

Univerzita Pardubice
Fakulta Chemicko-technologická

Využití alkalicky aktivovaných přírodních zeolitů pro odstraňování těžkých
kovů z odpadních vod

Michal Kočí

Bakalářská práce

2020

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Michal Kočí**
Osobní číslo: **C16028**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Využití alkalicky aktivovaných přírodních zeolitů pro odstraňování těžkých kovů z odpadních vod**
Zadávající katedra: **Katedra fyzikální chemie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Prostudujte literární zdroje a vyhledejte informace o možnostech odstraňování těžkých kovů (především Zn a Cu) z odpadních vod pomocí adsorpce na pevných adsorbentech.
2. Experimentálně prostudujte adsorpci kationtů zinku a mědi z vodných roztoků na předložených zeolitických adsorbentech na bázi alkalicky aktivovaného přírodního klinoptilolitu.
3. Experimentálně prostudujte adsorpci kationtů zinku a mědi z vodných roztoků na předložených alkalicky aktivovaných metakaolinech (tzv. pravých geopolymerů).
4. Shrňte získané výsledky, zhodnoťte je, porovnejte adsorpční vlastnosti zeolitických a geopolymerních adsorbentů a diskutujte získané výsledky s již publikovanými informacemi z odborných literárních zdrojů.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce:

prof. Ing. Roman Bulánek, Ph.D.

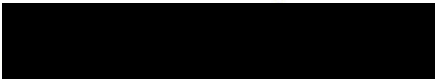
Katedra fyzikální chemie

Datum zadání bakalářské práce:

28. února 2019


Termín odevzdání bakalářské práce:

4. července 2019



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Libor Čapek, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2019

Zadání bakalářské práce

Jméno a příjmení:	Michal Kočí
Osobní číslo:	C16028
Studijní program:	B2802 Chemie a technická chemie
Studijní obor:	Chemie a technická chemie
Název tématu:	Využití alkalicky aktivovaných přírodních zeolitů pro odstraňování těžkých kovů z odpadních vod
Zadávající katedra:	Katedra fyzikální chemie

Zásady pro vypracování:

1. Prostudujte literární zdroje a vyhledejte informace o možnostech odstraňování těžkých kovů (především Zn a Cu) z odpadních vod pomocí adsorpce na pevných adsorbentech.
2. Experimentálně prostudujte adsorpci kationtů zinku a mědi z vodných roztoků na předložených zeolitických adsorbentech na bázi alkalicky aktivovaného přírodního klinoptilolitu.
3. Experimentálně prostudujte adsorpci kationtů zinku a mědi z vodných roztoků na předložených alkalicky aktivovaných metakaolínech (tzv. pravých geopolymerů).
4. Shrňte získané výsledky, zhodnoťte je, porovnejte adsorpční vlastnosti zeolitických a geopolymerních adsorbentů a diskutujte získané výsledky s již publikovanými informacemi z odborných literárních zdrojů

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 25. 6. 2020

Michal Kočí

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval vedoucímu mé bakalářské práce Prof. Ing. Romanu Bulánkovi, Ph. D. za jeho odborné vedení, cenné rady a připomínky v průběhu vypracování bakalářské práce.

ANOTACE

Tato bakalářská práce je zaměřena na zkoumání schopnosti alkalicky aktivovaných geopolymérů a metakaolinů adsorbovat ionty Cu^{2+} a Zn^{2+} z vodných roztoků. První část obsahuje historii a použití geopolymérů, dále pak úvod do problematiky znečištění vod těžkými kovy.

Druhá část popisuje samotný postup při práci, metody, které byly použity k přípravě vzorků a samotné adsorpci iontů z jejich roztoků. Poslední část je věnována výsledkům vlastního měření na UV/VIS spektrofotometru, ICP-MS a jejich diskuzi.

KLÍČOVÁ SLOVA

Geopolymery, metakaolin, zeolitické pěny, adsorpce, těžké kovy.

TITLE

Heavy metal adsorbtion from wastewater using alkali-activated natural zeolites

ANOTATION

This bachelor thesis is focused on exploring heavy metal (Cu^{2+} and Zn^{2+}) adsorbtion from water solutions using alkali-activated geopolymers and metakaolines. The first part describes history, comercial use of geopolymers and introduction to heavy metal pollution problematice. The second part describes progress of experimental work, methods, which were used to prepare solutions of heavy metals and the adsorbtion itself. The last part includes results of UV/VIS spectrophotometry, ICP-MS and their discussion.

KEYWORDS

Geopolymers, metakaolin, zeolitic foams, adsorbtion, heavy metals.

OBSAH

SEZNAM OBRÁZKŮ	8
SEZNAM TABULEK.....	9
1 Úvod	10
1.1 Dopad znečištění těžkými kovy	11
1.1.1 Mechanismy odstraňování těžkých kovů.....	11
1.1.2 Adsorpce	12
1.2 Ionty Zn^{2+}	13
1.3 Ionty Cu^{2+}	13
1.4 Geopolymery	14
1.5 Historie geopolimerů	15
1.6 Vlastnosti geopolimerů	16
1.7 Geopolymerizace alumino-silikátů.....	16
1.8 Struktura geopolimerů	18
1.9 Suroviny pro přípravu geopolimerů.....	20
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	21
2.1 Adsorbenty	21
2.2 Roztoky	25
2.3 Adsorpce	26
2.4 Analýza	27
3 DISKUSE A VÝSLEDKY	30
3.1 Adsorpce Zn^{2+} iontů.....	30
3.1.1 Zeolitové pěny	31
3.1.2 Geopolymery	33
3.1.3 Metakaoliny	35
3.1.4 Přírodní zeolity	37
3.1.5 Shrnutí Adsorpce Zn^{2+}	38
3.2.1 Zeolitové pěny	40
3.2.2 Geopolymery	42
3.2.3 Metakaoliny	44

3.2.4	Přírodní zeolity	45
3.2.5	Shrnutí adsorpce Cu ²⁺	46
ZÁVĚR		48
POUŽITÁ LITERATURA.....		50

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 – Typy kondenzovaných polysialátů a jejich struktury [7]	17
Obrázek 2 - Model struktury geopolymerů dle profesora Davidovitse [7].....	19
Obrázek 3 - Model struktury geopolymerů dle profesora Barbosy.....	19
Obrázek 4 - UV-vis spektrum roztoku Cu^{2+} o koncentraci 25 mg/l	27
Obrázek 5 - UV-vis spektrum roztoku Cu^{2+} o koncentraci 25 mg/l s přídavkem polyethyleniminu	28
Obrázek 6 - Kalibrační křivka pro adsorpci Cu^{2+} iontů	28
Obrázek 7 - Adsorpce zinečnatých iontů vzorky zeolitových pěn.....	31
Obrázek 8 - Adsorpce zinečnatých iontů vzorky geopolymerů	33
Obrázek 9 - Adsorpce zinečnatých iontů vzorky metakaolínů	35
Obrázek 10 - Adsorpce zinečnatých iontů pomocí přírodních zeolitů.....	37
Obrázek 11 - Adsorpce měďnatých iontů vzorky zeolitových pěn.....	41
Obrázek 12 - Adsorpce měďnatých iontů vzorky geopolymerů	42
Obrázek 13 - Adsorpce měďnatých iontů vzorky metakaolínů	44
Obrázek 14 - Adsorpce měďnatých iontů vzorky přírodních zeolitů	45

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 - Přehled reakčních mechanismů polysialátů [5]	18
Tabulka 2 - Přehled použitých adsorbentů	23
Tabulka 3 - Složení vzorků z řady geopolymérů	24
Tabulka 4 - Složení vzorků z řady zeolitových pěn	24
Tabulka 5 - Objemy zásobního roztoku a vody použité k přípravě roztoků dusičnanu zinečnatého	25
Tabulka 6 - Objemy zásobního roztoku a vody použité k přípravě roztoků dusičnanu měďnatého	26
Tabulka 7 - Hodnoty q_e a c pro adsorpci Zn^{2+} vzorky zeolitových pěn	32
Tabulka 8 - Hodnoty q_e pro adsorpci Zn^{2+} vzorky geopolymérů	34
Tabulka 9 - Hodnoty q_e pro adsorpci Zn^{2+} vzorky metakaolínů	36
Tabulka 10 - Hodnoty q_e pro adsorpci Zn^{2+} vzorky přírodních zeolitů	37
Tabulka 11 - Maximální teoretické asorbovatelné množství zinečnatých iontů	38
Tabulka 12 - Hodnoty q_e pro adsorpci Cu^{2+} vzorky zeolitových pěn	41
Tabulka 13 - Hodnoty q_e pro adsorpci Cu^{2+} vzorky geopolymérů	43
Tabulka 14 - Hodnoty q_e pro adsorpci Cu^{2+} vzorky metakaolínů	44
Tabulka 15 - Hodnoty q_e pro adsorpci Cu^{2+} vzorky přírodních zeolitů	45
Tabulka 16 - Maximální teoretické asorbovatelné množství měďnatých iontů	46

