ($1000 \text{ ot.min.}^{-1}$) byla tato hodnota více než dvojnásobná a v několika dalších desítkách minut pak dosáhla na hodnotu kolem 97 % a už se nijak výrazně neměnila. Pomalejší rychlosti míchání měly za následek pozvolnější nárůst hodnot procentuálního odstranění barviva oproti těm získaným z měření pro vyšší rychlosti a k tomu, aby bylo dosaženo stejných výsledků jako při vyšších rychlostech byla potřeba delší reakční doba. Pozitivní vliv vyšší rychlosti míchání na rychlost sorpce zaznamenal také například B. Acemioğlu v [133] při sorpci Methylenové modři na perlitu nebo autoři v [134], kdy studovali sorpci barviv Basic Blue 69 a Acid Blue 25 na rašelině.



Obr. 34 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

6.2.5 Vliv teploty na rychlost sorpce

Vliv teploty na rychlost sorpce barviv MR a MB byl prozkoumán opět dle metodiky popsané v kap. 5.3.4.2 a postupu uvedeného v kap. 5.3.9. 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.

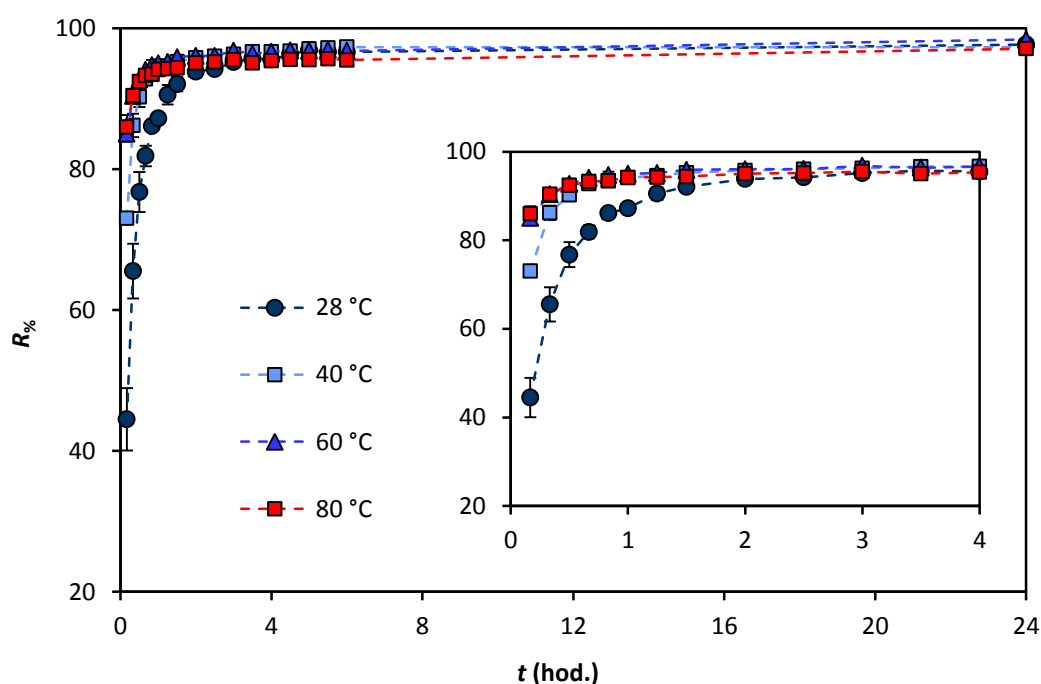
Obr. 35 demonstruje, jak se vliv teploty projevil na sorpci MR při dávce lignitu 4 g.l^{-1} . Z obrázku je vidět, že navýšení teploty z laboratorní teploty ($28\text{ }^{\circ}\text{C}$) na $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ má hned v prvních minutách sorpce za následek významné zvýšení hodnoty procentuálního odstranění barviva. S dalším zvyšováním teploty dochází v prvních deseti minutách sorpce k dalšímu nárůstu hodnoty procentuálního odstranění barviva, ale oproti teplotě $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ už není tento vzrůst tak výrazný. Rozdíly v procentuálním odstranění barviva z roztoku mezi teplotami $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ jsou za daných experimentálních podmínek již prakticky zanedbatelné.

Stejný trend byl pozorován také u sorpci s nižší dávkou lignitu (viz Obr. 36). Také v tomto případě byl s navýšením teploty reakce pozorován ostřejší nárůst hodnot procentuálního odstranění barviva a rychlejší dosažení jeho maxima v porovnání s průběhem za laboratorní teploty. Porovnání výsledků teplotních vlivů na celkový účinek sorpce MR při dvou různých

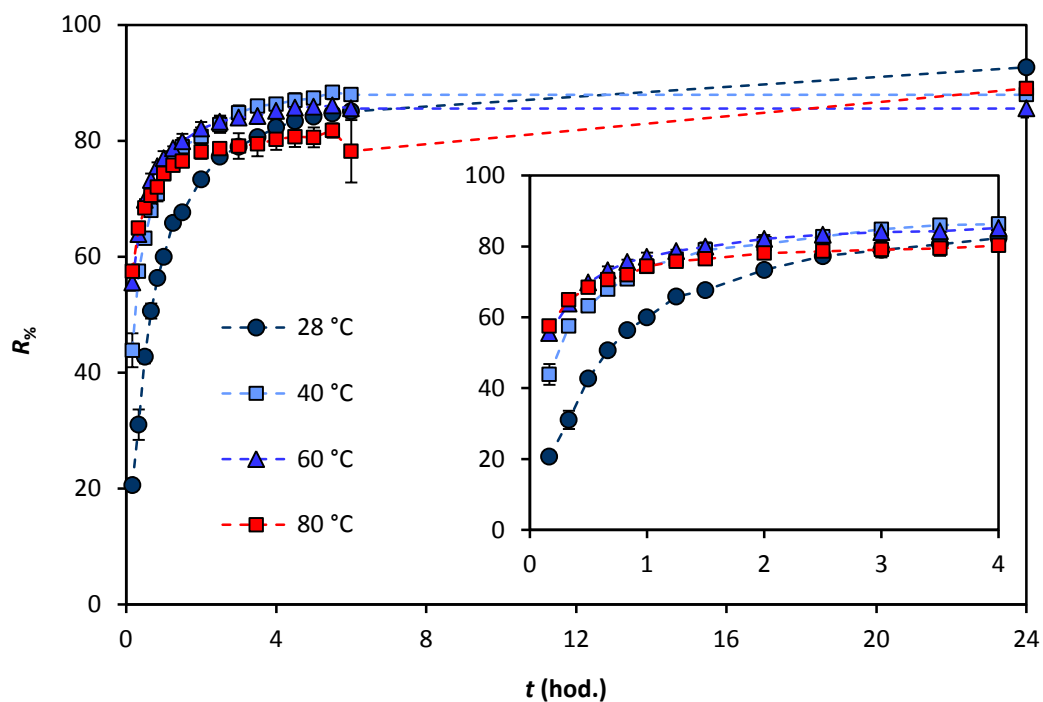
dávkách lignitu ukazuje, že zvýšená teplota reakce může urychlit odbarvení roztoku, ale množství lignitu stále hraje důležitou roli. Například v čase 2,5 hodiny bylo z roztoku sorpcí při koncentraci lignitu 4 g.l^{-1} odstraněno nejméně na teplotu v průměru 95 % barviva, zatímco při koncentraci 2 g.l^{-1} to bylo pouze kolem 80 %.

Vliv teploty na rychlost sorpce MB ilustruje Obr. 37. Jak je z obrázku vidět, u MB došlo s navýšením teploty reakce ještě k významnějším změnám v průběhu odstraňování barviva z roztoku než v případě MR a k výraznému urychlení odbarvení roztoku tohoto barviva. Při 60°C dokázal lignit roztok MB odbarvit již během tří hodin. Při laboratorní teplotě bylo za stejnou dobu z roztoku odstraněno více jak o polovinu méně barviva. K tomu, aby byl roztok MB za laboratorní teploty zcela odbarven, bylo zapotřebí 24 hodin.

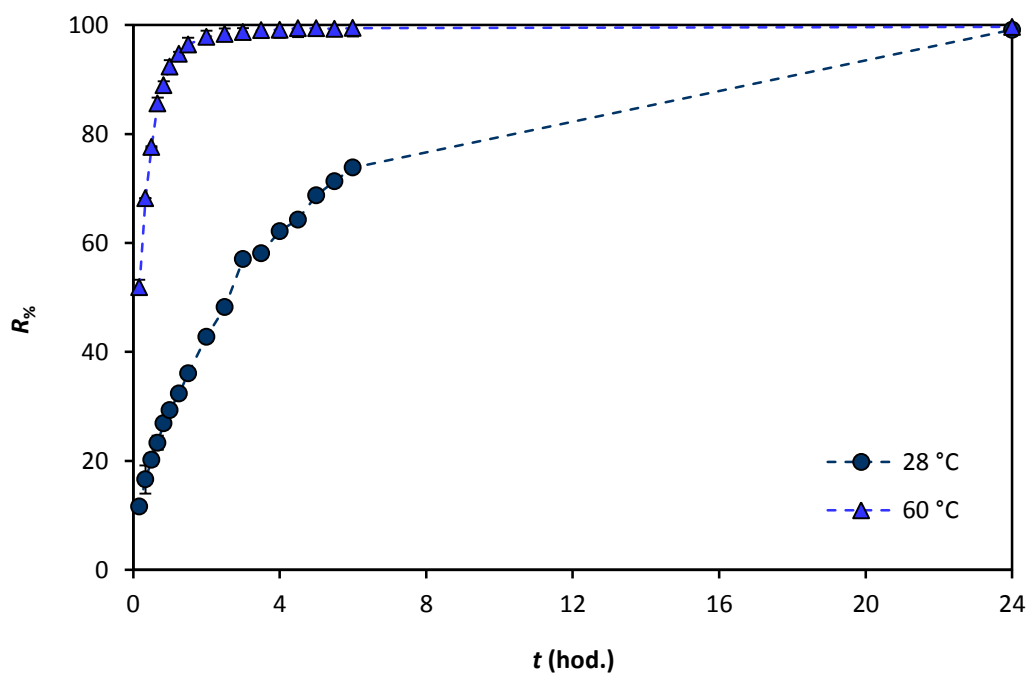
Pozitivní vliv teploty na rychlost sorpčního procesu je v literatuře uváděn často, avšak v některých případech autoři ze svých výsledků zjistili, že vztah mezi nasorbovaným množstvím a teplotou není lineární a při překročení určité teploty tak dochází ke snížení nasorbovaného množství [72,133,135,136]. Podobné chování při sorpci barviva MR na jihomoravském lignitu může být dále patrné z Obr. 36, kdy u sorpce při teplotě 60°C bylo nakonec po rychlém počátečním nárůstu dosaženo nižšího stupně odstranění barviva než v případě sorpce při teplotě 28°C .



