

## IMOBILIZACE OLOVNATÝCH IONTŮ NA PŘÍRODNÍM UHLÍ – PŘÍSPĚVEK K OSVĚTLENÍ MECHANISMU SORPCE

BOLESLAV TARABA, PETRA VESELÁ  
a ROMAN MARŠÁLEK

*Katedra chemie, Přírodovědecká fakulta, Ostravská univerzita v Ostravě, 30. dubna 22, 701 03 Ostrava  
boleslav.taraba@osu.cz*

Došlo 11.8.11, přijato 27.10.11.

**Rukopis byl zařazen k tisku v rámci placené služby urychleného publikování.**

Klíčová slova: mechanismus adsorpce,  $Pb^{2+}$  ionty, minerální součásti uhlí

### Úvod

Významnou separační technikou k odstraňování kovových iontů z odpadních i pitných vod je adsorpce. Svě nezastupitelné místo mezi sorbenty, které se k tomuto účelu používají, zauímají uhlíkaté látky<sup>1–4</sup>, přičemž rostoucí nároky na efektivitu úpravárenských procesů vyvolávají potřebu hledat levnější či účinnější sorpční materiály. Jednou z ekonomicky zajímavých cest nabízí sorpční využití některých typů přírodního uhlí, které již bylo k adsorpční immobilizaci těžkých kovů úspěšně ověřeno<sup>5–10</sup>.

Fundamentálním otázkám souvisejícím s adsorpčním chováním uhlíkatých látek vůči polutantům z vodného prostředí se vyčerpávajícím způsobem věnovali autoři Radovicová, Moreno-Castilla a Rivera-Utrilla, kteří v obsáhlé monografii<sup>1</sup> shrnuli poznatky do roku 2001. S odkazem na 777 původních prací dospěli k závěru (str. 376 cit.<sup>1</sup>), že pro porozumění adsorpci anorganických látek na uhlíkatém povrchu stačí znát distribuci příslušných forem (species) daného adsorbátu a amfoterní charakter povrchu příslušného adsorbentu ve vodném prostředí. Amfoterním charakterem povrchu se přitom rozumí schopnost uhlíkatého sorbentu nabíjet svůj povrch jak kladným, tak záporným nábojem – v závislosti na aktuální hodnotě pH vodného prostředí. Přitažlivé, resp. odpudivé elektrostatické interakce mezi adsorbátem a povrchem sorbentu jsou tak pokládány za rozhodující mechanistický faktor procesu adsorpční immobilizace kationtů (resp. aniontů) ve vodném prostředí. Kvantitativním ukazatelem amfoterního charakteru uhlíkatého sorbentu je hodnota pH, kdy má povrch sorbentu nulový náboj, tzv. point of zero charge<sup>1,2</sup>,  $pH_{PZC}$ , přičemž pod úrovní  $pH_{PZC}$  má povrch náboj kladný, nad hodnotou  $pH_{PZC}$  naopak záporný. Konkrétně v případě olovnatých kationtů (kdy v roztocích do hodnoty  $pH \approx 5$  zcela převažuje plně disociovaná, nehydrolyzovaná forma

$Pb^{2+}$ , cit.<sup>10</sup>) je tak zřejmé, že ve vodách s hodnotami pH pod úrovní  $pH_{PZC}$  bude kladně nabitý povrch sorbentu bránit vlastnímu procesu adsorpce. K měřitelné sorpci olova na uhlíkatých látkách ovšem prokazatelně dochází i pod úrovní  $pH_{PZC}$ . Podstata immobilizace je v tomto případě nejčastěji vysvětlována iontově výměnným resp. komplexačním mechanismem<sup>1,8,9,11–15</sup> mezi kovovým kationtem a funkčními (kyslíkatými) skupinami na povrchu sorbentu.

Předkládaný příspěvek se snaží prokázat, že mechanismus adsorpce olovnatých iontů na přírodních uhlích může být ovládán ještě jinými faktory, nežli uvádí Radovicová a spol.<sup>1</sup>. Konkrétně bude ukázáno, že immobilizační schopnost vůči olovnatým kationtům je zásadním způsobem ovlivněna složením anorganických příměsí (popelovin) přítomných v uhlí.