1 ÚVOD

Znečištění životního prostředí nejrůznějšími druhy odpadů je závažný problém, který se dotýká lidí, živočichů a celého životního prostředí, pro které je kumulace těchto odpadů nebezpečná. Redukce znečišťujících prvků a hledání udržitelných metod úpravy vod je v celosvětovém zájmu. [1]

V poslední době se stalo ekologicky závažným i znečištění těžkými kovy, jimiž jsou například prvky v rozmezí Cu-Hg. Odpadní vody s vysokým obsahem těžkých kovů jsou vypouštěny do životního prostředí stále více, především v důsledku industriální expanze. Velký podíl na znečištění vod těžkými kovy má těžební průmysl, výroba baterií, galvanické pokovování a používání hnojiv a pesticidů. [1]

Kvůli jejich anorganické povaze jsou těžké kovy v přírodě nerozložitelné, v důsledku čehož hrozí kumulace v živých organismech, kde pak působí jako toxické a karcinogenní prvky. Mezi takové prvky patří především rtuť, olovo, zinek, nikl, kadmium a chrom. Sledování koncentrace výše zmíněných těžkých kovů v odpadních vodách a jejich odstraňování z nich je jedna z důležitých částí na cestě k trvale udržitelnému rozvoji. [1]

K odstraňování těžkých kovů z odpadních vod bylo vyvinuto mnoho metod, jako je například adsorpce, iontová výměna, membránová filtrace, chemické srážení a další. Každá z těchto metod má své přednosti, avšak řada společností dává přednost ekonomickým řešením. V tomto ohledu je velice výhodnou metodou adsorpce, také pro svou jednoduchost a efektivitu. [1]

Jako sorbenty těžkých kovů lze použít nejrůznější materiály, jako je například aktivní uhlí, jíly, biomateriály, zeolity a pevné odpadní produkty. Pro svůj široký výskyt a nízkou cenu byl studován kaolinit při odstraňování těžkých kovů v podobě iontů jako například Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} z jejich vodných roztoků. [1]

Geopolymery jsou efektivní alternativou pro odstraňování iontů těžkých kovů z odpadních vod. Jedná se o alkalicky aktivované amorfnní hlinito-křemičitany, jako jsou například metakaoliny, či odpadní suroviny jako je popílek. Jejich výroba je energeticky nenáročná a ekologicky šetrná, jelikož neprodukuje téměř žádné odpady. Obsahují značné množství (až 40 objemových %) mezopórů, jejichž velikost je v rozmezí 10-50 nm a které mají schopnost snížit pohyblivost většiny iontů těžkých kovů, které se dostanou do této struktury. [1]

1.1 Dopad znečištění těžkými kovy

Těžké kovy se ve vodách ve stopovém množství vyskytují, avšak některé z nich jsou toxické i při velmi nízkých koncentracích. Kovy jako arsen, olovo, rtuť, kadmium, nikl, chrom, kobalt, zinek a selen jsou vysoce toxické už v nepatrném množství. Zvyšování koncentrace těžkých kovů ve zdrojích se tedy dotýká všech živých organismů, zejména když je zde stále velké množství průmyslových provozů, které vypouštějí kovy obsahující odpadní vody do životního prostředí bez adekvátní úpravy. To má za následek zvýšení koncentrace těžkých kovů ve vodách a jejich bioakumulaci v potravním řetězci, čímž je ohroženo zdraví lidí, zvířat i rostlin. [2]

Těžké kovy velice těžko podléhají metabolismu a jsou nebezpečné v důsledku jejich kumulace ve tkáních. Do lidského těla se mohou dostat především skrze jídlo, vodu, vzduch nebo absorpcí přes kůži. [2]

Do životního prostředí se těžké kovy rozšiřují i v důsledku různých přírodních úkazů mezi které lze řadit například vulkanické erupce, rozstřík soli v mořské vodě, lesní požáry, zvětrávání hornin a větrem unášené částice půdy. Přírozené zvětrávání hornin může vést k rozšíření kovových elementů z jejich endemických sfér do různých částí životního prostředí. Těžké kovy lze nalézt ve formě hydroxidů, oxidů, sulfidů, síranů, fosforečnanů, křemičitanů, či vázané v organických sloučeninách. Mezi nejčastější běžně se vyskytující těžké kovy patří olovo, nikl, chrom, kadmium, arsen, rtuť, zinek a měď. Přestože se zmíněné prvky přirozeně vyskytují pouze ve stopovém množství, mohou i tak způsobit vážné zdravotní problémy lidem a ostatním savcům. [2]

Co se týče antropogenních zdrojů znečištění, jedná se zejména o průmyslové, zemědělské, těžební a metalurgické procesy, které vedou k rozšíření polutantů do různých částí životního prostředí. Mezi další významné antropogenní zdroje patří automobilové zplodiny, které uvolňují olovo; tavení rudy uvolňující arsen, měď a zinek; insekticidy, uvolňující arsen a spalování fosilních paliv, při kterém dochází k uvolňování niklu, vanadu, rtuti, selenu a cínu. Těžké kovy uvolňující se v důsledku lidské aktivity se podílí na znečištění životního prostředí více než znečištění přirozenými přírodními procesy a je tomu tak především kvůli každodenní výrobě obrovského množství produktů, které musí splňovat požadavky velké populace. [2]

1.1.1 Mechanismy odstraňování těžkých kovů

Mezi nejpoužívanější metody odstraňování těžkých kovů patří srážení, bio-sorpce, iontová výměna, koagulace, cementace a adsorpce. [2]

1.1.1.1 Srážení

Různé druhy alkalických chemikálií byly používány pro neutralizaci kyselých důlních odtoků s cílem zvýšit pH a tím vysrážet kovy ve formě nerozpustných sloučenin, ze kterých je možno je znovu získat. Mezi nejčastěji používané alkálie v tomto odvětví se řadí vápenec (CaCO_3), hydroxid sodný (NaOH), soda z popela (Na_2CO_3), pálené vápno (CaO), hašené vápno (Ca(OH)_2) a hydroxid hořečnatý (Mg(OH)_2). Z takto získaných sraženin se dalšími postupy získávají sloučeniny kovů, které lze použít na výrobu komerčně hodnotných materiálů jako jsou například pigmenty. Část těchto sraženin je také separována a prodávána do metalurgického průmyslu. [2]

1.1.1.2 Iontová výměna

Při tomto procesu dochází k výměně iontů mezi dvěma, či více roztoky elektrolytu. Dále může výměna iontů na pevném substrátu. Tato metoda je však pracná a její použití je limitováno určitým rozmezím koncentrace kovového iontu v roztoku. Průběh výměny iontů také vyžaduje specifickou teplotu a pH. V praxi se pro odstraňování kovových iontů z roztoků používají především syntetické jíly, zeolity a pryskyřice s vysokou kapacitou pro výměnu kationtů. [2]

1.1.1.3 Biosorpce

Biosorpce je metoda odstranění těžkých kovů z vody za použití biologických materiálů. Může jít o absorpci, adsorpci, iontovou výměnu, komplexaci i srážení. Výhodou biosorbentů je jejich dostupnost, efektivita a kapacita. Proces je relativně nenáročný a regenerace je rovněž snadná. Nevýhodou biosorpce je omezení koncentracemi kovu v roztoku – metoda není vhodná pro vysoce koncentrované roztoky. [2]

1.1.1.4 Membránové technologie

Membránové technologie jsou nejčastěji využívány při získávání kovových sloučenin z kyselého důlního odtoku. Koncentrace iontů těžkých kovů je zde vysoká a proces separace je proto efektivní. Je zde využíváno buď principu koncentračního gradientu nebo reverzní osmózy. Je zde využíváno různých membrán k několika druhům filtrace, mezi něž patří ultra-filtrace, nanofiltrace, mikrofiltrace, reverzní osmóza a částicová filtrace. [2]

1.1.2 Adsorpce

Adsorpce nastává v momentě, kdy adsorbovaná látka (adsorbát) přilne k povrchu adsorbentu. Efektivita adsorpce klesá s vysokou koncentrací roztoků, kdy je porézní struktura adsor-

bentu nasycena adsorbovanou látkou. Hodí se proto spíše pro zředěné roztoky. Jedná se o poměrně náročný proces, protože vyžaduje častou regeneraci a není proto užívána ve velké míře. Nicméně přihlédneme-li k nízkým nákladům a k tomu, že se jedná o vratný proces, je adsorpce považována za nejefektivnější a ekonomicky nejvýhodnější metodu odstraňování těžkých kovů ze zředěných vodných roztoků. [2]

1.2 Ionty Zn^{2+}

Lidské tělo obsahuje 2-3 gramy zinku a téměř 90% se nachází ve svalech a kostech. Další orgány obsahující zinečnaté ionty zahrnují prostatu, játra, gastrointestinální trakt, ledviny, kůži, plíce, mozek, srdce a slinivku. Požitý zinek je absorbován v tenkém střevě a následně dochází k jeho distribuci a navázání na proteiny jako jsou albumin, α -mikroglobulin a transferin. [3]

V periodické tabulce prvků lze zinek nalézt ve skupině II.B, společně s dalšími dvěma toxickými kovy, jimiž jsou kadmium a rtuť. Nicméně v porovnání s těmito těžkými kovy je zinek pro člověka považován za relativně neškodný prvek. Je tak usuzováno ze srovnání s letální dávkou LD_{50} zinečnatých solí u krys. Dle databáze Toxnet knihovny U.S. National Library of Medicine se letální dávka LD_{50} při orálním podání pro zinek pohybuje okolo 3 g/kg lidské váhy, což je více než desetinásobek smrtelné dávky pro kadmium a padesátinásobek smrtelné dávky pro rtuť. Důležitým faktorem se zdá být homeostáza zinku umožňující efektivní naložení s přebytkem při požití, protože při intraperitoneální aplikaci zinku u krys byly hodnoty LD_{50} jen čtyřikrát vyšší pro zinek než pro kadmium a rtuť. [3]

Na rozdíl od rtuti a kadmia, které nehrají žádnou nezbytnou roli ve fyziologii člověka, zinek se řadí mezi esenciální stopové prvky nejen u člověka, ale u všech živých organismů. Je součástí více než 300 enzymů a ještě většího počtu proteinů. Optimální metabolismus nukleových kyselin a proteinů, stejně jako buněčné dělení a růst vyžaduje dostatečný příjem zinku.