Obr. 35 Vliv teploty na časový průběh sorpce barviva MR z roztoku o počáteční koncentraci 1000 mg.l^{-1} , koncentrace lignitu 4 g.l^{-1} , rychlost míchání 500 ot.min^{-1} , doba sorpce 24 hodin, čárkovaná čára představuje vodítko pro lepší orientaci



Obr. 36 Vliv teploty na časový průběh sorpce barviva MR z roztoku o počáteční koncentraci 1000 mg.l^{-1} , koncentrace lignitu 2 g.l^{-1} , rychlost míchání 500 ot.min^{-1} , doba sorpce 24 hodin, čárkovaná čára představuje vodítko pro lepší orientaci



Obr. 37 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

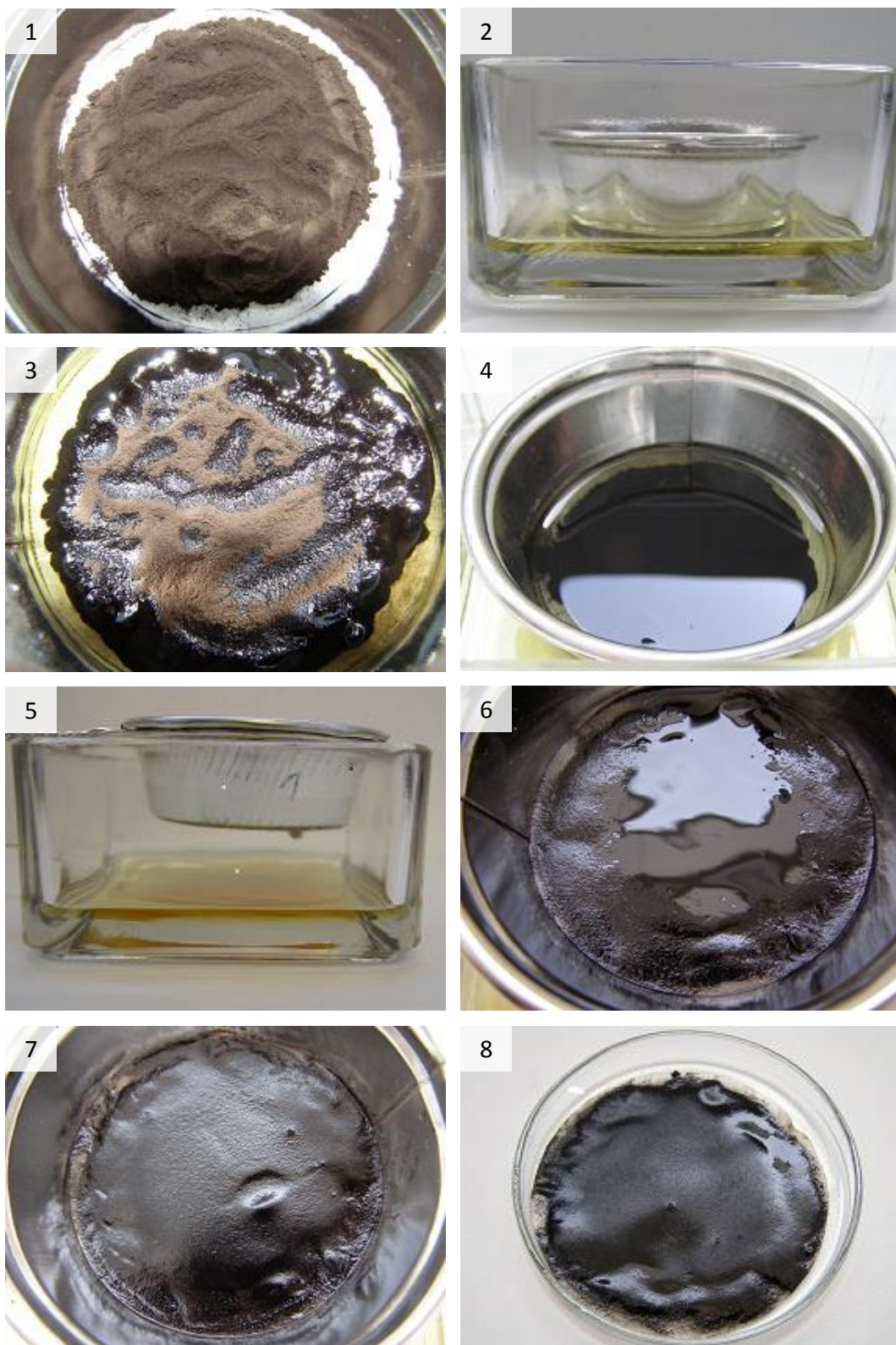
6.3 Sorpce ropných látek na jihomoravském lignitu

Vedle podrobného studia schopností lignitu sorbovat polární adsorbáty (reprezentované bazickými barvivy) byly provedeny také pilotní experimenty zaměřené na ověření schopnosti lignitu poutat adsorbáty nepolární povahy. V těchto experimentech byla studována sorpce ropných látek (benzín, motorové nafty a motorového a převodového oleje) na práškovém lignitu. V případě motorových paliv byly experimenty realizovány ve zkumavkách dle postupu popsaného v kap. 5.4.1, v případě olejů dle metodiky uvedené v kap. 5.4.2. Výsledky těchto sorpčních testů, které shrnuje Tabulka 23, ukázaly, že jihomoravský lignit je schopen sorbovat všechny studované druhy ropných látek a že i v jejich případě s rozdílnou účinností. Prášková forma lignitu se spolu s použitými metodikami neukázala jako vhodná, manipulace s ní byla obzvláště v kombinaci se vzorky pohonných hmot velmi náročná. I při vysoké opatrnosti a pečlivosti nebylo možné zabránit úniku částic lignitu, např. při dekantaci, což v kombinaci s gravimetrickým stanovením nasorbovaného množství studovaných látek na lignitu způsobilo, že stanovené výsledky jsou zatíženy poměrně významnými chybami.

Tabulka 23 *Množství nasorbované ropné látky na 1 g lignitu po 24 hodinách sušení a směrodatná odchylka*

ropná látka	q (mg.g ⁻¹)	σ
benzín	1425	890
motorová nafta	579	227
motorový olej	350	12
převodový olej	726	11

V případě sorpce olejů sice nedocházelo k významnému úniku částic lignitu, ale tím, že byl lignit v průběhu experimentu nesen filtračním papírem, mohlo i tímto způsobem dojít k ovlivnění výsledků, a to i přes to, že byl proveden slepý pokus a množství oleje, které je filtrační papír schopen nasorbovat zohledňováno. Průběh sorpce olejů na práškovém lignitu ilustruje Obr. 38.



Obr. 38 Průběh sorpce olejů na mletém lignitu: 1, 2 – zahájení sorpce, 3, 4 – olej prostupuje vrstvou lignitu, až ji úplně zaplaví, 5 – ukončení sorpce, 5–7 – odstranění přebytečného oleje okapáním (sušení), 8 – lignit s nasorbovaným olejem připravený pro vážení

6.4 Formování jihomoravského lignitu

6.4.1 Příprava lignitických granulí

Hlavním cílem této části disertační práce bylo navrhnout a optimalizovat metody laboratorní přípravy lignitických granulí s využitím cenově dostupných a v ideálním případě biodegradabilních pojiv. Pro tyto účely byly jako pojiva zvoleny čtyři škroby, hydroxid vápenatý ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), jílový proplástek a melasa. Škroby byly k pojení granulí použity přímo v práškové formě a dále v podobě 10% vodného roztoku. Metodou ručního míchání (viz kap. 5.5.1) byla s využitím všech pojiv 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). Byl-li lignit míchán s práškovou formou pojiva, bylo k sypké směsi následně přidáno ještě vhodné množství vody. V případě použití kapalného pojiva byla snaha vytvořit optimální konzistenci směsi již bez následného přidavku vody.

V průběhu přípravy granulí byl vizuálně sledován a hodnocen charakter vzniklé hmoty, chování hmoty při plnění do formy a to, zdali je možné granule z formy vytlačit ihned po naplnění, aniž by došlo k jejich deformaci či úplnému zničení. Toto vizuální hodnocení bylo jedním z klíčových výstupů těchto pilotních experimentů a výsledky tohoto pozorování jsou shrnuty v následujících odstavcích.

Před tím, než bylo zahájeno míchání lignitu s jednotlivými pojivy, byl samotný mletý lignit míchán pouze s deionizovanou vodou. Při množství vody 0,7 g na 1 g lignitu se podařily vyrobit lignitické granule, které byly soudržné po vytlačení z formy i následném vysušení, a to bez přidavku jakéhokoliv pojiva (vzorek $L_{0,7}$). Pro následné pokusy s práškovými pojivy bylo toto množství vody bráno jako výchozí, ale poměrně často byly nutné další testy s jednotlivými materiály a množství vody dále optimalizováno.

Při míchání lignitu s práškovými škroby v nejnižším ze tří navržených hmotnostních poměrů a s přidavkem deionizované vody v hmotnostním poměru lignit : voda 1 : 1 a vyšším docházelo obecně ke vzniku lepidivé mazlavé hmoty s tekutější konzistencí, někdy až připomínající rozpuštěnou čokoládu (vzorek 71). Takovéto směsi se do formy plnily obtížně, vzniklé granule bylo nutné sušit ve formě a suché výtlačky byly křehké a snadno docházelo k jejich lámání (vzorky 71–76).

Při míchání lignitu s pojivem Solvarin AP se optimalizovaná hmota chovala obecně jako soudržné tužší těsto (vzorky 77–79). Nejlépe se pracovalo se vzorkem, který obsahoval pojivo v nejnižší dávce (0,1 : 1). S narůstajícím množstvím škrobu ve vzorku vznikala tužší a lepivější hmota, která se při plnění do formy chovala elasticky, a bylo nutno vyvinout větší sílu na naplnění formy. Při vytlačování granulí z formy docházelo k deformaci granulí. Se vzrůstajícím množstvím škrobu ve směsi bylo mírně navyšováno i množství vody oproti dávce 0,7 g na 1 g lignitu, která byla zvolena jako výchozí.

Optimalizovaná hmota, která vznikla pojením lignitu s Pšeničným škrobem AI měla obecně spíše sypký hrudkovitý charakter, ale při stlačování vznikaly spojitě výtlačky, které se při vytlačování z formy nedeformovaly (vzorky 80–82, viz Obr. 39). Při plnění formy se nejlépe pracovalo se směsí, která měla nejvyšší množství škrobu ze tří základních hmotnostních poměrů. Dávka vody byla opět přizpůsobována i dávce škrobu.

Při mísení lignitu se škrobem PS 200-S vznikala obecně lepivá blátivá až pastovitá spojitá hmota, snadno roztíratelná, která se do formy plnila poměrně dobře, avšak při vytlačování

docházelo k výrazné deformaci granulí (vzorky 83–85; slévání hran, u nejvyššího poměru pojivo : lignit zůstávala hmota přilepená na stěnách formy, viz Obr. 39). Množství vody bylo optimalizováno i na dávku škrobu.

Vzorky, které byly připraveny se škrobem BR 100-S, měly před plněním do formy obecně podobu mokré lepidivé spojité pasty, která byla dobře roztíratelná a do formy se zpracovávala lehce. Při vytlačování vznikaly drobné defekty na povrchu granulí (vzorky 86–88, viz Obr. 39).

V případě míchání vzorků s hydroxidem vápenatým bylo opět mírně upravováno množství přidávané deionizované vody. Připravené směsi měly obecně konzistenci spojitěho těsta, do formy se plnily lehce a dobře a bylo možné je více stlačovat v porovnání se vzorky pojenými škrobem, nelepily se. Granule bylo možné ihned vytlačovat (vzorky 97–103).

Stejně jako lignit byl i jílový proplástek nejdříve míchán jen s několika přísadami deionizované vody. Byl nalezen vhodný poměr a také ze samotného jílového proplásku byly vyrobeny granule ($JP_{0,5}$). Poté byl jílový proplástek přimíchán k lignitu ve všech třech základních hmotnostních poměrech. S vyššími dávkami jílového proplásku se podařilo připravit spojitou hmotu, která se obalovala kolem kovové tyčky a dobře a lehce se plnila do formy. Vzniklé granule šly prakticky ihned vytlačovat, jen u nižších hmotnostních poměrů docházelo k narušování povrchu granulí či deformaci (vzorky 110–112).

Přehled a složení vzorků granulí připravených ručním mícháním lignitu s práškovými pojivy na základě tří navržených hmotnostních poměrů lignit : pojivo shrnuje Tabulka 24.