### Experimentální část

Vzorky a jejich charakterizace

Sledovány byly dva vzorky přírodního uhlí (označení A, H) a pro porovnání také vzorek uhlí aktivního (označení HS). Vzorek A představuje tzv. oxidačně alterované černé uhlí<sup>16</sup>, které bylo odebráno ze sloje 39 na Dole Karviná v OKR, vzorek hnědého uhlí (H) pochází ze Severočeské hnědouhelné pánve a vzorek aktivního uhlí (HS) byl vyroben v dřívějších Hrušovských chemických závodech chemickou aktivací dřevěného uhlí.

U vzorků byla provedena základní jakostní (elementární) analýza a byly stanoveny vybrané texturní parametry. Vnitřní povrch vzorků  $S_{BET}$  byl zjištěn z adsorpční izotermy dusíku při  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  vyhodnocené metodou BET pro vícevrstevnou adsorpci<sup>17,18</sup>. Objem mikropórů  $V_{mi}$  byl vyčíslen z adsorpční izotermy  $\text{CO}_2$  při  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  s využitím Dubininova-Radushkevichova modelu objemového zaplňování mikropórů<sup>19</sup>. Celková acidita povrchu vzorků byla stanovena titrací hydroxidem sodným podle Boehma<sup>20</sup> a udává zastoupení center kyselosti na uhlíkatém povrchu v jednotkách  $\text{mmol g}^{-1}$ . Údaj o pH bodu nulového náboje vzorku  $pH_{PZC}$  byl zjištěn postupem, při němž se ustálené hodnoty pH vodných suspenzí vzorku porovnávají s úrovněmi pH původních roztoků upravených na pH v rozmezí 2–11; hodnota  $pH_{PZC}$  pak odpovídá stavu, kdy se původní a ustálené hodnoty pH právě rovnají<sup>2,9,21</sup>, viz obr. 1. Výsledky základní jakostní analýzy a texturní parametry sledovaných vzorků shrnuje tab. I.

Před adsorpčními experimenty byly vzorky opakovaně vyluhovány deionizovanou vodou, poté 2 hodiny při  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$  sušeny a prosety na jednotnou zrnitostní frakci 0,06 až 0,25 mm.

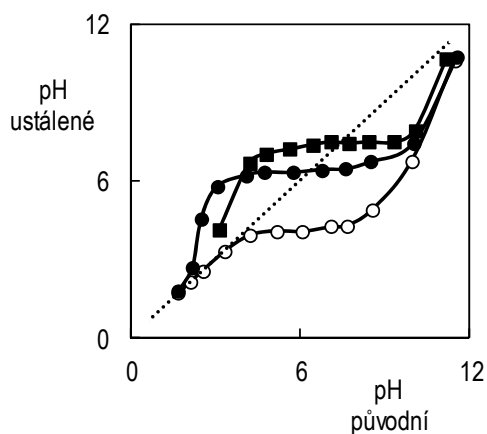
### Základní adsorpční měření

Adsorpční izotermy olovnatých iontů na studovaných vzorcích byly proměřeny s využitím vsádkového (batch) uspořádání. Do Erlenmayerovy baňky bylo naváženo 0,5 g

Tabulka I  
Analýza a vlastnosti uhelných vzorků

Vzorek <sup>a</sup>	A	H	HS
Obsah popela, hm. %, d	11,5	8	2,3
<i>Elementární složení</i>			
C, hm. %, daf	76,6	74,4	98
H, hm. %, daf	4,1	6,5	0,4
N, hm. %, daf	1,8	1,0	0,6
O <sub>dif</sub> , hm. %, daf	15,1	16,8	0,8
S <sub>celkový</sub> , hm. %, d	2,6	1,3	0,2
<i>Texturní parametry</i>			
Měrný povrch BET $S_{\text{BET}}$ , m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	1,5	49	1150
Objem mikropórů $V_{\text{mi}}$ , ml g <sup>-1</sup>	0,062	0,055	0,485
Celková acidita, NaOH, mmol g <sup>-1</sup>	2,8	3	0,25
pH bodu nulového náboje, pH <sub>PZC</sub>	6,3	3	7,4
<i>Složení popela, hm.%, d</i>			
CaO	22,7	4,0	–
SiO <sub>2</sub>	8,8	51,2	–
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,4	27,5	–
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,9	6,4	–
MnO	0,1	0,01	–
MgO	3,3	0,8	–
TiO <sub>2</sub>	0,1	3,2	–