Hlavními příznaky požití nadměrného množství zinku jsou nevolnost, břišní bolesti a zvracení. Dále se může vyskytnout letargie, anémie, či závratě. [3]

1.3 Ionty Cu^{2+}

Mezi nejčastější příznaky akutní otravy mědí patří hemolýza, hemoglobinurie, jaterní nekróza doprovázená žloutenkou, nefropatie, oligurie, azotemie, či nízký tlak v krvi. Měď dále postihuje centrální nervový systém, přičemž způsobuje symptomy jako závratě, bolest hlavy, křeče, letargii, strnulost a kóma. [4]

Chronická otrava mědi nejvíce postihuje pacienty trpící Wilsonovou chorobou, kteří mají geneticky zapříčiněný defekt enzymu transportujícího měď ceruloplazminu. To způsobuje omezené vylučování mědi, což vede k jejímu hromadění ve tkáních lidského těla, především v játrech a mozku. Dalším cílem chronické otravy mědi může být centrální nervový systém. Vedle pacientů trpících Wilsonovou chorobou byly neurologické příznaky sledovány pouze u zvířat a to jen při velmi vysokých dávkách mědi. Může se také objevit hemolytická anémie způsobená nadměrným množstvím mědi cirkulujícím v krvi. I toto onemocnění v důsledku otravy mědi postihuje především pacienty s Wilsonovou chorobou. Akutní hemolytická anémie je způsobena nekrózou jaterních buněk, přičemž se do krevního oběhu uvolní velké množství mědi poškozující červené krvinky. [4]

1.4 Geopolymery

Geopolymery jsou slibnou skupinou materiálů hodící se pro odstraňování toxických substancí z odpadních vod jak domácího, či průmyslového původu. Bývají připravovány pomocí jednoduché a ekologicky šetrné reakce mezi alkálií a hlinito-křemičitanem. Geopolymery jsou pod tímto názvem známy více jak čtyřicet let a svoji pozornost si získaly především díky jednoduché syntéze a takřka nulovým emisím skleníkových plynů. Další vlastnosti, které zahrnují houževnatost, odolnost vůči žáru a pozzolanickou aktivitu dělají z geopolimerů multifunkční materiál. [5]

Ve skutečnosti je od geopolimerů odvozeno několik průmyslově významných materiálů. Jedním z příkladů jsou kompozity z geopolymerních vláken, které charakterizuje vysoká tepelná odolnost. Některé kompozity na bázi geopolimerů se proto užívají v konstrukcích letadel jako povlak kovových součástí, kvůli snížení rizika nehod způsobených požárem. Vysoká chemická odolnost a odolnost vůči otěru, která je způsobená polymerní řetězovou strukturou geopolimerů je také staví do pozice materiálů použitelných k obnově zchátralých infrastruktur a kultivace bažinných prostředí. [5]

V neposlední řadě slouží geopolymery v průmyslu jako katalyzátory. Při těchto aplikacích hrají klíčovou roli mechanické vlastnosti, chemická odolnost a strukturní vlastnosti jako specifický povrch použitého materiálu, jeho porozita, či velikost pórů. Přítomnost makro- a mezopórů pozitivně ovlivňuje transport hmoty skrze katalyzátor. Přítomnost těchto pórů také snižuje hmotnost katalytické vrstvy. [6]

Dále jsou geopolymery studovány jako náhrada za betony, keramické materiály a tepelné izolace. [6]

Geopolymery jsou strukturou a složením podobné zeolitům, které lze nalézt i v přírodě, kde se vyskytují ve formě drúz velkých krystalů nebo častěji jako jemné práškovité minerály vzniklé sedimentací nebo vulkanickou aktivitou. Nejrozšířenějším z přírodních zeolitů je klinoptilolit ($\text{Si}:\text{Al} > 4$), který patří do skupiny heulanditů. Jeho strukturu tvoří porézní 2D systém se dvěma typy osmičlenných prstenců a jedním typem desetičlenných. [6]

Přírodní zeolity také obsahují příměsi a doprovodné složky jako jsou malá množství živců, slídy, jíly, hematitu a dalších minerálů. Vedle křemíku a hliníku se ve struktuře přírodních zeolitů mohou objevit také další prvky. Nejčastěji je to železo, draslík, sodík, vápník a hořčík v rozmezí 1-5 hmotnostních procent. Přírodní zeolity obsahují relativně vysoký podíl železa v různých podobách – jako isostrukturní náhrada hliníku v zeolitické struktuře, Fe^{2+} a Fe^{3+} kationty kompenzující náboj nebo jako nezávislé minerály (magnetit, hematit,...). [6]

Neupravené zeolity přírodního původu a geopolymery jsou charakterizovány poměrně malým specifickým povrchem ($10\text{-}30\text{ m}^2/\text{g}$) a nedostatkem makroporozity. Póry klinoptilolitu mohou být také blokovány přítomnými minerály (živec, slída, jíly,...) nebo amorfni strukturou oxidu křemičitého, jež vzniká při krystalizaci zeolitů. Dále může póry blokovat přítomnost větších kationtů v mikroporézní struktuře. [6]

Otevření porozity těchto materiálů je obvykle spojeno s dodatečnými chemickými úpravami jakými mohou být např. vyluhování amorfniích a doprovodných materiálů ve vhodných rozpouštědlech (obvykle anorganické kyseliny nebo zásady).

1.5 Historie geopolymérů

Alkalicky aktivované materiály nejsou nové. Už civilizace staré mezopotámie pravděpodobně dokázala využívat materiál připravený alkalickou aktivací. Důkazem jsou některé dochované stavby, či umělecká díla z tohoto období. Poté byly tyto materiály dlouhou dobu zapomenuty a znovuobjeveny byly zase až ve 20. století, kdy v roce 1930 Kuhl pozoroval změny chování strusky v přítomnosti uhličitánu draselného. Geopolymery byly poté dále studovány a byl objeven alkalicky aktivovaný cement. [7]

V 60. letech 20.století Glukhovskij prezentoval možnost přípravy nového anorganického materiálu s pojivovými vlastnostmi reakcí přírodních hlinitokřemičitanů s alkalickými systémy. [7]

Roku 1979 francouzský profesor Joseph Davidovits patentoval pod názvem „geopolymery“ alkalické cementy, které byly připraveny smísením alkalických roztoků se směsí kalcinovaného kaolinitu (metakaolínu), vápence a dolomitu. Davidovits rovněž přišel s teorií o pyramidách,

ve které tvrdí, že bloky použité k jejich stavbě byly složeny ze směsi vápencového písku, hydroxidu vápenatého, uhličitanu sodného a vody, tedy z uměle vytvořeného pojiva. [7]

Materiály složením podobné geopolymérům vznikly nezávisle na profesoru Davidovitsovy rovněž ve Finsku (F-cementit) a na Ukrajině (Geocements). [7]

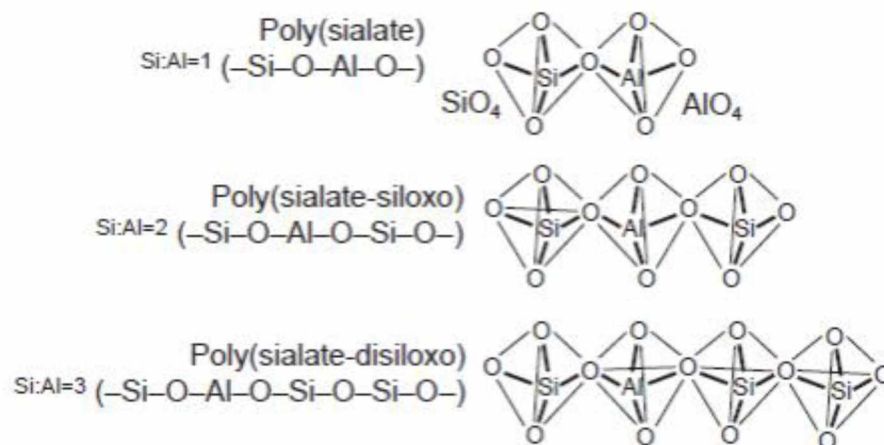
V současné době se upustilo od výroby geopolymérů s přidavkem cementu. Nynější směsi se skládají většinou z hlinitokřemičitanů přírodního, či syntetického původu, které jsou aktivovány pomocí chemické reakce se silnou bází (Nejčastěji roztok hydroxidu sodného nebo křemičitanu sodného). Mezi přírodní aktivované složky patří především jílovité materiály a zeolity, ze syntetických je poté využíváno především strusek, popílků nebo amorfního oxidu křemičitého. [7]