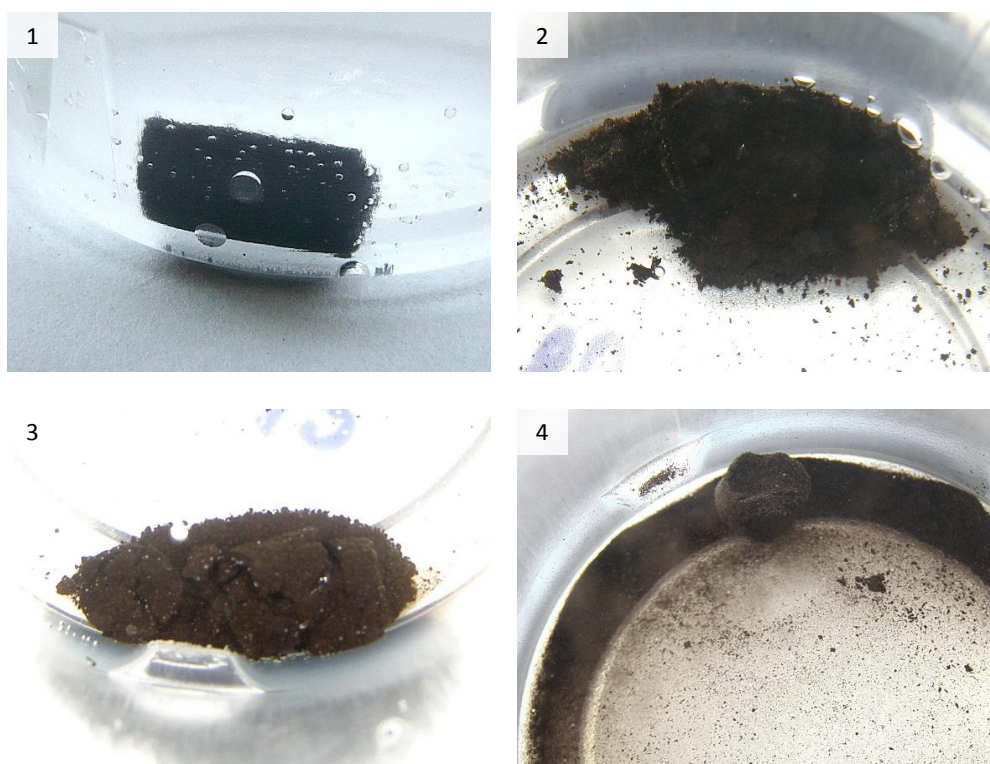
Obr. 39 Vzhled některých výše popisovaných granulí: 1 – vzorek bez defektu, 2 – vzorek s povrchovými defekty, 3 – vzorek se slitými hranami

Ze všech čtyř testovaných škrobů byly následně připraveny jejich 10% vodné roztoky a jejich mísením s lignitem tak vyrobeny další vzorky granulí, jejichž složení shrnuje Tabulka 25. Spolu se vzorky granulí pojenými roztoky škrobů jsou v tomto přehledu zahrnuty i granule pojené melasou, jako dalším kapalným pojivem. Při míchání lignitu s roztoky škrobů se podle tří navržených hmotnostních poměrů prakticky nepodařilo připravit hmotu zcela optimální konzistence pro ruční formování granulí. V případě hmotnostních poměrů 0,1:1 a 0,5:1 bylo pojení nedostatečné a u hmotnostního poměru 1:1 byla konzistence zbytečně tekutá – granule musely být sušeny ve formě (6 dní) a při vytlačování navíc docházelo k jejich lámání. Výjimku zde tvořila směs lignitu a Pšeničného škrobu AI při hmotnostním poměru 1:1, kdy vzniklo spojitě husté těsto připomínající plastelinu a ve formě bylo ponecháno pouze do druhého dne. Vytlačením byly získány granule stálého tvaru. U ostatních škrobů byl hledán ještě další hmotnostní poměr, který poskytl směs vhodnější konzistence a

kompaktnější výtlačky. U Solvarinu AP byla vypracována hmota připomínající plastelínu a v případě škrobů PS 200-S a BR 100-S se podařilo namíchat směsi, které svojí konzistencí připomínaly spojité pastovité těsto. Všechny tyto vzorky se do formy plnily dobře a nejpozději do 2 hodin od naplnění mohly být z formy vytlačeny bez výrazných defektů či deformace.

Při míchání lignitu s melasou se podařilo vyrobit spíše sypkou hmotu tvořenou agregáty už u druhého ze tří původně studovaných hmotnostních poměrů lignit : pojivo (1:0,5). Tato směs se do formy plnila poměrně dobře, nelepila a nechovala se elasticky, šla dobře stlačovat. Při okamžitém vytlačování docházelo však k rozrušování hran granulí. V případě hmotnostního poměru 1:1 vznikla hmota mokrá a blátivá a proto byl namíchán ještě vzorek, který k množství lignitu obsahoval melasu v hmotnostním poměru 1 : 0,75. Konzistence tohoto vzorku byla lepivá a blátivá a při plnění formy se hmota chovala elasticky. V obou případech nebylo možné granule vytlačovat ihned.

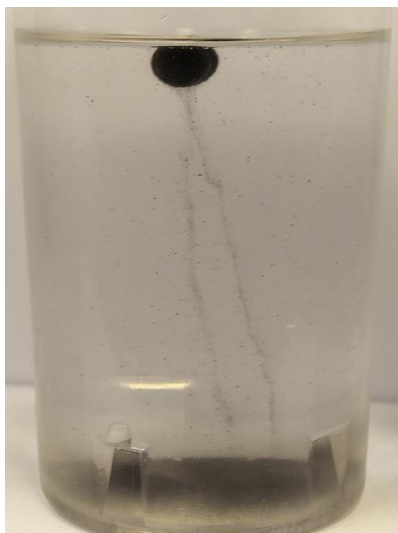
Základním hodnotícím parametrem vyrobených a usušených granulí byla jejich odolnost vůči vodě, která byla testována dle postupu uvedeného v kap. 5.5.4 a hodnocena v závislosti na složení granulí a způsobu jejich sušení (laboratorní podmínky vs. sušení v sušárně při 60°C). Výsledky testu voděodolnosti jsou zahrnuty v přehledech, které uvádí Tabulka 24 a Tabulka 25. Při studiu voděodolnosti bylo u jednotlivých vzorků granulí pozorováno určité charakteristické chování, které ilustrují Obr. 40 a Obr. 41.



Obr. 40 Obecné charakteristické rysy rozpadu vzorků granulí ve vodě: 1 – granule si zachovává tvar, 2 – granule se zcela rozpadá v podobě „kypré hromádky“, 3 – granule se rozpadá na agregáty částic, 4 – granule se rozpadá ve formě jemných částic

Tabulka 24 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. Vzorky 78 a 79 ve vodě výrazně botnají a jejich stabilita je o něco nižší ~ 2 měsíce. Vliv teploty sušení nepatrný.
	72	48	5	48	
	73	56	6	39	
	77	55	6	39	
	78	45	23	32	
	79	32	32	35	
Pšeničný škrob IA	74	47	5	49	Vzorky 80,81 a 82 úplný rozpad do 5 minut (vznik „kypré hromádky“, viz Obr. 40). Vzorek 74 ve vodě stabilní > 3 měsíce. Pozorován pozitivní vliv vyšší teploty sušení na stabilitu tohoto vzorku ve vodě.
	80	54	5	40	
	81	39	20	41	
	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. Při rozpadu se granule sypou jakoby „agregátově“ (viz Obr. 40 a Obr. 41).
	83	54	5	41	
	84	41	20	39	
	85	39	39	22	
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 spíš negativní. Tyto granule po zalití barví vodu. Mají charakteristický začátek rozpadu – z granule u hladiny se sypou částice lignitu (viz Obr. 41).
	86	56	6	39	
	87	45	24	31	
	88	37	37	26	
hydroxid vápenatý	97	49	5	47	Stabilita ve vodě značně ovlivněna množstvím Ca(OH) ₂ . Vzorek 97 s nejmenším obsahem pojiva se rozpadá do 5 minut (agregáty částic, viz Obr. 40). Vzorky 98, 99 a 103 stabilní a pevné > 9 měsíců. Vzorky po delší době barví vodu, pravděpodobně dochází k uvolňování huminových látek v zásaditém prostředí. Na povrchu granulí se ve vodě tvoří žlutavé zabarvení.
	98	38	19	43	
	99	30	30	40	
	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	



Obr. 41 Začátek rozpadu některých vzorků granulí

Tabulka 25 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 výše uvedených výsledků přípravy a charakterizace lignitických granulí z hlediska voděodolnosti byl jako nejzajímavější pojivo vyhodnocen Solvarin AP. Tento škrob byl zvolen jako výchozí pojivo pro další experiment, a to přípravu lignitických granulí s regulovanou odolností vůči vodě. Jako dlouhodobě voděodolný standard byl zvolen vzorek 77 a jeho složení následně modifikováno. Prvním způsobem modifikace bylo snížením obsahu pojiva Solvarin AP oproti původnímu, které bylo dáno poměrem 0,1 : 1 (pojivo : lignit). Dalším způsobem bylo přidání modifikátoru (jílový proplástek, melasa) do

původního vzorku 77 v několika množstvích (10, 25, 50 a 100 % hmotnosti směsi lignit-Solvarin AP). Přehled a složení vzorků granulí, které byly vytvořeny modifikací vzorku 77, uvádí Tabulka 26.

Bylo-li složení vzorku 77 upraveno snížením množství Solvarinu AP, při míchání vznikala pouze sypká agregátovitá hmota, která se do formy dobře zapracovávala. Utvořené granule bylo možné ihned vytlačovat.

V případě melasy jako modifikátoru se charakter umíchané směsi měnil v závislosti na jejím množství. Byla-li melasa přidána v nejmenší navržené dávce (vzorek 106), vznikla spojitá poměrně tuhá hmota, kterou bylo možno stlačovat a připravené granule následně ihned vytlačit. V případě dvou dalších vzorků (107 a 108) byl pozorován vznik slepených agregátů až spojitých hrud, které bylo možno snadno naplít do formy a rovněž z ní vytlačit. S nejvyšším množstvím melasy ve vzorku (109) byla vytvořena lepivá tužší pastovitá hmota, která se do formy plnila lehce za mírného projevu elastického chování, ale vzorek bylo nutné sušit ve formě.

Modifikované vzorky připravené s jílovým proplástkem tvořily spojitou hmotu, jejíž tuhost rostla se zvyšujícím se přídatkem jílového proplátku (gumovitá hmota). V případě posledních dvou nejvyšších testovaných množství jílového proplátku přidávaných ke vzorku 77 (vzorky 116 a 117) docházelo k tvorbě jen spojitých kusů hmoty, které se nepodařilo spojit v jeden celek. Všechny směsi se do formy plnily dobře a vytvořené granule bylo možné vytlačovat ihned.

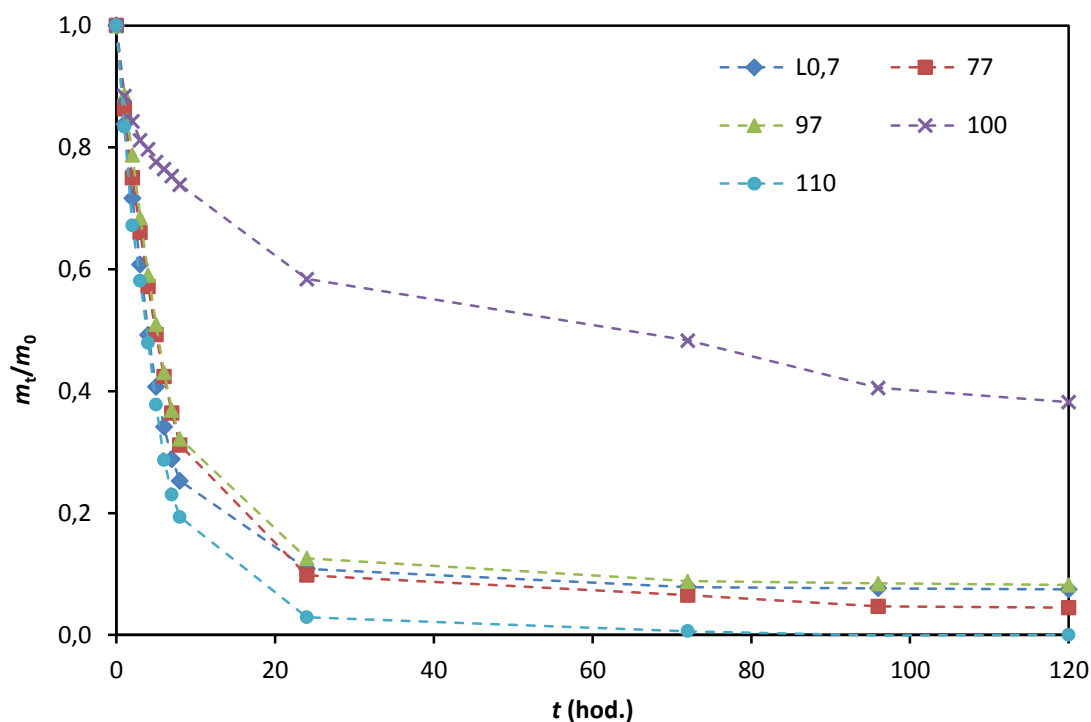
Tabulka 26 Složení vzorků granulí s regulovanou odolností vůči vodě připravených ručním mícháním, jejich vlastnosti a odolnost vůči vodě

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)

Účelem ruční přípravy lignitových granulí bylo vyvinout směs optimální konzistence, která by byla vhodná také pro případnou budoucí strojní výrobu těchto granulí. V případě vzorku 77 byla jeho vhodnost pro strojní výrobu ověřena, když byl tento vzorek nakonec úspěšně připraven také strojní extruzí (77s), viz kap. 5.5.3.1.