<sup>a</sup> d – suchý stav vzorku, daf – suchý, bezpopelnatý stav vzorku



Obr. 1. Zjištění pH bodu nulového náboje pro sledované vzorky; ● vzorek A, ○ vzorek H, ■ vzorek HS

vzorku a přidáno 50 ml vodného roztoku  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  o známé výchozí koncentraci  $c_0$ . Baňky se suspenzemi byly termostatovány ve vodní lázni při teplotě  $30 \pm 0,1$  °C

a minimálně po dva dny příležitostně promíchávány. Interval dvou dnů byl zjištěn z měření kinetiky procesu adsorpce na daných vzorcích jako dostatečný čas pro dosažení rovnovážných podmínek. Poté byly suspenze filtrovány a koncentrace olovnatých iontů ve filtrátech byly stanoveny spektrometricky pomocí OES-ICP (Perkin Elmer Optima 3000SC) nebo AAS (Varian FS 240). Výchozí koncentrace  $\text{Pb}^{2+}$  iontů  $c_0$  se pohybovaly v rozmezí 0,5–15 mmol dm<sup>-3</sup>. Úroveň pH suspenzí v adsorpční rovnováze se pohybovaly okolo hodnoty 4 (vzorky A, H) resp. 6 (vzorek HS). Stanovení adsorpční izotermy  $\text{Pb}^{2+}$  bylo u každého vzorku 3× opakováno.

Proměření vlivu pH, jakožto zásadního faktoru ovlivňujícího rozsah adsorpce, bylo pro jednotlivé vzorky realizováno v rozmezí (rovnovážných) hodnot pH od cca 1 až po max. 6, aby ještě nedocházelo k precipitaci  $\text{Pb}^{2+}$  iontů. Tato sledování byla provedena při počátečních koncentracích olovnatých iontů 1 mmol dm<sup>-3</sup> (vz. H), 2,5 mmol dm<sup>-3</sup> (vz. HS) resp. 5 mmol dm<sup>-3</sup> (vz. A). Hodnoty pH vodného prostředí byly upravovány přidávkem  $\text{HNO}_3$ , případně NaOH.