1.6 Vlastnosti geopolymérů

Jedná se o ve vodě nerozpustné látky, které mají hutnou mikrostrukturu a odolávají agresivním kyselým a zásaditým prostředím. Jsou odolné rovněž vysokým teplotám (až 1200 °C) a obecně mají rychlý nárůst pevnosti (Po 2-7 hodinách vykazují stejnou pevnost, jako portlandský cement po 2-7 dnech), který se zpomaluje, či zcela zastaví zhruba po jednom měsíci. [7]

1.7 Geopolymerizace alumino-silikátů

Struktura geopolymérů vzniká polykondenzací hlinitokřemičitanů. Rozpuštěné částice výchozí pevné látky vstupují do reakce a následně kondenzují do větších shluků. Prekurzory jsou jednotky monomerů $\text{Si}(\text{OH})_4$ a $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, které kondenzují do di- a tri- až oligomerů, které dále polykondenzují. Polykondenzací přecházejí nemůstkové atomy kyslíku na můstkové. V maximálním stupni polykondenzace se poměr můstkových a nemůstkových atomů kyslíku ustálí. Strukturu tvoří stavební jednotky (viz. Obr. 1), které jsou popisovány jako poly(sialáty), poly(siloxo-sialáty) a poly(disiloxo-sialáty). [5]



Obrázek 1 – Typy kondenzovaných polysialátů a jejich struktury [7]

Vytvořené shluky reagují se sousedními shluky a začnou se utvářet póry, do kterých je vtačována přebytečná voda a voda, která vzniká jako vedlejší produkt polykondenzace. Volné prekurzory se dále zapojují do vznikající sítě. Reakcí vzniká materiál velmi podobný zeolitům, avšak bez krystalické (tedy uspořádané) struktury. Stejně jako u zeolitů je i u alkalicky aktivovaných materiálů nutné kompenzovat negativní náboj na hliníku, který je přítomný v koordinaci 4. Tento náboj je kompenzován kationty alkalického aktivátoru (nejčastěji K^+ , Na^+ , Ca^{2+}). Löevensteinovo pravidlo zakazuje, aby byly ve struktuře přítomné dvě jednotky AlO_4 vedle sebe. Mezi takovými jednotkami musí být vždy přítomna alespoň jedna jednotka SiO_4 . [5]

Za svoji pevnou strukturu vděčí geopolymery reakčnímu mechanismu. Reakce zahrnuje nejprve kompletní rozpuštění hlinitokřemičitanu v alkalickém roztoku, což má za následek vznik dvou odlišných tetraedrálních konců (například silikátů (SiO_4) a aluminátů (AlO_4)), spojených přes atomy kyslíku. [5]

Jak znázorňuje Tabulka 1, dvě primární fáze jsou odvozeny na základě poměru SiO_2 ku Al_2O_3 v surovém materiálu. Použití NaOH/KOH společně se zdrojem SiO_2 (například křemičitan sodný (Na_2SiO_3)) vede ke vzniku struktury poly(sialát-siloxo), přičemž použití samotného NaOH/KOH produkuje strukturu poly(sialát). (viz. Tab. 1) [5]

Tabulka 1 - Přehled reakčních mechanismů polysialátů [5]

Reakční fáze	Fáze geopolymery	Reakční mechanismus
Rozpuštění alumino-silikátu a separace na aluminu a siliku	Poly(sialát)	$n(\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + n\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH/KOH} \rightarrow n(\text{OH})_3\text{-Si-O-Al(OH)}_3 + \text{Na}^+/\text{K}^+$
	Poly(siloxo-sialát)	$n(\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + n\text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH/KOH} \rightarrow n(\text{OH})_3\text{-Si-O-Al}^-\text{O-Si(OH)}_3 + \text{Na}^+/\text{K}^+$
Polykondenzace/polymerizace	Poly(sialát)	$n(\text{OH})_3\text{-Si-O-Al(OH)}_3 + \text{NaOH/KOH} \rightarrow (\text{Na}^+/\text{K}^+)\text{-(Si}^-\text{O-Al}^-\text{O-)}_n + n\text{H}_2\text{O}$
	Poly(siloxo-sialát)	$n(\text{OH})_3\text{-Si-O-Al}^-\text{O-Si(OH)}_3 + \text{NaOH/KOH} \rightarrow (\text{Na}^+/\text{K}^+)\text{-(Si}^-\text{O-Al}^-\text{O-Si}^-\text{O-)}_n + n\text{H}_2\text{O}$

1.8 Struktura geopolymérů

Molekulární stavba alkalicky aktivovaných materiálů bývá někdy přirovnávána k zeolitům. Způsob vzniku je ale odlišný, protože zeolity na rozdíl od geopolymérů krystalizují za tepla ze zředěných roztoků. Výzkum vztahu alkalicky aktivovaných materiálů a zeolitů ukázal, že tyto materiály mají podobné mikrostrukturní vlastnosti a skládají se z tetraedrů (SiO_4) a (AlO_4), které mají sdílené kyslíkové atomy a tvoří tak řetězce. V mřížce jsou přítomny kationty (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Li^+ , H_3O^+ , NH_4^+), které slouží k vyvážení negativního náboje hliníku a jsou obklopené molekulami vody. Alkalicky aktivovaný materiál má amorfni 3D strukturu, což je další rozdíl oproti zeolitům. [7]

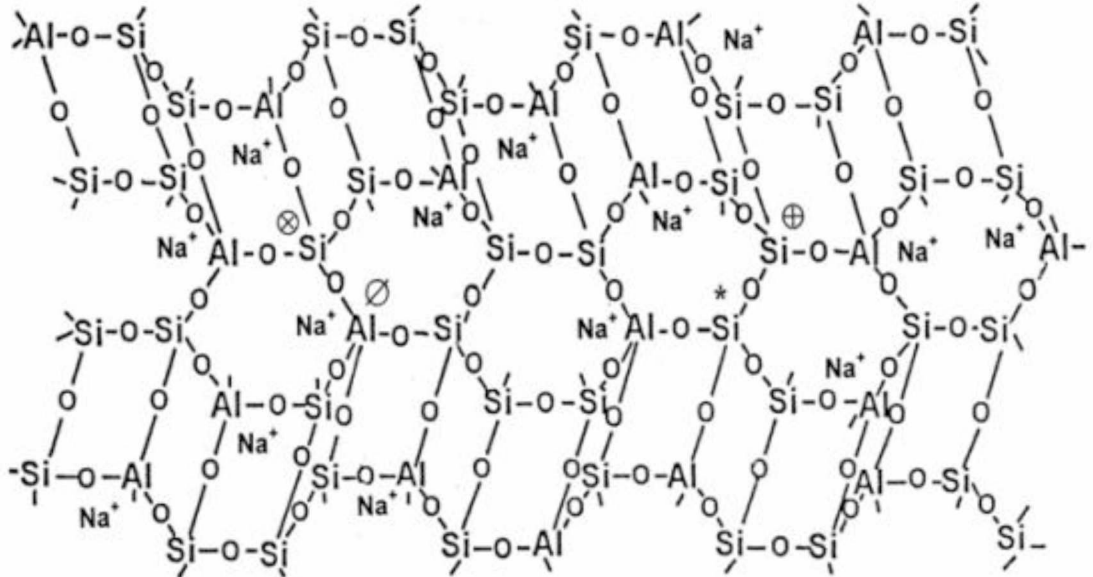
Alkalicky aktivované materiály jsou na rozhraní mezi klasickými hydratovanými anorganickými pojivy, keramickými a skelnými materiály a lze je vyjádřit empirickým vzorcem polysialátů:



Kde M je kladně nabitý iont, n je stupeň polykondenzace a z je 1,2,3 nebo vyšší. [7]