6.4.2 Vliv typu pojiva na rychlost sušení lignitických granulí

U základních vzorků granulí s nejnižším zkoušeným obsahem jednotlivých typů pojiv byl prostřednictvím sestavení sušících křivek prostudován vliv druhu pojiva na jejich sušení za laboratorní teploty v prostředí s nulovou relativní vlhkostí vzduchu (viz kap. 5.5.2). Změny obsahu vlhkosti ve vzorcích granulí v závislosti na čase jsou vyobrazeny na Obr. 42. Z obrázku je patrné, že nejvíce odlišné chování v průběhu sušení vykazuje vzorek granulí pojený melasou (vzorek 100). Sušení u tohoto vzorku granulí probíhá v porovnání s ostatními velmi pomalu a v průběhu sledované doby (120 hodin) došlo k vysušení tohoto vzorku granulí pouze z asi 62 %. Mezi ostatními vzorky docházelo k nejrychlejšímu sušení v případě lignitových granulí pojených jílovým proplátkem a již v době 72 hodin bylo možné tento vzorek granulí považovat za vysušený. U zbývajících vzorků granulí probíhalo sušení o něco pomaleji a za sledovanou dobu 120 hodin byly vzorky granulí obsahující jen vodu (vzorek L_{0,7}) a dále pojené škrobem (Solavarin AP, vzorek 77) a hydroxidem vápenatým (vzorek 97) vysušeny z 93, 96 a 92 %. Toto měření ukázalo, že významný vliv na rychlost sušení má ze studovaných pojiv pouze melasa.



Obr. 42 Časový průběh sušení vzorků lignitových granulí pojených různými pojivy, čárkovaná čára představuje vodítko pro lepší orientaci

6.4.3 Vlastnosti granulí připravených strojní extruzí drceného lignitu

Dalším úkolem bylo otestovat odolnost vůči vodě (viz kap. 5.5.4) a odolnost vůči otěru (viz kap. 5.5.5) u osmi vzorků lignitických granulí připravených strojní extruzí drceného jihomoravského lignitu na Fakultě chemické VUT v Brně již dříve (viz kap. 5.5.3.2). Přehled vzorků těchto granulí spolu s výsledky testů jejich odolnosti vůči vodě a otěru uvádí Tabulka 27.

Tabulka 27 Složení vzorků granulí připravených strojní extruzí drceného lignitu

pojivo	vz.	složení			odolnost ve vodě	otěr Δm (g)
		lignit (kg)	pojivo (ml,*kg)	voda (ml)		
Sokrat	31	12	800	2500	> 3 měsíce	3,2
Sokrat + melasa	32	6	600 + 300	900	> 3 měsíce	1,8
	33	6	400	1200	< 1 den	2,2
melasa	34	6	400	1000	< 1 den	2,1
	35	6	400	500	< 1 den	5,1
vápenec + melasa + Sokrat	36	6	1* + 400 + 600	1400	< 5 dnů	1,7
vodní sklo	37	6	600	1500	< 1 den	2,7
vodní sklo + melasa	38	6	300 + 400	1500	< 1 den	1,2

Výsledky odolnostních testů ukázaly, že všechny vzorky připravené strojní extruzí drceného lignitu s využitím různých pojiv mají uspokojivou odolnost vůči otěru, ztráta z hmotnosti granulí způsobená otěrem se pohybovala obvykle do 10 %. Nejvyšší odolnost byla pozorována u vzorků, které byly připraveny kombinací několika pojiv, např. vápence s melasou a Sokratem (vzorek 36) nebo vodního skla s melasou (vzorek 38). U těchto vzorků byla ztráta hmotnosti z granulí způsobená otěrem nižší než 5 %. Z testu odolnosti vůči vodě vyšly z osmi vzorků studovaných extrudovaných granulí nejlépe vzorky 31 a 32 pojené samotným Sokratem a Sokratem v kombinaci s melasou. Tyto dva vzorky ukázaly, že dokáží vydržet ve vodním prostředí beze změn více jak 3 měsíce. Všechny dalších extrudované vzorky, s výjimkou vzorku 36, se ve vodním prostředí rozpadly velmi rychle, a to již během 24 hodin. Zajímavostí je, že přidavek melasy k Sokratu nijak nezhoršil voděodolnost takto pojených granulí, jako tomu bylo v případě škrobu Solvarin AP u ručně připravených granulí, a navíc vylepšil mechanické vlastnosti tohoto vzorku oproti vzorku, kde byl pojivem pouze Sokrat.

6.5 Studium sorpčních schopností lignitických granulí

6.5.1 Sorpčních schopností ručně připravených granulí

Schopnost ručně vyrobených lignitických granulí sorbovat textilní barviva z vodného roztoku byla otestována prostřednictvím barviva Maxilon Red M-4GL (MR). Mezi studovanými vzorky granulí byl vzorek granulovaného lignitu bez pojiva ($L_{0,7}$), základní vzorky zastupující skupiny jednotlivých testovaných pojiv s nejnižším obsahem pojiva (77, 97, 100 a 110), dále základní vzorky pojené vyšší dávkou pojiva (98, 103, 102 a 112) a nakonec modifikované vzorky vycházející ze vzorku 77, jeden se sníženým množstvím

Solvarinu AP (105) a další, které obsahují nejnižší a nejvyšší množství použitého modifikátoru (106, 109, 113, 117). Přesné složení vzorků granulí uvádí Tabulka 24, Tabulka 25 a Tabulka 26 v kap. 6.4.1. Výsledky jednoduchého sorpčního testu, kdy bylo sledováno odbarvení roztoku barviva o počáteční koncentraci 1000 mg.l^{-1} pomocí jedné granule za 24 hodin ukazuje Tabulka 28. Z výsledků je patrné, že za daných výchozích podmínek sorpčního testu byly všechny studované lignitické granule schopny odstranit z roztoku více jak 98 % barviva. Mezi vzorky lze pozorovat prakticky zanedbatelné rozdíly. Za zmínku však stojí sorpční chování vzorků pojených hydroxidem vápenatým (97, 103 a 98). Se vzrůstajícím množstvím tohoto pojiva ve vzorku granulí lze pozorovat mírně se snižující sorpční účinnost. Důvodem tohoto chování může být vliv pH. Jak ukazuje Tabulka 29, při sorpci barviva MR na granulích pojených hydroxidem vápenatým došlo v porovnání s ostatními vzorky granulí k výrazné změně pH v sorpční směsi. Zatímco v případě všech ostatních poživ se hodnota pH naměřená v sorpční směsi po 24 hodinách sorpce pohybovala ve slabě kyselé oblasti, u sorpčních směsí s granulemi obsahující hydroxid vápenatý byly stanoveny hodnoty pH spadající až do silně zásadité oblasti. V těchto sorpčních směších byla rovněž naměřena o něco vyšší hodnota specifické elektrické vodivosti v porovnání s ostatními.

Tabulka 28 *Množství nasorbovaného barviva a procentuální odstranění barviva MR v závislosti na použitém vzorku lignitických granulí*

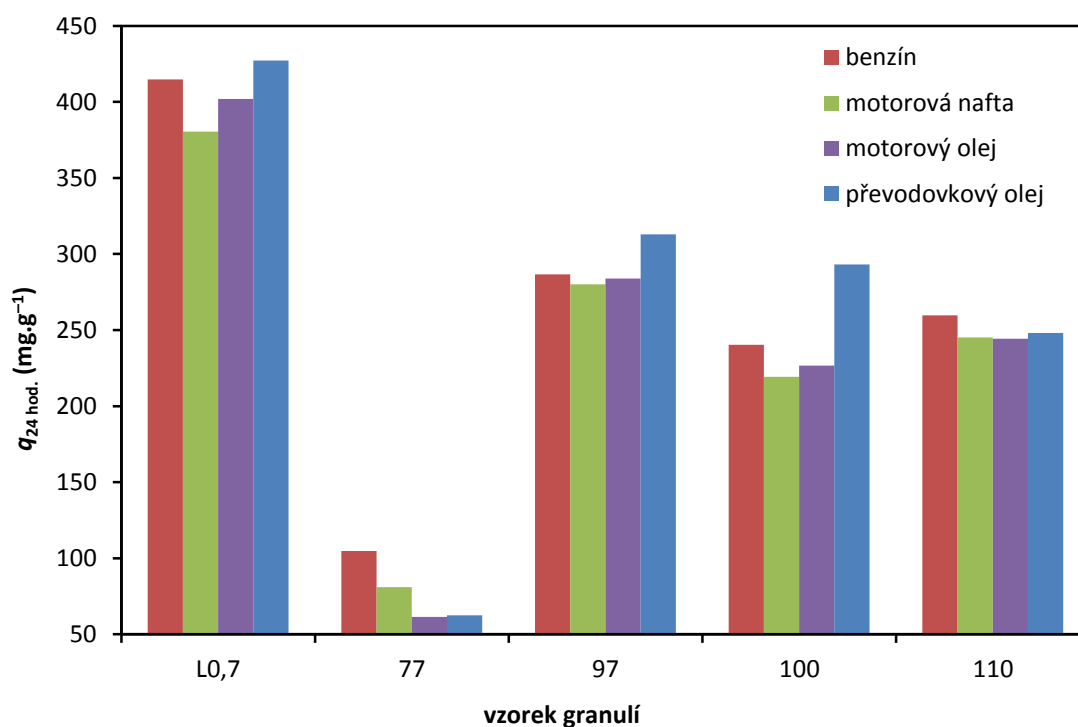
vzorek granulí	$q_{24 \text{ hod.}} (\text{mg.g}^{-1})$	$R_{\%}$
L0,7	71	99,8
77	61	99,7
105	53	99,4
97	49	99,2
103	66	98,7
98	73	99,5
100	62	98,1
102	73	99,7
110	63	99,7
112	56	99,2
106	66	99,8
109	56	99,5
113	65	99,7
117	54	99,7

Na vzorcích L_{0,7}, 77, 97, 100 a 110 (granule lignitu bez pojiva a ty s nejnižším množstvím jednotlivých poživ) byla dále provedena sorpce ropných látek. Výsledky tohoto sorpčního testu shrnuje Obr. 43. Z výsledků lze vyčíst, že za 24 hodin dokáže nejvíce ropných látek nasorbovat vzorek granulí připravený ze samotného lignitu bez pojiva (L_{0,7}), a to neohledě na jejich druh. Jako nejméně vhodný sorbent pro ropné látky se ukázal vzorek 77 pojený škrobem (Solvarin AP). Množství, které dokázal za stanovenou dobu nasorbovat bylo v porovnání se vzorkem L_{0,7} dokonce čtyřikrát nižší a v závislosti na použité ropné látce se snižovalo v řadě benzín > motorová nafta > převodový olej > motorový olej. V případě vzorků granulí pojených dalšími třemi typy poživ (hydroxid vápenatý, melasa a jílový proplástek) již nedochází k tak výraznému zhoršení sorpčních schopností vůči ropným

látkám. Nicméně rozdíl, který v porovnání se vzorkem granulí zcela bez pojiva vzniká, není zanedbatelný.