## Výsledky a diskuse

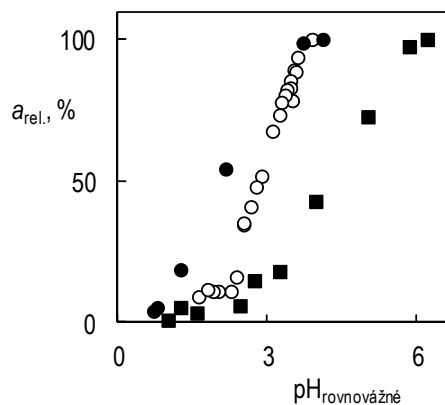
### Charakteristika sledovaných vzorků

Elementární a texturní ukazatelé v tab. I názorně dokládají zásadní odlišnost aktivního uhlí HS od přírodních uhlí A a H. Vzorek HS představuje hydroföbní uhlíkatý sorbent s vysoce rozvinutým mikroporézním systémem ale jen s minimální koncentrací kyselých center na svém povrchu. Povrch obou přírodních uhlí je naproti tomu evidentně hydrofilní, s vysokým (a vzájemně zcela srovnatelným) zastoupením center kyselosti ( $\approx 3 \text{ mmol g}^{-1}$ ), ale s nepoměrně menší rozlohou vnitřního povrchu  $S_{\text{BET}}$  oproti aktivnímu uhlí. Přírodní uhlí tak mají, na rozdíl od uhlí aktivního, předpoklady pro iontovýmennou a komplexační imobilizaci olovnatých iontů, kdy kyselé (kyslíkaté) funkční skupiny hrají rozhodující roli<sup>8,9,11–15</sup>. Výrazně nižší hodnota  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  zjištěná u uhlí H oproti ostatním vzorkům ( $\text{pH}_{\text{PZC}} = 3$  oproti 6,3 (vz. A) resp. 7,4 (vz. HS), viz obr. 1 a tab. I) pak pouze u tohoto vzorku uhlí umožňuje předpokládat přitažlivé elektrostatické interakce „adsorbát-adsorbent“ během procesu imobilizace olovnatých iontů probíhajícího ve vodném prostředí s úrovní pH okolo 4. Na základě jakostní a texturní charakterizace studovaných vzorků by se tak dalo očekávat, že nejvýraznější adsorpční potenciál vůči olovnatým iontům bude vykazovat hnědouhelný vzorek H.

### Výsledky adsorpčních měření

#### Vliv pH

Vliv pH na adsorpci olovnatých iontů je pro sledované vzorky souhrnně prezentován na obr. 2 jako funkce relativního naadsorbovaného množství  $\text{Pb}^{2+}$  na rovnovážném pH roztoku. Zjištěné závislosti mají typický esovitý charakter<sup>11,21–23</sup> s nárůstem adsorbovaného množství  $\text{Pb}^{2+}$  s rostoucím pH až do určité „saturační“ úrovně. V té souvislosti je zajímavé, že průběh křivky pro vzorek uhlí A se spíše podobá závislosti pro vzorek H (s dosažením „saturační“ úrovně při pH okolo 4), jakkoliv podle hodnoty  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  by se dala očekávat jeho podobnost spíše s průběhem pro aktivní uhlí HS, jehož „saturační“ úroveň je dosažena při pH nad 5,5. Pro interpretaci dále uváděných výsledků adsorpčních měření je ovšem důležité, že



Obr. 2. Vliv pH na naadsorbované množství  $\text{Pb}^{2+}$  iontů z roztoku; teplota 30 °C,  $a_{\text{rel.}}$  je relativní naadsorbované množství, ● vzorek A, ○ vzorek H, ■ vzorek HS

rovnovážné adsorpční izotermy všech vzorků byly proměřeny (až) v jejich „saturačních“ oblastech pH.

#### Rovnovážné adsorpční izotermy

Obr. 3 již názorně dokumentuje experimentálně zjištěné (rovnovážné) adsorpční izotermy olovnatých iontů na sledovaných vzorcích. Izotermy jsou charakteristické prudkým nárůstem adsorbovaného množství v oblasti nízkých koncentrací a tvarově je lze přiřadit k izotermám prvního typu dle Brunauera<sup>17,18</sup>. Pro kvantifikaci naměřených průběhů tak byl použit Langmuirův model, který se pro adsorpci z kapalné fáze používá velice často<sup>1,4,5,10,24–28</sup>.

Langmuirův model je dvouparametrický, předpokládá monovrstevné pokrytí povrchu adsorbentu a v lineárním tvaru jej lze vyjádřit rovnicí:

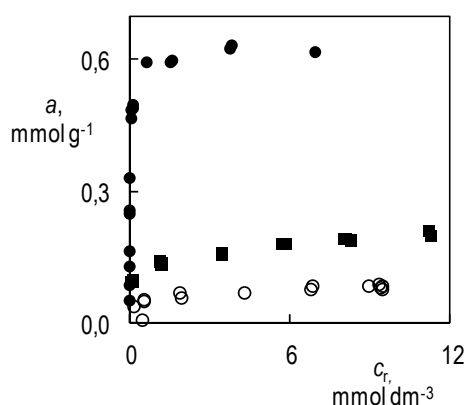
$$c_r/a = c_r/a_m + 1/a_m \cdot K_L$$

kde  $a$  je množství  $\text{Pb}^{2+}$  iontů ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) naadsorbovaných na uhlí v roztoku o rovnovážné koncentraci olovnatých