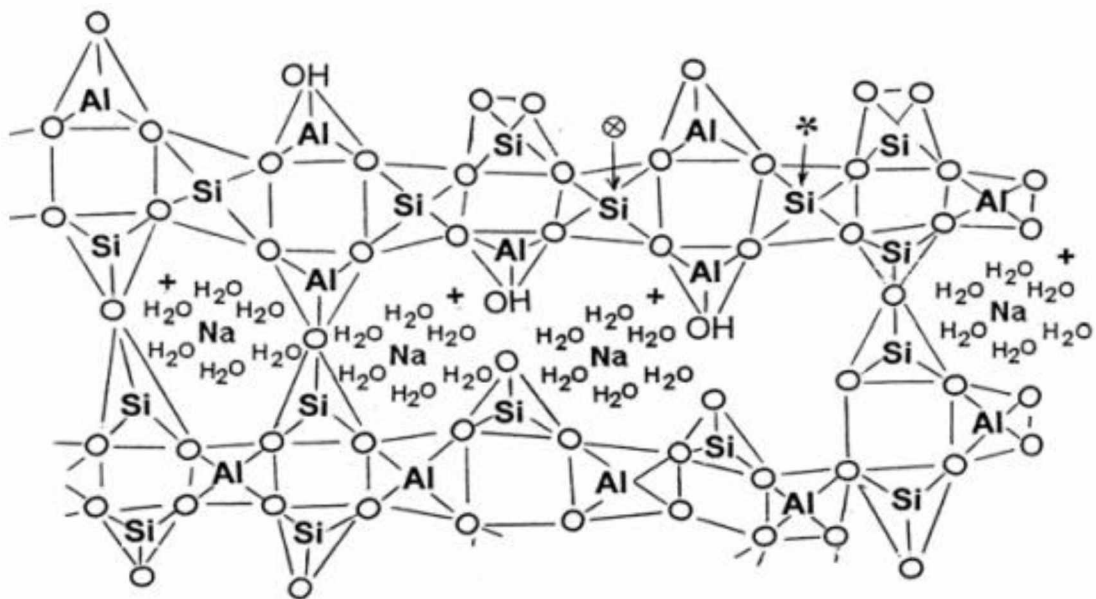
Ve struktuře jsou obsaženy Si a Al tetraedry náhodně distribuované podél polymerních řetězců, které jsou zesíťovány tak, aby poskytly dutiny dostatečné velikosti pro uložení hydratovaných sodných (draselných, vápenatých) iontů kompenzujících náboj. [7]

V průběhu času bylo navrženo několik modelů struktury alkalicky aktivovaných materiálů. První strukturu pro alkalicky aktivovaný metakaolín navrhl profesor Davidovits. Model ukazuje monolitický polymer podobný organickým polymerům, kde se pravidelně propojují jednotky $[\text{SiO}_4]$ a $[\text{AlO}_4]$ a tvoří poly(siloxo-sialáty). (viz. Obr. 2) [7]



Obrázek 2 - Model struktury geopolymérů dle profesora Davidovitse [7]

Další pokroky ve studiu mikrostruktury produktů alkalické aktivace umožnily výsledky získané za použití metod termické analýzy, rtuťové porozimetrie, N_2 fyzisorpce a MAS NMR spektroskopie (Si, Al a především Na). Na základě získaných výsledků byl tento model revidován a profesorem Barbosou by poté navržen modifikovaný model, který obsahuje dutiny a póry s kationty obalenými molekulami vody. (viz. Obr. 3) [7]



Obrázek 3 - Model struktury geopolymérů dle profesora Barbosy

1.9 Suroviny pro přípravu geopolymérů

Alkalicky aktivovat lze celou řadu přírodních či syntetických hlinitokřemičitanů. Vedle kaolinických hlín, které se těží v povrchových dolech do hloubky 30 metrů lze alkalické aktivaci podrobit také jílovité bentonity (montmorillonit, beidellit), popely z rýžových lusků, odpady z keramiky, důlní hlušiny, popílky vzniklé jako odpadní produkt tepelných elektráren, či strusky vyloučené při výrobě oceli. [7]

Výchozím materiálem pro vznik pravého geopolyméru je pak metakaolín. Jedná se o bílý, či narůžovělý materiál, jehož krystalová mřížka je narozdíl od původního krystalického kaolinitu částečně rozložena dehydroxylací, díky čemuž je velice reaktivní. Základní matici tvoří stejně jako u přírodních zeolitů tetraedry SiO_4 a AlO_4 . [7]

Příprava metakaolínu spočívá v žíhání kaolínu a kaolinických jílů při teplotách 650-800 °C. Za těchto teplot dochází k dehydroxylaci a delaminaci jednotlivých vrstev kaolinitu. Současně se též mění struktura jednotek AlO_6 na AlO_4 . [7]

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Adsorbenty

Adsorpční materiály z řady zeolitových pěn, geopolymérů a metakaolínů studované v této práci byly syntetizovány v rámci spolupráce s Ing. Zdeňkem Tišlerem v Unipetrol výzkumně vzdělávacím centru (UniCRE) v Litvínově.

Výchozí látkou pro řadu zeolitových pěn byl přírodní materiál klinofeed, materiál obsahující minimálně 85 hm% klinoptiolitu se specifickým povrchem 24,5 m²/g. Mezi další obsahové složky klinofeedu patří jíly (9 hm%), živec (4 hm%) a slída (2 hm%).

Výchozím materiálem pro řadu geopolymérů byl metakaolín (Mefisto K, České lupkové závody, a.s.).

Proces alkalické aktivace byl pro zeolitové pěny i geopolymery stejný. Výchozí materiál byl smíchán s alkalickým aktivátorem a pěnicím činidlem. Alkalický aktivátor byl připraven z křemičitanu sodného (vodního skla), roztoku hydroxidu draselného (40% hm.) a vody. Jako pěnicí činidlo zde byl použit koncentrovaný roztok peroxidu vodíku (30% hm.). Samotná příprava surového materiálu probíhala po dobu 48 hodin za teploty 50 °C. Vzniklá pěna byla poté tvarována do peletek o průměru 5 mm a uzavřena v plastovém sáčku po dobu jednoho měsíce před dalším zpracováním. Takto připravený materiál (označení S) byl vysušen (120 °C přes noc) a poté byl podroben dalšímu zpracování.

Pro řadu metakaolínů byl výchozí látkou metakaolín, který neprošel procesem alkalické aktivace (označení S), ale byl dále zpracováván loužením v kyselině chlorovodíkové jako zeolitové pěny a geopolymery.

Proces loužení probíhal pro všechny materiály po dobu pěti hodin za teploty 80°C v 0,1M HCl (označení D1), 3M HCl (označení D2) nebo byl dvoustupňově louhován nejprve v 0,1M HCl a poté 3M HCl za stejných podmínek (označení D1+D2). Dále u některých vzorků proběhla kalcinace po dobu šesti hodin, při teplotě 540 °C (označení K). U geopolymérů G1 a G2 bylo provedeno loužení ve 3M HCl následované loužením v 1M NH₄F (označení D2+NH₄F) a loužení ve směsi 0,1M HCl s přísadkou NH₄F v množství odpovídající koncentraci 0,1M NH₄F (označení D1(NH₄F)).

Loužení v kyselině chlorovodíkové vede k odstranění zbytkového alkalického aktivátoru, jenž ulpěl na povrchu surového geopolymery a způsobuje jeho bazicitu. Dále se v důsledku loužení otevírají vnitřní póry geopolymery a výrazně se zvyšuje specifická plocha.

Při loužení v kyselinách se ze struktury geopolymery odstraňují atomy hliníku, což vede ke změně poměru Si/Al. S touto změnou dochází i ke ztrátě iontově-výměnné kapacity geopolymery, proto byl u některých vzorků zvolen postup loužení spolu s NH_4F , který napadá Si stejně jako Al, takže poměr Si/Al zůstává přibližně stejný a s tím i množství vyměnitelných kationtů.

Pro srovnání byly použity zástupci z řady přírodních zeolitů Klinofeed (Unipoint AG, Švýcarsko) a Micro200 (ZeoCem, Slovensko).

Následující tabulky obsahují přehled použitých adsorbentů (viz. Tab. 2) a složení některých z nich (viz. Tab. 3, Tab. 4).