Tabulka 29 *Hodnoty pH a specifické elektrické vodivosti stanovené v sorpčních vzorcích po 24 hodinách sorpce s jednotlivými granulemi*

vzorek granulí	pH	κ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
L0,7	5,50	1514
77	5,32	1461
105	5,65	1482
97	8,44	1534
103	10,37	1535
98	11,36	2150
100	5,44	1810
102	5,53	1889
110	5,40	1488
112	–	–
106	5,46	1558
109	5,54	1911
113	5,35	1476
117	5,69	1401

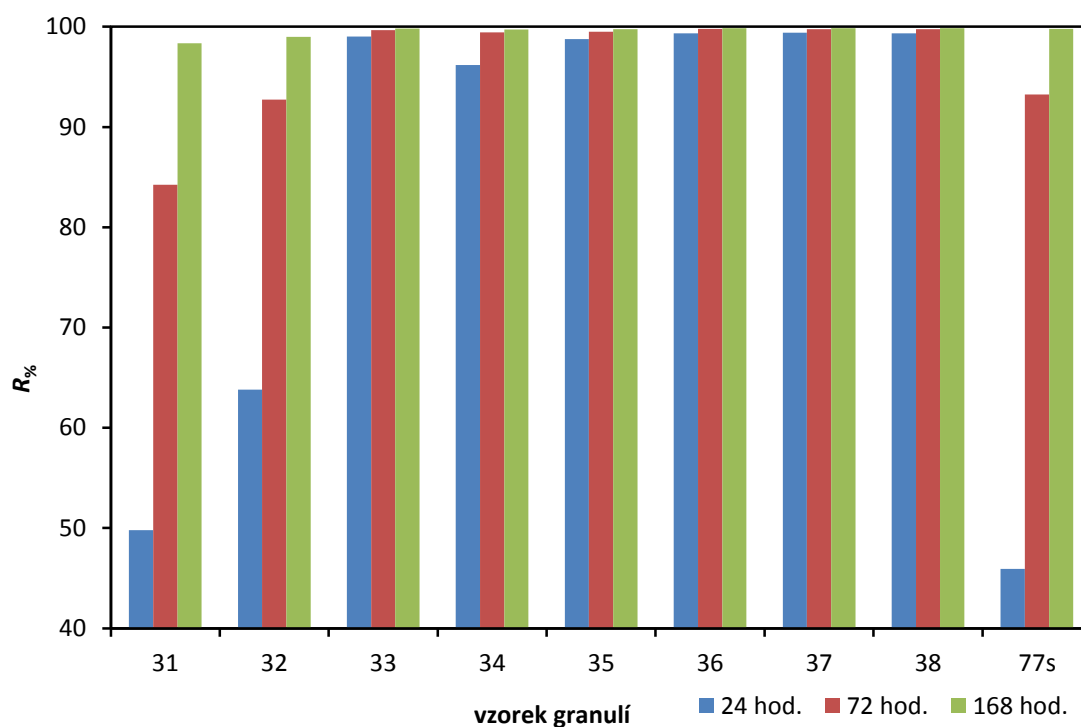


Obr. 43 Množství nasorbované ropné látky na 1 g lignitických granulí za 24 hodin sorpce v závislosti na použitém vzorku granulí

6.5.2 Sorpční schopnosti strojově vyrobených granulí

Na strojově vyrobených lignitických granulích byly provedeny jednoduché sorpční testy s Methylenovou modří (MB), měďnatými ionty (Cu^{2+}) a motorovým olejem. Na vybraných vzorcích byl dále prostudován vliv jejich složení na rychlost odstraňování barviva Maxilon Red M-4GL (MR) z roztoku.

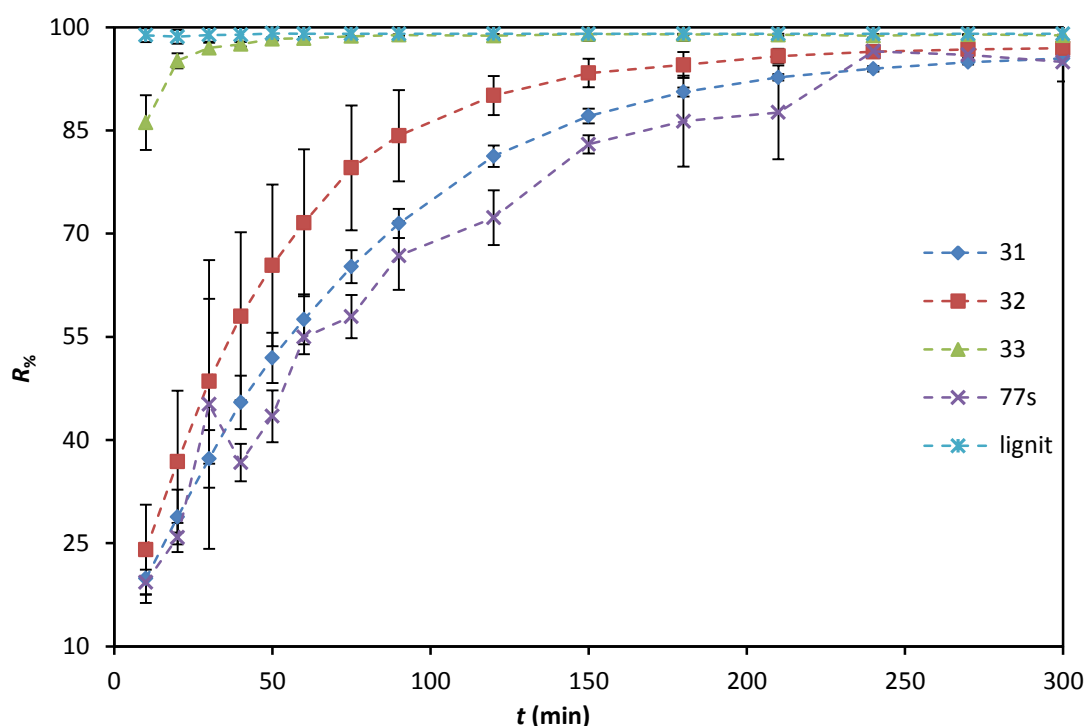
Sorpce Methylenové modři na strojově připravených granulích byla sledována v časech 24, 72 a 168 hodin. Výsledky tohoto sorpčního měření, které shrnuje Obr. 44, ukazují, že sorpční vlastnosti lignitických granulí jsou velmi úzce spjaté s jejich voděodolností. Vzorky lignitických granulí s vysokou odolností vůči vodnému prostředí se projevují výrazně pomalejší sorpcí v porovnání se vzorky granulí, které se rozpadají brzy. Vzorky, které nemají význačnou voděodolnost, byly schopny odbarvit roztok Methylenové modři během 24 hodin. Ve stejném čase se hodnota procentuálního odbarvení roztoku barviva u vzorků s nejvýznačnější voděodolností pohybovala teprve v rozsahu 46–64 %. S prodlužující se dobou sorpce, odbarvování roztoku těmito voděodolnými vzorky granulí pokračovalo a po 168 hodinách sorpčního procesu byl roztok studovaného barviva prakticky odbarven i v jejich případě.



Obr. 44 Efektivita sorpce MB na strojově vyrobených lignitových granulích pro různé doby sorpce (24, 72 a 168 hodin)

Vliv stability lignitických granulí ve vodném prostředí na rychlost sorpce se projevil také při experimentu, kdy bylo sledováno odbarvování roztoku barviva MR o počáteční koncentraci 100 mg.l^{-1} po dobu 300 minut na vybraných čtyřech vzorcích strojově vyrobených granulí a pro porovnání i na mletém lignitu. Ze strojově připravených vzorků granulí byly vybrány tři vzorky s vysokou stabilitou ve vodném prostředí (31, 32 a 77s) a jeden vzorek, který se ve vodném prostředí rozpadne během 24 hodin (33). Srovnání získaných závislostí procentuálního odstranění barviva z roztoku na čase pro jednotlivé

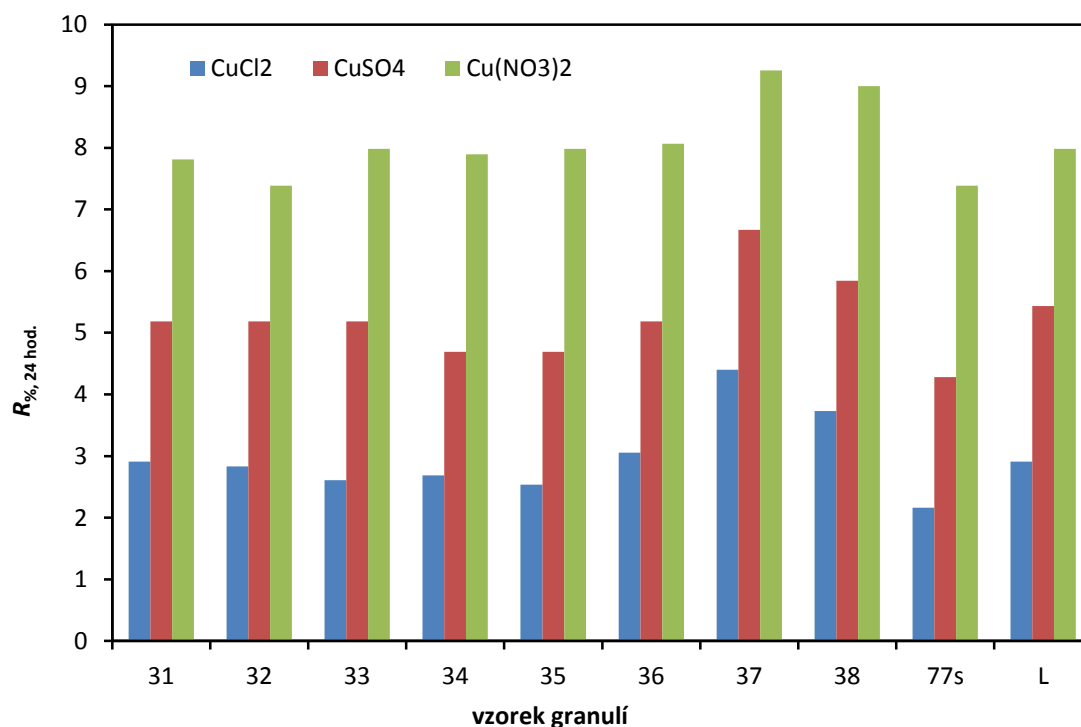
studované sorbenty zobrazuje Obr. 45. Z obrázku je patrné, že samotný mletý lignit odbarví roztok barviva zvolené koncentrace 100 mg.l^{-1} prakticky okamžitě a jen o něco pomaleji dochází k odbarvení tohoto roztoku při sorpci na vzorku granulí s poměrně rychlým rozpadem ve vodném prostředí (33). Obrázek dále ukazuje, že sorpce na voděodolnějších vzorcích granulí probíhá o poznání pomaleji. Rychlost sorpce v závislosti na použitém pojivu klesá v řadě dle použitých pojiv Sokrat s příměsí melasy > Sokrat > Solvarin AP. Z výsledků tohoto sorpčního pokusu tedy vyplývá, že při použití Sokratu či Solvarinu AP jako pojiva při výrobě lignitických granulí, lze získat granule, které jsou ve vodném prostředí stabilní několik měsíců, ale tato jejich vlastnost zároveň nepříznivě ovlivňuje jejich sorpční chování, v podobě pomalejší reakce. Ukázalo se, že přídavek melasy v kombinaci se Sokratem má příznivý vliv na výsledné sorpční chování a že sorpce na takovém vzorku proběhne o něco rychleji v porovnání se vzorkem lignitických granulí pojených pouze Sokratem. Lze tedy říci, že při vhodném poměru Sokrat : melasa může dojít ke zlepšení sorpčních vlastností vzorku granulí pojených kombinací těchto dvou pojiv, aniž by došlo ke snížení jeho stability ve vodném prostředí (např. viz vzorek 32).