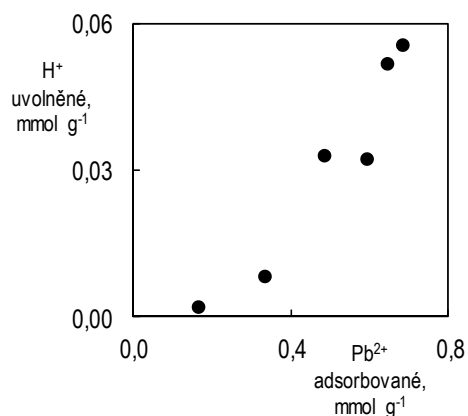
#### Tabulka II

Parametry Langmuirovy izotermy aplikované na adsorpční data; uváděné hodnoty jsou aritmetické průměry ze tří měření,  $a_m$  je maximální (monovrstevné) naadsorbované množství,  $\sigma$  je směrodatná odchylka,  $K_L$  je Langmuirůva konstanta,  $R^2$  je koeficient korelace

Typ izotermy	Parametr	A	H	HS
Langmuirůva	$a_m$ [ $\text{mmol g}^{-1}$ ]	0,66 ( $\sigma = 0,06$ )	0,09 ( $\sigma = 0,01$ )	0,21 ( $\sigma = 0,01$ )
	$K_L$ [ $\text{dm}^3 \text{mmol}^{-1}$ ]	31	1,74	1,71
	$R^2$	0,99	0,95	0,99



Obr. 3. Rovnovážné adsorpční izotermny  $\text{Pb}^{2+}$  iontů na sledovaných vzorcích; teplota 30 °C,  $a$  je naadsorbované množství,  $c_r$  je rovnovážná koncentrace  $\text{Pb}^{2+}$  iontů v roztoku, ● vzorek A, ○ vzorek H, ■ vzorek HS



Obr. 4. Poměr mezi uvolněnými  $\text{H}^+$  ionty a ionty  $\text{Pb}^{2+}$  adsorbovanými na uhlí A; teplota 30 °C

iontů  $c_r$  (mmol dm<sup>-3</sup>). Parametr  $a_m$  představuje adsorpční kapacitu při monovrstevném (maximálním) pokrytí povrchu (mmol g<sup>-1</sup>) a  $K_L$  (dm<sup>-3</sup> mmol<sup>-1</sup>) je Langmuirova konstanta, jejíž hodnota je považována za energetické měřítko interakcí adsorbátu s adsorbentem<sup>21,28</sup> a často se ztotožňuje s (kinetickou) rovnovážnou konstantou adsorpčního procesu<sup>5,6,22,23</sup>.

Základní parametry zjištěné regrese experimentálních dat linearizovanou Langmuirovou izotermou shrnuje tab. II, přičemž vysoké hodnoty koeficientu korelace  $R^2$  signalizují poměrně těsnou shodu mezi experimentálními daty a použitým modelem.

Výsledky uvedené v tab. II jsou překvapivé a *de facto* v protikladu s naším očekáváním o nejvýraznější adsorpční schopnosti vzorku H. Adsorpční kapacita  $a_m$  vzorku H vůči olovnatým iontům je totiž z trojice sledovaných vzorků prokazatelně nejmenší, když evidentně nejvýraznější adsorpční kapacitu vykázalo uhlí A. Zjištěná adsorpční kapacita vzorku HS pak činí asi 0,2 mmol g<sup>-1</sup> a je plně srovnatelná s publikovanými údaji pro aktivní uhlí, které se pohybují v obvyklém rozmezí od 0,1 mmol g<sup>-1</sup> (cit.<sup>27</sup>) do 0,3 mmol g<sup>-1</sup> (cit.<sup>28</sup>).