Tabulka 2 - Přehled použitých adsorbentů

GЕOPOLYMERY		ZEOLITOVÉ PĚNY	
Označení	Proces přípravy	Označení	Proces přípravy
G1	AA/GEO-S	Z1	AA6-S
G2	AA/GEO-D1	Z2	AA6-D1
G3	AA/GEO-D1-K	Z3	AA6-D1-K
G4	AA/GEO-D2	Z4	AA6-D2
G5	AA/GEO-D2-K	Z5	AA6-D2-K
G6	AA/GEO-D1+D2	Z6	AA6-D1+D2
G7	AA/GEO-D1+D2-K	Z7	AA6-D1+D2-K
G8	AA/GEO-D1(NH ₄ F)		
G9	AA/GEO-D2+NH ₄ F		
METAKAOLINY		KOMERČNÍ ADSORBENTY	
Označení	Proces přípravy	Označení	Obchodní název
M1	MK-S	K1	MICRO 200
M2	MK-D1	K2	KLINOFEEĐ
M3	MK-D2		
M4	MK-D1+D2		

Tabulka 3 - Složení vzorků z řady geopolymérů

Vzorky	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MgO	TiO ₂	Si/Al	M _{Si} *
Mefisto K	57,9	38,9	0,86	0,70	0,28	0,05	0,41	0,59	1,26	26,27
G1	56,20	25,70	0,67	0,47	0,17	15,90	0,38	0,36	1,86	3,35
G2	61,10	28,20	0,68	0,49	0,15	8,48	0,36	0,39	1,84	6,41
G3	60,60	28,40	0,63	0,46	0,16	8,85	0,36	0,36	1,81	6,14
G4	91,10	7,54	0,22	0,25	0,04	0,12	0,12	0,50	10,25	158,27
G5	91,50	7,22	0,22	0,27	0,04	0,06	0,12	0,48	10,75	179,21
G6	91,80	6,95	0,23	0,25	0,04	0,04	0,10	0,50	11,21	193,53
G7	91,20	7,43	0,23	0,28	0,03	0,04	0,11	0,53	10,42	189,28

Tabulka 4 - Složení vzorků z řady zeolitových pěn

Vzorky	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MgO	TiO ₂	Si/Al	M _{Si} *
Kli- nofeed	74,20	12,20	4,70	2,19	4,70	0,24	0,72	0,27	5,16	-
Z1	71,8	10,10	8,57	1,30	3,07	4,09	0,66	0,17	6,03	5,06
Z2	78,8	11,00	5,34	1,33	1,98	0,62	0,53	0,17	6,08	10,63
Z3	78,6	11,2	5,43	1,41	1,88	0,59	0,51	0,19	5,95	10,70
Z4	92,00	4,55	1,23	0,81	0,55	0,28	0,27	0,18	17,15	39,31
Z5	91,90	4,75	1,17	0,77	0,57	0,29	0,26	0,19	16,42	39,84
Z6	91,60	5,19	1,15	0,86	0,54	0,21	0,22	0,18	14,98	42,31
Z7	91,20	5,48	1,18	0,86	0,52	0,28	0,23	0,18	14,12	40,47

2.2 Roztoky

Pro přípravu zásobního roztoku zinečnatých iontů o koncentraci 600 mg Zn²⁺/l byl použit hexahydrát dusičnanu zinečnatého v analytické čistotě. K navážce 1,3708 g Zn(NO₃)₂·6H₂O bylo pomocí odměrného válce přidáno 720 ml demineralizované vody. Z takto připraveného zásobního roztoku byly dále pomocí ředění připraveny roztoky o objemu 50 ml a o koncentracích Zn²⁺ 5, 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 200, 250, 300, 400 a 500 mg/l. Potřebné objemy zásobního roztoku a vody pro přípravu jednotlivých koncentrací byly zaznamenány do tabulky (viz. Tab. 5).

Tabulka 5 - Objemy zásobního roztoku a vody použité k přípravě roztoků dusičnanu zinečnatého

c Zn²⁺ v roztoku (ppm)	V zásobního roztoku (ml)	V vody (ml)
5	0,42	49,58
10	0,83	49,17
20	1,67	48,33
30	2,5	47,5
40	3,33	46,67
50	4,17	45,83
75	6,25	43,75
100	8,33	41,67
200	16,67	33,33
250	20,83	29,17
300	25	25
400	33,33	16,67
500	41,67	8,33

Pro přípravu zásobního roztoku měďnatých iontů o koncentraci 1000 mg Cu²⁺/l byl použit hydrát dusičnanu měďnatého v analytické čistotě. Z vypočtené navážky 1,8301 g byl doplněním demineralizovanou vodou připraven 1 litr zásobního roztoku, ze kterého byly následně ředěním připraveny další roztoky o objemu 50ml a o koncentracích 10, 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500 a 750 mg Cu²⁺/l. Potřebné objemy zásobního roztoku a vody pro přípravu jednotlivých koncentrací byly zaznamenány do tabulky (viz. Tab. 6).

Tabulka 6 - Objemy zásobního roztoku a vody použité k přípravě roztoků dusičnanu měďnatého

c Cu²⁺ v roztoku (ppm)	V zásobního roztoku (ml)	V vody (ml)
10	0,5	49,5
25	1,25	48,75
50	2,5	47,5
100	5	45
200	10	40
300	15	35
400	20	30
500	25	25
750	37,5	12,5

2.3 Adsorpce

Na analytické laboratorní váze vážící na pět desetinných míst bylo do uzavíratelné plastové lahvičky Eppendorf o objemu 2 ml naváženo přesně kolem 10 mg jemného prášku zkoumaného geopolymery. K navážce bylo pomocí byrety odměřeno 1,5 ml roztoku s obsahem soli těžkého kovu a vzorek byl 24 hodin protřepáván na inkubační třepačce s termostatem (typ TS-100C) při otáčkách 1200 rpm a teplotě 25 °C (regulováno s přesností ± 0,5°C). Po ukončení adsorpce byla pevná část oddělená od kapalné na odstředivce (typ Eppendorf minispin 5453) při rotační frekvenci 14500 rpm po dobu dvou minut. Čirý roztok obsahující zbytkové množství těžkého kovu byl opatrně odsán injekční stříkačkou, převeden do čisté plastové lahvičky Eppendorf a podroben analýze.

Vyhodnocení

Z rozdílu koncentrací před a po ustavení adsorpční rovnováhy byla za pomoci známé navážky vypočtena hmotnost zachycených zinečnatých respektive měďnatých iontů na gram použitého vzorku adsorbentu (q_e (mg/g)). K výpočtu byl použit následující vzorec:

$$q_e = V \cdot \frac{c_p - c}{m}$$

kde V (ml) je objem roztoku, c_p (mg/l) je počáteční koncentrace M^{2+} iontů v roztoku před přidáním adsorbentu, c (mg/l) značí koncentrace M^{2+} iontů v roztoku po adsorpci a m (mg) je navážka použitého adsorbentu.

Hodnota q_e pro jednotlivé rovnovážné koncentrace byla vynesena do grafu v závislosti na zbytkové koncentraci iontů M^{2+} v roztoku. Stejným způsobem byl graf sestaven pro každý vzorek sorpčního materiálu.

Ke každému materiálu byla do grafu nafitována Langmuirova adsorpční izoterma za použití vzorce

$$q_{e_{teor}} = \frac{(k * n * c)}{1 + n * c}$$

Kde k a n jsou konstanty, jejichž hodnota byla zjištěna pomocí řešitele a c (mg/l) je rovnovážná koncentrace M^{2+} po adsorpci.

3 DISKUSE A VÝSLEDKY

3.1 Adsorpce Zn^{2+} iontů

Z rozdílu koncentrací před a po adsorpci byla za pomoci známé navážky vypočtena hmotnost zachycených měďnatých iontů na gram použitého vzorku adsorbentu ($q_e(\text{mg/g})$). Hodnota q_e pro jednotlivé počáteční koncentrace byla vynesena do grafu v závislosti na zbytkové koncentraci iontů Cu^{2+} v roztoku. Stejným způsobem byl graf sestaven pro každý vzorek sorpčního materiálu. Body jednotlivých grafů byly proloženy Langmuirovou adsorpční izotermou.

Tabulka 7 - Hodnoty q_e a c pro adsorpci Zn^{2+} vzorky zeolitových pěn

cp (mg/l)		5	10	20	30	40	50	75	100	200	250	300	400	500	600
Z1	c (mg/l)	<2	<2	<2	2,19	7,36	5,82	4,41	<2	2,94	9,14	4,73	60,8	150	263
	q_e (mg/g)	0,36	0,61	2,18	3,75	4,04	6,09	10,15	16,53	30,04	41,12	42,58	49,64	58,19	61,1
Z2	c (mg/l)	<2	<2	<2	2,03	6,87	14,6	33,1	61,6	149	222	240	333	485	566
	q_e (mg/g)	0,37	0,6	2,17	3,79	4,11	4,83	5,95	7,63	8,17	9,81	7,71	10,08	9,41	16,07
Z3	c (mg/l)	<2	<2	<2	3,43	9,64	17,2	37,1	69,7	161	238	247	356	495	597
	q_e (mg/g)	0,37	0,6	2,14	3,59	3,67	4,38	5,31	6,45	6,23	7,52	6,54	6,44	7,93	11,27
Z4	c (mg/l)	<2	3,41	12,9	22,2	31,1	42,5	61,6	95,2	-	268	-	391	542	631
	q_e (mg/g)	0,36	0,4	0,54	0,75	0,45	0,66	1,63	2,66	-	3,07	-	1,34	0,9	6,35
Z5	c (mg/l)	<2	3,38	12,5	16,8	31,5	41,4	60,4	102	194	269	-	377	-	614
	q_e (mg/g)	0,36	0,39	0,6	1,57	0,39	0,83	1,8	1,63	1,34	3,01	-	3,46	-	8,99
Z6	c (mg/l)	<2	3,38	11,9	-	31,4	41	65,3	99,4	198	276	-	379	540	656
	q_e (mg/g)	0,36	0,4	0,68	-	0,41	0,89	1,09	2,03	0,74	1,95	-	3,05	1,18	2,68
Z7	c (mg/l)	<2	3,81	13	22,3	32,1	37,1	63,3	107	196	282	-	-	546	-
	q_e (mg/g)	0,36	0,34	0,53	0,74	0,3	1,47	1,38	0,87	1,05	1,03	-	-	0,3	-