Obr. 45 Časová závislost sorpce barviva MR na různých vzorcích lignitových granulí a na 0,5 g mletého lignitu, počáteční koncentrace barviva 100 mg.l^{-1} , čárkovaná čára představuje vodítko pro lepší orientaci

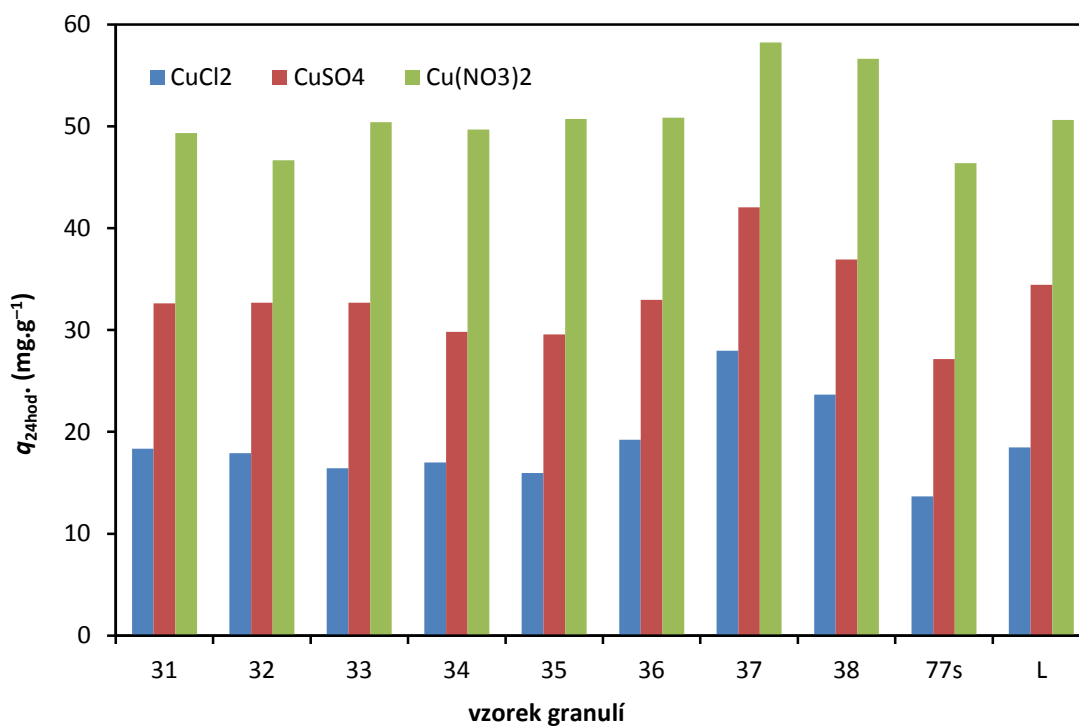
Výsledky sorpce měďnatých iontů na strojově vyrobených lignitických granulích a pro srovnání i na vzorku mletého lignitu po 24 hodinách sorpce jsou zobrazeny na Obr. 46 a Obr. 47. Z obrázků je patrné, že vedle vzorku mletého lignitu jsou i všechny studované vzorky granulí schopny sorbovat měďnaté ionty z vodného roztoku a že v případě tohoto adsorbátu nehraje nijak významnou roli stabilita granulí ve vodném prostředí na výsledek sorpce, jak tomu bylo v případě sorpce barviv. Z výsledků je patrný spíše vliv přítomnosti různých aniontů na výsledek sorpce. Jak obrázky dokládají, za zvolených experimentálních podmínek sorpce měďnatých iontů z vodného roztoku v přítomnosti různých aniontů klesala v řadě

$\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}_2^-$. Hodnoty množství měďnatých iontů nasorbovaných na 1 g lignitického sorbentu po 24 hodinách sorpce se obecně pohybovaly v rozmezí 14–58 mg.g^{-1} a v následných hodinách se již nijak výrazně nezvýšily. Po 168 hodinách sorpce byly v sorpčních směsích stanoveny hodnoty množství měďnatých iontů nasorbovaných na 1 g lignitického sorbentu obecně v rozsahu 19–60 mg.g^{-1} .

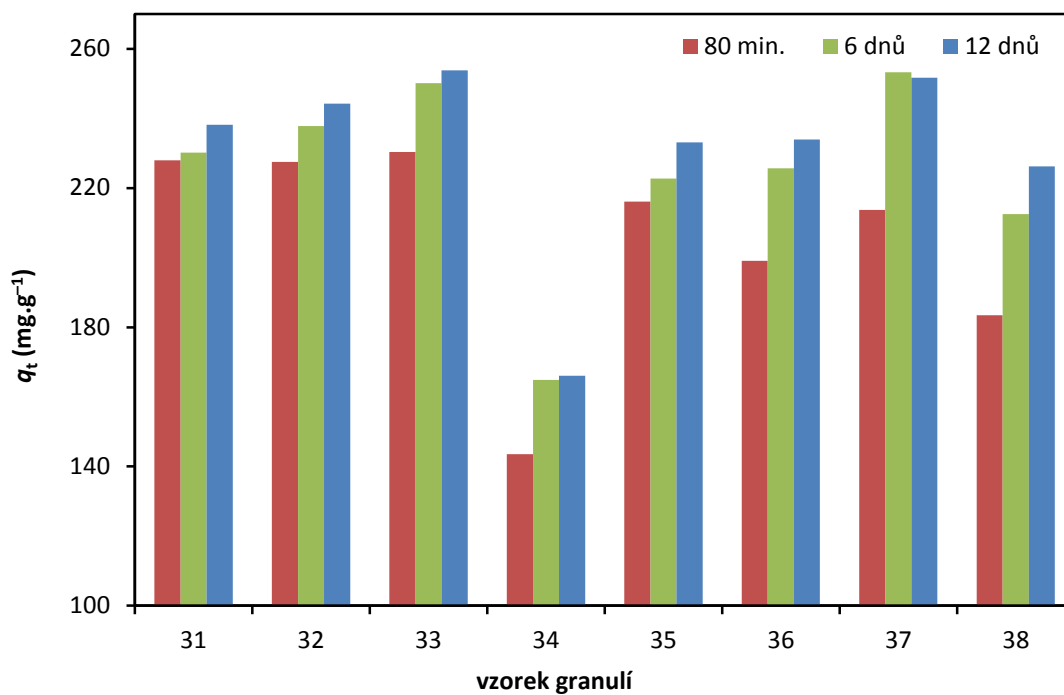


Obr. 46 Efektivita sorpce Cu^{2+} na strojově vyrobených lignitových granulích a práškovém lignitu po 24 hodinách sorpce

Strojově vyrobené lignitické granule se ukázaly i jako schopné sorbenty pro odstraňování motorového oleje. Hodnoty stanovených množství nasorbovaného motorového oleje na 1 g granulí po 80 minutách sorpce se pohybovaly v rozmezí 144–230 mg.g^{-1} . S prodlužující se dobou sorpce se tyto hodnoty ještě mírně zvyšovaly (viz Obr. 48) a po 12 dnech sorpce dosáhlo maximální stanovené množství nasorbovaného motorového oleje na 1 g lignitických granulí hodnoty 254 mg.g^{-1} .



Obr. 47 Množství Cu^{2+} nasorbovaných na 1 g strojově vyrobených lignitových granulích a práškovém lignitu za 24 hodin sorpce



Obr. 48 Množství nasorbovaného motorového oleje na 1 g strojově vyrobených lignitových granulí po 80 minutách, 6 dnech a 12 dnech sorpce

7 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.

7.1 Chování jihomoravského lignitu ve vodném prostředí

Prostřednictvím podrobné fyzikálně-chemické analýzy lignitových výluhů v deionizované vodě, kyselém extrakčním činidle $\text{CaCl}_2/\text{DTPA}$ (CAT) a ve vodných roztocích o pH 2, 4, 8, 9 a 10 (HCl, NaOH) bylo prostudováno chování lignitu ve vodném prostředí z hlediska lignitu jako možného meliorantu a stimulantu růstu (viz kap. 6.1). 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.

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.

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.

Sekvenční loužení lignitu v deionizované vodě (viz kap. 6.1.1), které by částečně mohlo simulovat chování lignitu aplikovaného ve volné přírodě, kdy by jeho aplikovaná dávka byla cyklicky vystavována srážkám, ukázalo, 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. Bylo zjištěno, 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 také 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. 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 loužícím cyklem.

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.

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 $\text{CaCl}_2/\text{DTPA}$ (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 $861 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. 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 $\text{CaCl}_2/\text{DTPA}$. 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.

7.2 Sorpční schopnosti jihomoravského lignitu

Sorpční schopnosti jihomoravského lignitu byly prostudovány prostřednictvím sorpce vybraných polárních (kationaktivní barviva) a nepolárních látek (ropné sloučeniny).

V případě sorpce barviv 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 $1\text{--}100 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ 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 $10 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ mletého lignitu. V případě barviv MR a MY je možné odstranit téměř 99 % barviva již s množstvím lignitu $4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$.

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 $4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ během 24 hodin zcela odstranit prakticky veškeré barvivo z roztoku v celém rozsahu studovaných počátečních koncentrací barviva v roztoku $100\text{--}1000 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. 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. V případě dalších pěti studovaných barviv (MB, AB, BB, BR a BY) dokázal lignit ve stejném množství a čase zcela odbarvit pouze roztoky o koncentracích 100–400 mg.l⁻¹. 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. 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.

Množství nasorbovaného barviva na 1 g lignitu bylo sledováno z toho důvodu, aby mohla být zhodnocena sorpční kapacita 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.

Experimenty zaměřené na rychlost sorpce ukázaly, že sorpce studovaných kationaktivních barviv se obecně odehrává velmi rychle a razantně v počáteční fázi sorpčního procesu a za touto rychlou fází dochází k postupnému zpomalování sorpce, které vede až k ustálení systému ať už z důvodu odstranění veškerého barviva z roztoku nebo z důvodu dosažení rovnováhy. Experimentálně bylo ověřeno, že rychlost sorpce lze příznivě ovlivnit jak zvýšením rychlosti míchání, tak zvýšením teploty systému. Bylo pozorováno, že vliv obou jmenovaných parametrů ovlivňuje systém hned v počáteční fázi sorpčního procesu.

Prostřednictvím pilotních pokusů byla experimentálně potvrzena i schopnost jihomoravského lignitu sorbovat ropné látky, jako jsou benzín, motorová nafta a motorový a převodový olej. Sorpce těchto látek byla provedena na mletém přesušeném lignitu s velikostí částic menší než 2 mm. To způsobilo, že dosažené výsledky jsou zatíženy značnými chybami.

7.3 Formování jihomoravského lignitu

V poslední části disertační práce byly navrženy a optimalizovány jednoduché metody laboratorní přípravy lignitových granulí za účelem zlepšením užitných vlastností aplikační formy lignitu (zlepšení manipulace, umožnění řízeného uvolňování lignitu ve vodním prostředí apod.). Připravené vzorky granulí byly otestovány především na odolnost vůči vodě a u vybraných vzorků lignitových granulí byly prostřednictvím pilotních pokusů prostudovány sorpční vlastnosti.

S využitím čtyř škrobů, hydroxidu vápenatého (Ca(OH)₂), jílového proplásku a melasy byla 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). Pokud byl lignit míchán s práškovou formou pojiva, bylo k sypké směsi následně přidáno ještě vhodné

množství vody. V případě použití kapalného pojiva byla snaha vytvořit optimální konzistenci směsi již bez následného přídavku vody, což při původně navržených hmotnostních poměrech lignit : pojivo nebylo vždy možné. Z tohoto důvodu byl v případě kapalných pojiv lignit s pojivem míchán ještě v dalším, již optimálním, poměru. 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 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.