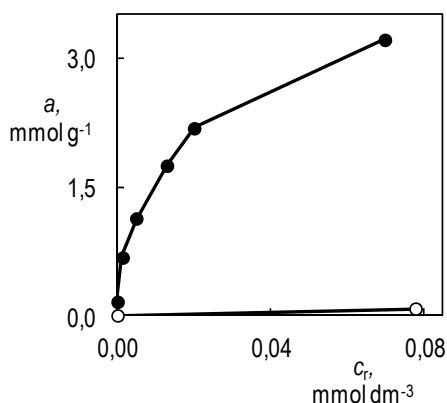
Jak ale vysvětlit bezmála řádový rozdíl v adsorpčních kapacitách vzorků přírodních uhlí A, H, jejichž texturní i základní analytické parametry jsou zcela srovnatelné?

Na možnou příčinu tohoto nesouladu poukázala šetření, která jsme provedli s cílem upřesnit význam iontové výměny pro imobilizaci olovnatých iontů na těchto uhlích. Změřené hodnoty pH roztoků před a po adsorpci  $\text{Pb}^{2+}$  totiž principiálně umožnily odhadnout poměr mezi množstvím nasorbovaných iontů  $\text{Pb}^{2+}$  a ionty  $\text{H}^+$  uvolněnými z uhlí do roztoku<sup>11,13,29</sup>. Při úplné iontové výměně by měl jeden iont  $\text{Pb}^{2+}$  uvolnit do roztoku dva ionty  $\text{H}^+$  a tedy molární poměr  $\text{H}^+/\text{Pb}^{2+}$  by měl být (teoreticky) roven 2. Tato „teoretická“ hodnota 2 byla již skutečně prokázána i experimentálně, například při studiu mechanismu adsorpce  $\text{Cd}^{2+}$  na málo

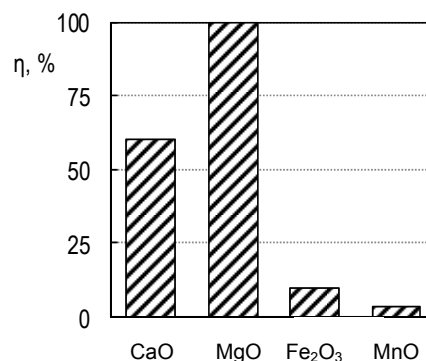
prouhelněném australském uhlí<sup>13</sup> či na vzorku oxidovaného aktivního uhlí<sup>11</sup>. Zjištěný poměr mezi naadsorbovaným množstvím  $\text{Pb}^{2+}$  iontů a uvolněnými  $\text{H}^+$  ionty pro vzorek A je demonstrován na obr. 4, z něhož je patrné, že sorpční olovnatých iontů se z uhlí A uvolňuje do roztoku jen zločkové množství  $\text{H}^+$  iontů, konkrétněji – poměr  $\text{H}^+/\text{Pb}^{2+} \approx 0,1$ . Naproti tomu pro vzorek H byl obdobným způsobem zjištěn poměr  $\text{H}^+/\text{Pb}^{2+}$  zhruba 1. Výsledky takto vypovídají, že iontová výměna se na imobilizaci olovnatých iontů na vzorku H účastní asi z 50 %, zatímco u vzorku A je zcela minoritní ( $\approx 5\%$ ). Pro vzorek H se dá jako „doplňkový“ (a procentuálně rovnocenný) imobilizační mechanismus považovat komplexační interakce mezi olovnatými ionty a funkčními (kyslíkatými) skupinami uhelného skeletu, jež bývají spolu s iontovýměnou často uváděny<sup>11–14,27</sup> i modelovány<sup>15</sup>. V komplexačních interakcích lze ale sotva spatřovat mechanismus, který by se z více než 90 procent podílel na imobilizaci olovnatých iontů na uhlí A.