Tabulka 8 - Hodnoty qe pro adsorpci Zn²⁺ vzorky geopolymertů

cp (mg/l)		5	10	20	30	40	50	75	100	200	250	300	400	500	600
G1	c (mg/l)	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	31,6	111	214
	qe (mg/g)	0,36	0,6	2,18	3,73	4,84	6,67	10,61	16,42	30	42,54	43,33	55,15	65,42	68,73
G2	c (mg/l)	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	19,5	103	163	195	293	411	512
	qe (mg/g)	0,36	0,61	2,15	3,8	4,81	6,61	10,4	13,97	15	18,71	14,35	16,05	20,33	24,3
G3	c (mg/l)	<2	<2	<2	<2	<2	3,23	21,2	52,5	142	215	234	333	485	579
	qe (mg/g)	0,36	0,6	2,16	3,76	4,74	6,44	7,65	9,03	9,1	11,06	8,62	9,72	9,53	14,04
G4	c (mg/l)	<2	4,46	13	21	27,1	41,6	62,3	105	188	278	-	390	538	648
	qe (mg/g)	0,36	0,23	0,52	0,93	1,06	0,94	1,52	1,2	2,24	1,64	-	1,5	1,5	3,83
G5	c (mg/l)	<2	4,6	12,9	22,2	32	41,5	62,2	101	195	276	-	388	-	645
	qe (mg/g)	0,36	0,22	0,54	0,74	0,31	0,8	1,55	1,79	1,2	1,94	-	1,76	-	4,29
G6	c (mg/l)	<2	4,72	13,8	23,5	32,5	-	68	99,1	198	299	-	387	-	-
	qe (mg/g)	0,36	0,2	0,41	0,56	0,24	-	0,68	2,08	0,74	1,76	-	1,96	-	-
G7	c (mg/l)	<2	4,03	13,3	23	29,5	44,8	67,9	100	194	274	-	384	-	-
	qe (mg/g)	0,39	0,3	0,48	0,63	0,68	0,31	0,69	1,93	1,34	2,25	-	2,4	-	-
G8	c (mg/l)	<2	<2	<2	<2	<2	4,1	14,6	34,6	115	182	210	293	428	523
	qe (mg/g)	0,36	0,6	2,19	3,76	4,73	6,36	8,67	11,71	13,12	15,94	12,25	15,95	17,87	22,38
G9	c (mg/l)	<2	<2	8,26	15	26,9	35,5	57,4	98,5	-	241	-	-	-	648
	qe (mg/g)	0,36	0,61	1,25	1,83	1,08	1,71	2,26	2,17	-	7,2	-	-	-	3,9

Tabulka 9 - Hodnoty q_e pro adsorpci Zn^{2+} vzorky metakaolini

cp (mg/l)		5	10	20	30	40	50	75	100	200	250	300	400	500	600
M1	c (mg/l)	<2	3,3	12,5	20,5	30,5	39,9	61,1	99,5	192	267	-	381	536	609
	q_e (mg/g)	0,36	0,41	0,6	0,98	0,54	1,05	1,71	2	1,64	3,26	-	2,79	1,77	9,73
M2	c (mg/l)	2,06	5,93	14,6	25,5	-	43,5	69,6	102	198	277	-	-	542	646
	q_e (mg/g)	0,36	0,02	0,29	0,25	-	0,5	0,44	1,63	0,74	1,74	-	-	0,89	4,18
M3	c (mg/l)	<2	5,06	13,1	23,1	32	41	60,5	104	195	275	282	-	-	648
	q_e (mg/g)	0,36	0,15	0,51	0,62	0,32	0,88	1,79	1,31	1,2	2,08	1,47	-	-	3,88
M4	c (mg/l)	<2	4,95	13,3	23,6	31,8	41,7	66	-	-	-	-	-	534	657
	q_e (mg/g)	0,37	0,16	0,48	0,54	0,35	0,78	0,97	-	-	-	-	-	2,11	2,52

3.1.5 Shrnutí Adsorpce Zn^{2+}

Z proložení Langmuirovou adsorpční izotermou bylo zjištěno maximální teoretické adsorbovatelné množství pro jednotlivé materiály. Hodnoty $q_{e, \max}$ jsou pro jednotlivé adsorbenty shrnuty v Tab. 11.

Tabulka 11 - Maximální teoretické adsorbovatelné množství zinečnatých iontů určené na základě proložení experimentálních dat langmuirovou izotermou

Materiál	$q_{e, \max}$ (mg/g)	Materiál	$q_{e, \max}$ (mg/g)
Z1	62	G1	67,69
Z2	10,55	G2	18,61
Z3	7,74	G3	10,38
Z4	3,25	G4	2,26
Z5	7,82	G5	3,58
Z6	2,18	G6	1,76
Z7	0,94	G7	2,33
M1	2,1	G8	16,86
M2	1,1	G9	5,24
M3	2,5	K1	8,41
M4	2	K2	10,44

Z tabulky 11 je patrné, že nejvyšších adsorbovaných množství dosahovali alkalicky aktivované materiály (Z1 a G1). Pokud bychom předpokládali, že v zeolitickém materiálu je veškerý hliník tetraedrálně zabudovaný do mřížky, tak množství kationtů zinku, které se na materiálu zachytilo, by se rovnalo dvojnásobku teoretické iontové výměnné kapacity. Z toho je zřejmé, že vlivem přítomnosti zbytkových alkálií pocházejících z alkalické aktivace na povrchu materiálu dochází k vysrážení zinku ve formě hydroxidu. Po vyluhování slabší kyselinou (D1 úprava), dochází k prudkému snížení adsorpční kapacity na hodnotu srovnatelnou s původním přírodním zeolitem (8-10 mg Zn/g). Toto množství by odpovídalo, za platnosti výše zmíněného předpokladu, zhruba 25-30 % iontové výměně. To je dáno skutečností, že zbytkové alkálie byly kyselinou neutralizovány a vypláchnuty a tudíž se hlavním mechanismem odstranění kationtů zinku z roztoku stává iontová výměna. Ta je relativně pomalá a ne všechny kationtové centra jsou přístupná, a tudíž vyměnitelná. To dokládá i relativně malá hodnota specifického povrchu a objemu mikropórů těchto materiálů (viz. publikace[8]). Vyluhování zeolitické pěny silnější

kyselinou či kombinací obou kyselin (D2 a D1+D2 úpravy) vede k snížení adsorpční kapacity až na 1 mg/g. To je způsobeno dealuminací materiálu (zvyšování Si/Al poměru, viz. Tab. 3) a tudíž snižování množství kationtových center a iontově výměnné kapacity. Obdobně je možné interpretovat i závislosti pro geopolymery. Původní metakaolin vykazoval jen nízkou adsorpční kapacity, což je dáno malým specifickým povrchem a nízkým obsahem vyměnitelných kationtů. Alkalická aktivace vede k dvacetinásobnému zvýšení kapacity díky srážení zinku na povrchu zbytkovými alkáliemi, vyluhování kyselinami prudce snižuje kapacitu na úroveň surového metakaolinu odstraněním alkálií. Vliv koncentrace kyseliny na adsorpční kapacitu je jen malá, stejně tak jako při loužení původního metakaolinu, a to i přesto, že specifický povrchu takto upravených materiálů výrazně narůstá až na 500 m²/g (viz.[8]). Z toho je zřejmé, že adsorpce neprobíhá na celém povrchu adsorbentu, ale jen iontovou výměnou za kationty koordinované k tetraedrálnímu hliníku.

3.2 Adsorpce Cu^{2+} iontů

Stejným způsobem jako v případě adsorpce Zn, tedy z rozdílu koncentrací před a po adsorpci byla za pomoci známé navážky vypočtena hmotnost zachycených měďnatých iontů na gram použitého vzorku adsorbentu ($q_e(\text{mg/g})$). Hodnota q_e pro jednotlivé počáteční koncentrace byla vynesena do grafu v závislosti na zbytkové koncentraci iontů Cu^{2+} v roztoku. Stejným způsobem byl graf sestaven pro každý vzorek sorpčního materiálu. Body jednotlivých grafů byly proloženy Langmuirovou adsorpční izotermou.

3.2.1 Zeolitové pěny

Z důvodu nedostatku vzorku Z1 byla adsorpce měďnatých iontů provedena pouze se vzorky Z2-Z7. Podobně jako tomu bylo u adsorpce zinečnatých iontů, i zde docházelo ke snížení hodnoty q_e při zvýšení koncentrace kyseliny chlorovodíkové, ve které byl vzorek loužen. Rovněž i kalcinované vzorky (Z3, Z5, Z7) vykazovaly nižší úbytek Cu^{2+} iontů v roztoku, než jejich nekalcinované verze (Z2, Z4, Z6). Stejně jako tomu bylo u zinečnatých iontů, i zde lze očekávat, že na vysoké hodnoty q_e u alkalicky aktivovaného vzorku Z1 má částečně vliv reakce mezi měďnatými ionty a alkalickými ionty hydroxyly. Ionty Cu^{2+} se i v tomto případě sráží v alkalickém prostředí OH^- za vzniku nerozpustné sloučeniny $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Molekuly hydroxidu měďnatého poté sedimentovaly společně s pevným alkalicky aktivovaným materiálem a měly tak vliv na výsledný úbytek měďnatých iontů v roztoku. (viz. Obr. 11, Tab. 12).