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 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 propláستku nebo melasy v několika množstvích do původního složení vzorku. 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.

Prostřednictvím testu voděodolnosti a testu odolnosti vůči otěru byly dále charakterizovány lignitové granule připravené strojní extruzí drceného jihomoravského lignitu. Výsledky těchto testů ukázaly, že všechny vzorky připravené strojní extruzí drceného lignitu s využitím různých pojiv mají vůči otěru uspokojivou odolnost a ztráta z hmotnosti granulí způsobená otěrem se obvykle pohybuje kolem 10 %. Ukázalo se, že přídavek melasy ve složení vzorku může odolnost vůči otěru zvýšit. Z testu odolnosti vůči vodě vyšly z osmi vzorků studovaných extrudovaných granulí nejlépe vzorky pojené Sokratem. Jejich stabilita ve vodném prostředí byla delší než 3 měsíce.

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. 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 spjaté 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.

8 NÁMĚTY PRO DALŠÍ VÝZKUM

Výsledky diskutované v této disertační práci představují souhrn výsledků pilotních experimentů zaměřených na studium základních vlastností jihomoravského lignitu coby unikátní přírodní suroviny vhodné pro řadu neenergetických aplikací především v oblasti zemědělství a životního prostředí. Prováděné experimenty byly zaměřeny na využití jihomoravského lignitu v surovém stavu nebo s minimálním množstvím úprav, které představovalo nanejvýše mletí a sušení. Důvodem bylo dosažení co nejnižších nákladů při případném uplatnění lignitu v reálných aplikacích.

V souvislosti s jednotlivými studovanými problematikami, které tato disertační práce zahrnuje, byly vypracovány potřebné literární rešerše. Informace, které tyto rešerše poskytly, byly následně využity při návrhu experimentů nebo diskuzi dosažených výsledků. Vypracované rešerše dále představují bohatý zdroj informací, které spolu s výsledky provedených pilotních experimentů naznačují široké možnosti dalšího, nejen aplikačního, výzkumu.

Poměrně podrobná literární rešerše na téma chování lignitu ve vodném prostředí (viz kap. 3.3) ukázala, že problematika loužení lignitu ve vodných roztocích za účelem využití lignitu jako možného meliorantu či stimulantu růstu nebyla doposud zkoumána. Výsledky pilotních experimentů provedených v tomto směru v této disertační práci tak mnohou poskytnout alespoň dílčí informace o případných přínosech či rizicích, které by souvisely s aplikací jihomoravského lignitu ve volné přírodě. Na základě získaných výsledků lze pro budoucí výzkum navrhnout další studium například pufruční schopnosti jihomoravského lignitu, které by mohlo být realizováno s využitím sekvenčního loužení. Z tohoto pohledu by bylo dále zajímavé loužení jihomoravského lignitu ve vodném prostředí v přítomnosti nějakého pufru. Pro některé další neenergetické aplikace lignitu by dále bylo přínosné znát chování lignitu ve vodném prostředí v přítomnosti látky upravující iontovou sílu roztoku.

Informace shrnuté v rešerši věnující se problematice loužení lignitu a dalších uhelných vzorků navíc mohou poskytnout návod a přehled možností, jak lze v případě dalšího zkoumání z jihomoravského lignitu odstranit nežádoucí látky za účelem úpravy jeho přirozených vlastností. Předúprava jihomoravského lignitu by tak mohla mít vliv například na sorpční schopnosti tohoto materiálu. Dále tato rešerše ukazuje, prostřednictvím jakých postupů a vodných roztoků nejlépe prostudovat vazbu různých prvků v matici jihomoravského lignitu a podmínky jejich případného uvolňování, což může být jedním z dalších předmětů budoucího výzkumu.

Na základě rešerše zaměřené na sorpce barviv (viz kap. 3.2) by v budoucnu mohl být studován například charakter procesu, kterým se sorpce barviv na lignitu odehrává či kinetika tohoto sorpčního procesu. Dále, jak z rešerše vyplývá, by mohl být studován vliv některých dalších parametrů (vliv pH, iontové síly roztoku apod.) na účinnost a rychlost sorpce. To vše by mohlo být studováno jak na surovém či minimálně upraveném vzorku lignitu (mletém a přesušeném), tak na vzorku lignitu upraveném pomocí loužení, kdy už by nebyl brán zřetel na ekonomickou náročnost procesu úpravy lignitu.

V neposlední řadě by mohly být budoucímu výzkumu podrobeny i lignitové granule. Stejně jako u samotného lignitu by i v jejich případě mohlo být studováno jejich chování ve vodném prostředí a blíže prostudovány a následně popsány jejich sorpční vlastnosti.

9 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] HUBÁČEK, J. et al. *Chemie uhlí*. Praha, Bratislava: STNL, SVTL, 1962. 472 s.
- [5] ZIMÁK, J. Ložiska nerostných surovin Část 1. [PDF dokument]. 2005, [cit. 13. 3. 2012]. Dostupné z: <http://www.geology.upol.cz/Soubory/2005_Zimak_Jiri_Loziska_nerostnych_surovin1.pdf>.
- [6] ROUBÍČEK, V. a BUCHTELE, J. *Chemie uhlí a jeho využití*. Ostrava: Technické centrum, 1996. 213 s.
- [7] ROUBÍČEK, V. a BUCHTELE, J. *Uhlí, zdroje, procesy, užití*. Ostrava: Montanex, 2002. 173 s. ISBN 80-72225-063-9.
- [8] JIRÁSEK, J. et al. Ložiska nerostů. [online]. Ostrava: Anagram, [cit. 16. 9. 2010]. Dostupné z: <<http://geologie.vsb.cz/loziska/loziska/index.html>>.
- [9] MACHAJOVÁ, Z. et al. Geologická a petrografická charakteristika ložiska Handlová. *Acta Montanistica Slovaca*, 2000, sv. 5, s. 261–264.
- [10] STEVENSON, F. J. *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. 2. vyd. New York: Wiley-Interscience publication, 1982. 512 s. ISBN 978-0-471-59474-1.
- [11] STAŇKOVÁ, H. a SÝKOROVÁ, I. Jak poznat kvalitní uhlí. [online]. [cit. 1. 8. 2012]. Dostupné z: <http://www.rozhlas.cz/leonardo/priroda/_zprava/307823>.
- [12] JIRÁSEK, J. a VAVRO, M. Nerostné suroviny a jejich využití. [online]. Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, [cit. 16. 9. 2010]. Dostupné z: <<http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/uvodem.html>>.
- [13] World Coal Assotiation. [online]. London: [cit. 12. 6. 2013]. Dostupné z: <<http://www.worldcoal.org/>>.
- [14] Surovinové zdroje České republiky – Nerostné suroviny 2011 – Statistické údaje do roku 2010. [PDF dokument]. 2011, [cit. 2. 2. 2013]. Dostupné z: <<http://www.geology.cz/extranet/publikace/online/surovinove-zdroje/surovinove-zdroje-ceske-republiky-2011.pdf>>.
- [15] OKD. [online]. Karviná: [cit. 20. 7. 2013]. Dostupné z: <<http://www.okd.cz/cs/tezime-uhli/uhli-tradicni-zdroj-energie/koksovatelne-uhli-a-koksovani>>.
- [16] DEMIRBAS, A. Utilization of Coal as a Source of Chemicals. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2007, sv. 29, č. 8, s. 677-684. ISSN 1556-7036.
- [17] MIKULÁŠKOVÁ, B. et al. Lignit – struktura, vlastnosti a použití. *Chemické Listy*, 1997, sv. 91, č. 3, s. 160-168. ISSN 1213-7103.
- [18] HONĚK, J. et al. Jihomoravský lignitový revír – komplexní studie. 2001. Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské - Technické univerzity Ostrava.

- [19] HONĚK, J. et al. Uhelné sloje v jihomoravském lignitovém revíru. *Acta Montanistica Slovaca*, 2009, sv. 14, č. 1, s. 43,54.
- [20] KLUČÁKOVÁ, M. et al. Natural Lignite in Environmental and Agricultural Applications. In *Proceedings of the International Conference on Coal Science & Technology*, Cape Town, 2009, 12.
- [21] PEKAŘ, M. et al. Non-fuel uses of lignite in its natural state. In *Proceedings of the Twenty-Fourth Annual International Pittsburgh Coal Conference CD-ROM Proceedings*, 2007, 13.
- [22] SCHOBERT, H. H. a SONG, C. Chemicals and materials from coal in the 21st century. *Fuel*, 2002, sv. 81, č. 1, s. 15-32. ISSN 0016-2361.
- [23] SONG, C. a SCHOBERT, H. H. Non-fuel uses of coals and synthesis of chemicals and materials. *Fuel*, 1996, sv. 75, č. 6, s. 724-736. ISSN 0016-2361.
- [24] SONG, C. a SCHOBERT, H. H. Opportunities for developing specialty chemicals and advanced materials from coals. *Fuel Processing Technology*, 1993, sv. 34, č. 2, s. 157-196. ISSN 0378-3820.
- [25] MOOTHI, K. et al. Coal as a carbon source for carbon nanotube synthesis. *Carbon*, 2012, sv. 50, č. 8, s. 2679-2690. ISSN 0008-6223.
- [26] WESTON, A. et al. Synthesis of fullerenes from coal. *Fuel Processing Technology*, 1995, sv. 45, č. 3, s. 203-212. ISSN 0378-3820.
- [27] WILLIAMS, K. A. et al. Single-wall carbon nanotubes from coal. *Chemical Physics Letters*, 1999, sv. 310, č. 1-2, s. 31-37. ISSN 0009-2614.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] 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.

- [36] 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.
- [37] 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.
- [38] PEÑA-MÉNDEZ, E. M. et al. Humic substances – compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment and biomedicine. *Jurnal of Applied Biomedicine*, 2005, sv. 3, s. 13-24. ISSN 1214-0287.
- [39] 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.
- [40] 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.
- [41] CHASSAPIS, K. et al. Fe(III)–humate complexes from Megalopolis peaty lignite: A novel eco-friendly fertilizer. *Fuel*, 2010, sv. 89, č. 7, s. 1480-1484. ISSN 0016-2361.
- [42] TAHIR, M. M. et al. Lignite-Derived Humic Acid Effect on Growth of Wheat Plants in Different Soils. *Pedosphere*, 2011, sv. 21, č. 1, s. 124-131. ISSN 1002-0160.
- [43] 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.
- [44] 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.
- [45] 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.
- [46] 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.
- [47] 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.
- [48] Novihum GmbH. *Organic fertilizer having humic properties its method of production and its use*. Vynálezci: FISCHER, K. et al. PATENT, U.S. 6,695,892.
- [49] 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.
- [50] 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.
- [51] 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.
- [52] 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.

- [53] 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.
- [54] 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.
- [55] 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.
- [56] QI, Y. et al. Application of sludge dewatered products to soil and its effects on the leaching behaviour of heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, 2011, sv. 166, č. 2, s. 586-595. ISSN 1385-8947.
- [57] 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.
- [58] 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.
- [59] 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.
- [60] 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.
- [61] SHIMIZU, K. et al. Sorption Behaviors of Various Organic Vapors to Argonne Premium Coal Samples. *Energy & Fuels*, 1998, sv. 12, s. 891-896.
- [62] AKTAS, Z. Adsorption of Non-ionic Surface Active Agent on Fine Coal and Lignite. *Turk J Chem*, 2001, sv. 25, s. 311-321.
- [63] 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.
- [64] 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.
- [65] 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.
- [66] 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.
- [67] 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.
- [68] 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.
- [69] 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.
- [70] 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.