#### Vliv minerálních součástí uhlí

Snaha osvětlit příčinu diametrálně odlišné adsorpční schopnosti uhlí A a H nás tak přivedla k prověření vlivu anorganických složek přírodního uhlí na imobilizační proces  $\text{Pb}^{2+}$  iontů. Po kvantitativní stránce totiž obě uhlí vykazují poměrně značné zastoupení popela pohybující se okolo 10 hm.% (viz tab. I) a v literatuře již jsou popsány zkoušky sorpčního využití uhelných popilků pro ionty těžkých kovů z vodných roztoků<sup>30</sup>. Zásadní informace o odlišném adsorpčním chování anorganických složek vzorků A a H byla získána z adsorpčních izoterm  $\text{Pb}^{2+}$  iontů naměřených na popílčích připravených z obou uhlí spálením v muflové peci při teplotě 900 °C, viz obr. 5. Zatímco popel z uhlí H byl schopen sorbovat jen zcela nepatrné množství iontů  $\text{Pb}^{2+}$  ( $\approx 0,08$  mmol g<sup>-1</sup> při  $c_r = 0,07$  mmol dm<sup>-3</sup>), na 1 g popela ze vzorku A se za stejných podmínek nasorbovalo přes 3 mmoly iontů  $\text{Pb}^{2+}$ , viz obr. 5.



Obr. 5. Rovnovážné adsorpční izotermy  $\text{Pb}^{2+}$  iontů na vzorcích popela; teplota 30 °C,  $a$  je naadsorbované množství,  $c_r$  je rovnovážná koncentrace  $\text{Pb}^{2+}$  iontů v roztoku, ● popel z uhlí A, ○ popel z uhlí H



Obr. 6. Porovnání imobilizační schopnosti oxidů kovů vůči  $\text{Pb}^{2+}$  iontům; teplota 30 °C, výchozí koncentrace  $\text{Pb}^{2+}$  iontů – 5 mmol dm<sup>-3</sup>,  $\eta$  je účinnost imobilizace

Navzdory okolnosti, že složení popela nemusí být shodné s mineralogickou skladbou popelovin původního uhlí, více než řádový rozdíl v adsorpční schopnosti popelů z uhlí A a H pokládáme za nejpravděpodobnější důvod zvýšené imobilizační schopnosti vzorku A.

Výsledky chemických analýz popela (viz tab. I) pak byly využity při sorpčních experimentech s cílem následného upřesnění, které hlavní složky popela ze vzorku A mohou být odpovědné za jeho výrazně vyšší adsorpční schopnost vůči iontům  $\text{Pb}^{2+}$ . Pro tato sledování byly vytipovány oxidy prvků, které jsou ve vzorku A prokazatelně více zastoupeny nežli ve vzorku H; konkrétně byly vybrány MgO, MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a CaO (srov. tab. I). Adsorpční testy byly provedeny s 0,5 g příslušného oxidu v 50 ml vodného roztoku  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  o výchozí koncentraci  $c_0 = 5 \text{ mmol dm}^{-3}$ , výsledky shrnuje obr. 6.

Obr. 6 přesvědčivě vypovídá o mimořádně vysoké imobilizační účinnosti oxidu hořečnatého, který byl schoopen (za podmínek testu) jako jediný „zachytit“ prakticky veškerý obsah olovnatých iontů z roztoku. V té souvislosti je potřeba uvést, že právě oxid (resp. hydroxid) hořečnatý byl již prokázán jako účinný sorbent pro odstraňování iontů těžkých kovů z vodných roztoků<sup>4,31</sup>. Druhou významnou anorganickou složkou pro imobilizaci  $\text{Pb}^{2+}$  iontů je evidentně oxid vápenatý vykazující 60% imobilizační účinnost. Účinnost ostatních sledovaných složek je nepoměrně menší a nedosahuje ani 10% úrovně, viz obr. 6. Provedená šetření tak umožňují upřesnit, že zvýšená imobilizační schopnost vzorku A vůči  $\text{Pb}^{2+}$  iontům pravděpodobně souvisí se zvýšeným obsahem hořčíku a vápníku v popelovinách daného uhlí.