Tabulka 13 - Hodnoty q_e pro adsorpci Cu^{2+} vzorky geopolyméri

cp (mg/l)		25	50	100
G1	c (mg/l)	2,93	3,08	1,69
	q_e (mg/g)	3,22	6,98	14,84
G2	c (mg/l)	0,86	2,44	2,9
	q_e (mg/g)	3,56	7,1	14,79
G3	c (mg/l)	3,82	2,33	36,13
	q_e (mg/g)	3,18	7,02	9,63
G4	c (mg/l)	20,42	44,58	93,5
	q_e (mg/g)	0,68	0,8	0,99
G5	c (mg/l)	19,64	42,02	91,24
	q_e (mg/g)	0,79	1,2	1,25
G6	c (mg/l)	21,12	44,68	94,33
	q_e (mg/g)	0,58	0,79	0,86
G7	c (mg/l)	20,21	43,73	91,61
	q_e (mg/g)	0,71	0,93	1,27
G8	c (mg/l)	0,79	3,35	5,7
	q_e (mg/g)	3,57	7,1	14,16

3.2.5 Shrnutí adsorpce Cu²⁺

Vzhledem k omezenému rozsahu rovnovážných koncentrací Cu²⁺, které se podařilo experimentálně stanovit, nebylo v některých případech (především geopolymerních materiálů G1-G3 a G8) možné dostatečně dobře proložit data modelem Langmuirovy izotermy a určit tak maximální adsorbovatelné množství měďnatých kationtů. U ostatních adsorbentů jsou hodnoty $q_{e, \max}$ vztahované k rovnovážné koncentraci shrnuty v Tab. 16.

Tabulka 16 - Maximální teoretické adsorbovatelné množství měďnatých iontů

Materiál	$q_{e, \max}$ (mg/g)	Materiál	$q_{e, \max}$ (mg/g)
Z2	9,89	G1	-
Z3	5,71	G2	-
Z4	1,98	G3	-
Z5	1,21	G4	0,96
Z6	1,98	G5	1,30
Z7	1,11	G6	0,87
M1	1,04	G7	1,24
M2	0,74	G8	-
M3	1,35	K1	6,98
M4	1,18	K2	6,02

Schopnost adsorbentů vázat na sebe měďnaté kationty z vodných roztoků sleduje stejné trendy jako v případě zinku. I měďnaté kationty se v alkalickém prostředí snadno sráží, takže surové alkalicky aktivované materiály vykazují nejvyšší adsorpční schopnost, která je dána srážením Cu(OH)₂. Loužení materiálu v kyselině odstraňuje alkálie na povrchu materiálů a tudíž potlačuje srážení hydroxidů. V takových adsorbentech probíhá adsorpce iontovou výměnou. V případě loužení zeolitických pěn kyselinou o nižší koncentraci zůstává zachován Si/Al poměr původní suroviny (přírodního klinoptilolitu) a adsorpční schopnosti adsorbentů jsou srovnatelné s původním zeolitem, loužení kyselinou o vyšší koncentraci dochází k dealuminaci a tudíž poklesu iontové výměnné kapacity, což se projeví také poklesem množství měďnatých kationtů, které lze adsorbentem z roztoku odstranit. Obdobné chování bylo zaznamenáno i v případě geopolymerních materiálů připravených z metakaolinu. Vzhledem k velmi podobným atomovým hmotnostem zinku (65.38) a mědi (63.54) jsou pro daný adsorbent hodnoty adsorbovaných

množství zinku a mědi vyjádřené v mg/g velmi podobné. Lze z toho usuzovat na skutečnost, že adsorpce (iontová výměna) probíhá u obou kovů na stejných centrech.

ZÁVĚR

V průběhu bakalářské práce byla experimentálně studována adsorpce iontů Zn^{2+} a Cu^{2+} z jejich roztoků o různých koncentracích na různě modifikované alkalicky aktivované materiály připravené z metakaolinu nebo přírodního zeolitu klinoptilolitu. Byla provedena analýza zbytkové koncentrace Zn^{2+} a Cu^{2+} po ustavení adsorpční rovnováhy pomocí ICP-MS (u Zn^{2+}) a UV/VIS spektrometrie (u Cu^{2+}). Hodnoty zachyceného množství iontů q_e (mg/g) v závislosti na rovnovážné koncentraci iontů v roztoku c (mg/l) byly proložitelné Langmuirovou adsorpční izotermou.

Z naměřených výsledků vyplývá následující:

1. Záchyt kationtů zinku a mědi adsorbenty probíhá stejným mechanismem a na stejných adsorpčních centrech, což lze dokladovat podobností až shodou průběhu adsorpčních izotermem získaných pro oba typy kationtů.
2. Výrazný nárůst adsorpční kapacity surových alkalicky aktivovaných materiálů je způsoben srážením kationtů na povrchu adsorbentu vlivem přítomnosti malých zbytkových množství alkálií z alkalické aktivace.
3. Loužení zeolitických pěn méně koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou (D1 úprava) vede k odstranění zmiňovaných zbytků alkálií ale zachovává hliník v mřížce, takže nedochází ke změně Si/Al poměru a adsorpce probíhá především iontově výměnným mechanismem. Adsorpční kapacita takto upravených materiálů je blízká původnímu klinoptilolitu.
4. Použití kyseliny o vyšší koncentraci vede k dealuminaci zeolitické fáze, ke zvýšení Si/Al poměru a tudíž ke snížení iontově výměnné kapacity (zhruba třikrát). Tomu odpovídá i snížená adsorpční kapacita takto upravených materiálů.
5. Z porovnání obsahu hliníku v zeolitických adsorbentech a maximálního množství kationtů, které je možné adsorbovat, je zřejmé, že jen část kationtových center může být vyměněna za kationty zinku a nebo mědi. To může být způsobeno (i) částečnou nepřístupností zeolitických mikropórů, o čemž svědčí také nižší objem mikropórů určený z adsorpčních isoterem dusíku, nebo (ii) velmi pomalou difuzí kationtů do mikropórů (doba ustalování rovnováhy byla 24 h).
6. V případě geopolymerních adsorbentů připravených z metakaolinu je adsorpční schopnost loužených materiálů srovnatelná se zeolitickými pěnami a to i přesto, že obsah

hliníku je v geopolymerních materiálech vyšší než v případě zeolitových pěn (Si/Al 11 vs. 15) a vykazují také výrazně vyšší specifické plochy (580 vs. 200 m²/g) a širší póry než adsorbenty připravené z klinoptilolitu. To je zřejmě dáno tím, že zeolitické adsorbenty jsou krystalické a hliník je především k tetraedrální koordinaci, zatímco v případě geopolymerních adsorbentů připravených z metakaolinu jsou materiály amorfni a nelze vyloučit přítomnost nezanedbatelného množství oktaedrálne koordinovaného hliníku, který tím ztrácí schopnost poskytovat iontově výměnná centra.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] *Applied Clay Science* [online]. 2017, [cit. 2019-04-07]. ISSN 01691317.
- [2] SALEH, Hosam El-Din M. a Refaat F. AGLAN, ed. *Heavy Metals* [online]. InTech, 2018 [cit. 2019-05-27]. ISBN 978-1-78923-360-5.
- [3] PLUM, Laura M., Lothar RINK a Hajo HAASE. The Essential Toxin: Impact of Zinc on Human Health. *International Journal of Environmental Research and Public Health* [online]. 2010, 7(4), 1342-1365 [cit. 2019-05-25]. DOI: 10.3390/ijerph7041342. ISSN 1660-4601. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1660-4601/7/4/1342>
- [4] *Copper in drinking water*. Washington, D.C.: National Academy Press, 2000. ISBN 0-309-06939-4.
- [5] *Journal of Cleaner Production* [online]. 2019, [cit. 2019-04-07]. ISSN 09596526.
- [6] TISLER, Zdenek, Jan HORACEK, Jan SAFAR et al. Clinoptilolite foams prepared by alkali activation of natural zeolite and their post-synthesis modifications. *Microporous and Mesoporous Materials* [online]. 2019, 282(282), 169-178 [cit. 2019-05-27]. DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.03.029. ISSN 13871811. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181119301659>
- [7] MARKLOVÁ, Kristýna. *Texturní a acidobazické vlastnosti geopolymerních materiálů*. Univerzita Pardubice Fakulta chemicko-technologická Studentská 573 532 10 Pardubice 2, Česká republika, 2019. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická.
- [8] BULÁNEK, Roman, Zdeněk TIŠLER, Jan HORÁČEK et al. Clinoptilolite foams prepared by alkali activation of natural zeolite and their post-synthesis modifications. *Microporous and Mesoporous materials*. 2019, , 169-178. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.03.029>.