- [71] 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.
- [72] 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.
- [73] 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.
- [74] 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.
- [75] 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.
- [76] 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.
- [77] 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.
- [78] 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.
- [79] 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.
- [80] QI, Y. et al. Characterisation of lignite as an industrial adsorbent. *Fuel*, 2011, sv. 90, č. 4, s. 1567-1574. ISSN 0016-2361.
- [81] 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.
- [82] MOHAN, S. V. et al. Color removal of monoazo acid dye from aqueous solution by adsorption and chemical coagulation. *Environ Eng Policy*, 1999, sv. 1, č. 3, s. 149-154. ISSN 1433-6618.
- [83] 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.
- [84] MITTAL, A. K. a VENKOBACHAR, C. Uptake of Cationic Dyes by Sulfonated Coal: Sorption Mechanism. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1996, sv. 35, č. 4, s. 1472-1474. ISSN 0888-5885.
- [85] 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.
- [86] KARACA, S. et al. Investigation of applicability of the various adsorption models of methylene blue adsorption onto lignite/water interface. *Energy Conversion and Management*, 2005, sv. 46, č. 1, s. 33-46. ISSN 01968904.

- [87] ALLEN, S. J. et al. Equilibrium adsorption isotherms for basic dyes onto lignite. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 1989, sv. 45, č. 4, s. 291-302. ISSN 1097-4660.
- [88] 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>.
- [89] SLEET, H. A. V. D. et al. *Harmonization of Leaching/Extraction tests*. 1. vyd. Elsevier Science, 1997. s. ISBN 0-444-82808-7.
- [90] 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.
- [91] SULOVSKEÝ, 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.
- [92] JELÍNEK, E. Moderní analytické metody v geologii. *Skripta VŠCHT*, 2008.
- [93] SEFERINOGLU, M. et al. Acid leaching of coal and coal-ashes. *Fuel*, 2003, sv. 82, č. 14, s. 1721-1734. ISSN 0016-2361.
- [94] 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.
- [95] PAUL, M. et al. Acid leaching of ash and coal: Time dependence and trace element occurrences. *International Journal of Mineral Processing*, 2006, sv. 79, č. 1, s. 27-41. ISSN 0301-7516.
- [96] 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.
- [97] 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.
- [98] 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.
- [99] 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.
- [100] LUO, G. et al. Hg occurrence in coal and its removal before coal utilization. *Fuel*, 2010, sv. In Press, Corrected Proof. ISSN 0016-2361.
- [101] 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.
- [102] 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.
- [103] 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.

- [104] 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.
- [105] 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.
- [106] NAKAJIMA, T. et al. Characterization of eluent by hot water extraction of coals in terms of total organic carbon and environmental impacts. *Fuel*, 2005, sv. 84, č. n7-8, s. 783-789. ISSN 0016-2361.
- [107] 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.
- [108] 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.
- [109] 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.
- [110] 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.
- [111] 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.
- [112] AMBEDKAR, B. et al. Ultrasonic coal-wash for de-sulfurization. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2011, sv. 18, č. 3, s. 718-726. ISSN 1350-4177.
- [113] PUMURE, I. et al. Accelerated aqueous leaching of selenium and arsenic from coal associated rock samples with selenium speciation using ultrasound extraction. *Environmental Geology*, 2009, sv. 56, č. 5, s. 985-991. ISSN 0943-0105.
- [114] COLLASOL, A. et al. Ultrasound assisted mercury extraction from soil and sediment. *Analytica Chimica Acta*, 2004, sv. 518, č. 1-2, s. 157-164. ISSN 0003-2670.
- [115] KINCL, L. et al. *Biologie rostlin pro 1. ročník gymnázií*. Praha: Fortuna, 1993. 112 s. ISBN 80-7168-090-7.
- [116] PAVLOVÁ, L. Fyziologie rostlin. [online]. Praha: Karolinum [cit. 4. 3. 2013]. Dostupné z: <<http://kfrserver.natur.cuni.cz/studium/prednasky/pavlova/fyzrost/>>.
- [117] TAIZ, L. a ZEIGER, E. *Plant Physiology*. 5. vyd. Sinauer Associates, Inc., 2010. 782 s. ISBN 0878935657.
- [118] ŠETLÍK, I. et al. Fyziologie rostlin. [online]. [cit. 8. 3. 2013]. Dostupné z: <<http://web.natur.cuni.cz/biochem/kucera/rostliny/is/fyzros.html>>.
- [119] S. PROCHÁZKA et al. *Fyziologie rostlin*. 1. vydání. Praha: Academia, 1998. 484 s. ISBN 80-200-0586-2.
- [120] Zákon o hnojivech a navazující prováděcí předpisy zpracované v podobě úplného znění. [PDF dokument]. 2009, [cit. 2. 2. 2013]. Dostupné z.

- [121] RUSEK, V. *Základy toxikologie a úvod do problematiky hygieny a bezpečnosti práce v chemické laboratoři*. Pardubice: Univerzita Pardubice, Ústav ochrany životního prostředí, 2001. s.
- [122] ČSN EN 13037 *Půdní melioranty a stimulanty růstu - Stanovení pH*. Praha: Český normalizační institut, 2001.
- [123] ČSN EN 13038 *Půdní melioranty a stimulanty růstu - Stanovení elektrické konduktivity*. Praha: Český normalizační institut, 2001.
- [124] ČSN EN 13652. *Půdní melioranty a stimulanty růstu - Extrakce živin a prvků rozpustných ve vodě*. Praha: Český normalizační institut, 2001.
- [125] ČSN EN 13651. *Půdní melioranty a stimulanty růstu - Extrakce živin rozpustných v chloridu vápenatém / DTPA (CAT)*. Praha: Český normalizační institut, 2001.
- [126] ZAHRADNÍK, M. *Barviva používaná v technické praxi*. Praha: STNL, 1986. 352 s.
- [127] POSPÍŠIL, Z. *Příručka textilního odborníka - 2. část* 1. vyd. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1981. 775–1294 s.
- [128] CARMODY, O. et al. Adsorption of hydrocarbons on organo-clays--implications for oil spill remediation. *J Colloid Interface Sci*, 2007, sv. 305, č. 1, s. 17-24. ISSN 0021-9797.
- [129] ČSN 46 7092-39. *Metody zkoušení krmiv - Část 39: Stanovení odolnosti granulí proti otěru*. Praha: Český normalizační institut, 1998.
- [130] RAPOSO, F. et al. Methylene blue number as useful indicator to evaluate the adsorptive capacity of granular activated carbon in batch mode: influence of adsorbate/adsorbent mass ratio and particle size. *J Hazard Mater*, 2009, sv. 165, č. 1-3, s. 291-299. ISSN 1873-3336.
- [131] AJBARY, M. et al. Removal of basic yellow cationic dye by an aqueous dispersion of Moroccan stevensite. *Applied Clay Science*, 2013, sv. 80–81, č. 0, s. 46-51. ISSN 0169-1317.
- [132] PONNUSAMI, V. et al. Effects of process variables on kinetics of methylene blue sorption onto untreated guava (*Psidium guajava*) leaf powder: Statistical analysis. *Chemical Engineering Journal*, 2008, sv. 140, č. 1-3, s. 609-613. ISSN 13858947.
- [133] ACEMIOĞLU, B. Batch kinetic study of sorption of methylene blue by perlite. *Chemical Engineering Journal*, 2005, sv. 106, č. 1, s. 73-81. ISSN 1385-8947.
- [134] HO, Y. S. a MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal*, 1998, sv. 70, č. 2, s. 115-124. ISSN 1385-8947.
- [135] DOGAN, M. et al. Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. *Dyes and Pigments*, 2007, sv. 75, č. 3, s. 701-713. ISSN 0143-7208.
- [136] RAVIKUMAR, K. et al. Optimization of process variables by the application of response surface methodology for dye removal using a novel adsorbent. *Dyes and Pigments*, 2007, sv. 72, č. 1, s. 66-74. ISSN 0143-7208.

10 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

Zkratka	Význam
AB	barvivo Astrazon Blue 3GL
ADP	adenosindifosfát
ATP	adenosintrifosfát
BB	barvivo Bezacryl Blue FBS
BET	standardní metoda stanovení specifického povrchu porézních materiálů (především sorbentů) využívající adsorpci plynu na povrchu vzorku, která vychází z BET (Brunauer-Emmet-Teller) adsorpční izotermy
BR	barvivo Bezacryl Red GRL 180 %
BY	barvivo Bezacryl Golden Yellow GL 200 %
CAT	označení extrakčního činidla, směsi chloridu vápenatého a diethylenetriaminpentaoctové kyseliny
CNS	centrální nervová soustava
d	suchý (z anglického dry)
daf	suchý a bezpopelnatý vzorek (z anglického dry ash free)
DTG	diferenční termogravimetrie
DTPA	diethylenetriaminpentaoctová kyselina
EDTA	ethylendiamintetraoctová kyselina
FTIR	infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (z anglického Fourier transform infrared spectroscopy)
CHSK	chemická spotřeba kyslíku
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (z anglického Inductively coupled plasma mass spectrometry)
L/S	poměr kapalina/tuhá fáze (z anglického liquid-to-solid ratio)
MB	barvivo Methylenová modř (z anglického Methylene Blue)
MR	barvivo Maxilon Red M-4GL
MY	barvivo Maxilon Yellow M-3RL
NAD(P)H	redukováná forma nikotinamidadenindinukleotidu resp. nikotinamidadenindinukleotidfosfátu
NAD ⁺	oxidovaná forma nikotinamidadenindinukleotidu,
NADP ⁺	oxidovaná forma nikotinamidadenindinukleotidfosfátu
PE	polyetylen
PMMA	polymethylmethakrylát
PP	polypropylen

r	surový (z anglického raw)
t	celkový (z anglického total)
TG	termogravimetrie
TOC	celkový organický uhlík (z anglického total organic carbon)
UV-VIS	ultrafialová a viditelná oblast elektromagnetického záření

11 SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

Symbol	Význam symbolu	Jednotka
A	absorbance	–
A^d	popel	hmot. %
C^{daf}	obsah uhlíku v hořlavině	hmot. %
C_e	rovnovážná koncentrace	mg.l^{-1}
c_i	počáteční koncentrace barviva (adsorbátu) v roztoku	g.l^{-1} , mg.l^{-1}
c_L	koncentrace (množství) lignitu	g.l^{-1}
c_R	koncentrace zbylého barviva (adsorbátu) v roztoku	g.l^{-1}
H^{daf}	obsah vodíku v hořlavině	hmot. %
m	hmotnost látky	g
m_t/m_0	poměr obsahu vlhkosti	–
N^{daf}	obsah dusíku v hořlavině	hmot. %
$n_{opak.}$	počet opakování, ve kterém byl experiment proveden	–
O^{daf}	obsah kyslíku v hořlavině	hmot. %
Q	adsorpční kapacita monovrstvy	mg.l^{-1}
q	množství nasorbované látky na 1 g sorbentu	mg.g^{-1}
Q_i^r	výhřevnost původního vzorku	MJ.kg^{-1}
$R_{\%}$	procentuální odstranění adsorbátu	%
R_0	střední odraznost vitrinitu	%
R^2	korelační koeficient	–
S^{daf}	síra v hořlavině	hmot. %
S_o^{daf}	obsah organické síry v hořlavině	hmot. %
S_p^d	síra pyritická	hmot. %
$S_{SO_4}^d$	síra sulfátová	hmot. %
S_t^d	celková síra	hmot. %
t	čas	hod., min.
V	objem roztoku	L, ml
V^{daf}	obsah prchavé hořlaviny	hmot. %
V_n	objem reakční nádoby/nádobky	ml
W_t^r	voda celková (obsah veškeré vody)	hmot. %
Δc_{H^+}	rozdíl koncentrace vodíkových iontů	mol.g^{-1}
Δm	změna hmotnosti	g
ε	extinkční koeficient	$\text{l.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

κ	specifická elektrická vodivost	$\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$
κ/c_L	specifická elektrická vodivost vztažená na koncentraci lignitu v suspenzi	$\mu\text{S}.\text{l}.\text{cm}^{-1}.\text{g}^{-1}$
λ_{max}	charakteristická vlnová délka absorpčního maxima	nm
σ	směrodatná odchylka měření	