Posledním aspektem, ke kterému se v rámci této práce chceme ještě vyjádřit, je vlastní podstata procesu imobilizace  $\text{Pb}^{2+}$  iontů na těchto anorganických složkách. Zcela záměrně zde upřednostňujeme obecnější pojem

„imobilizace“, jakkoliv se třeba právě i pro interakci těžkých kovů s hydroxidem hořečnatým používá výhradně označení adsorpce<sup>31</sup>. Zdejší šetření totiž prokázala, že oxidy kovů se během procesu imobilizace nemusejí chovat jako inertní, pevné matrice (což bychom u „pravých“ adsorbentů očekávali<sup>17</sup>), ale „záchyt“ olovnatých iontů je spjat s „jakýmsi vytěsněním“ kationtu kovu z daného oxidu do roztoku. Pro oxid hořečnatý tak bylo zjištěno, že poměr mezi „vytěsněnými“ ionty hořečnatými a imobilizovanými  $\text{Pb}^{2+}$  ionty činí asi 80 %, pro MnO cca 30 % a pro CaO dokonce více než 100 %. Jako skutečný (inertní) adsorbent se tak chová pouze oxid železitý, u něhož při adsorpci  $\text{Pb}^{2+}$  nebylo prokázáno uvolňování železitých iontů do vodného prostředí. Poznatek o „rozpuštění“ adsorbentu během imobilizačního procesu byl již popsán při působení měďnatých iontů na oxid hlinitý<sup>32</sup> a naznačuje, že při imobilizaci může docházet k „jakési“ substituci  $\text{Pb}^{2+}$  iontu za kation daného oxidu. Plné porozumění mechanismu této možné substituce bude ovšem vyžadovat ještě detailnější šetření.

## Závěr

Adsorpční měření ukázala, že sorpční kapacita přírodních uhlí vůči olovnatým iontům může být zásadním způsobem ovlivněna složením minerálních příměsí (popelovin). Z anorganických prvků, které významně zvyšují imobilizační potenciál uhlí, byl prokázán hořčík a vápník.

*Tato práce vznikla s podporou projektu IAA 301870801 a projektu Institut environmentálních technologií, reg. č. CZ.1.05/2.1.00/03.0100.*

## LITERATURA

1. Radovic L. R., Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J.: *Chem. Phys. Carbon* 27, 227 (2000).
2. Le Cloirec P., Faur-Brasquet C., v knize: *Adsorption by Carbons* (Bottani E. J., Tascon J. M. D., ed.), kap. 24. Elsevier, Amsterdam 2008.
3. Guo M., Qiu G., Song W.: *Waste Manage.* 30, 308 (2010).
4. Machida M., Yamazaki R., Aikawa M., Tatsumoto H.: *Sep. Purif. Technol.* 46, 88 (2005).
5. Mohan D., Chander S.: *J. Colloid Interface Sci.* 299, 76 (2006).
6. Kuhr J. H., Robertson J. D., Lafferty C. J., Wong A. S., Stalnaker N. D.: *Energy Fuels* 11, 323 (1997).
7. Zeledon-Toruno Z., Lao-Luque C., Sole-Sardans M.: *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80, 649 (2005).
8. Janoš P., Sypecká J., Mlčkovská P., Kuráň P., Pilařová V.: *Sep. Purif. Technol.* 53, 322 (2007).
9. Havelcová M., Mizera J., Sýkorová I., Pekař M.: *J. Hazard. Mater.* 161, 559 (2009).
10. Taraba B., Maršálek R.: *Energy Sources, Part A* 29, 885 (2007).
11. El-Shafey E., Cox M., Pichugin A. A., Appleton Q.: *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 429 (2002).
12. Sekar M., Sakthi V., Rengaraj S.: *J. Colloid Interface Sci.* 279, 307 (2004).
13. Burns C. A., Boily J. F., Crawford R. J., Harding I. H.: *J. Colloid Interface Sci.* 278, 291 (2004).
14. Murakami K., Yamada T., Fuda K., Matsunaga T.: *Fuel* 80, 599 (2001).
15. Klučáková M., Pelikán P., Lapčík L., Lapčíková B., Kučerík J., Kaláb M.: *J. Polym. Mater.* 17, 337 (2000).
16. Klika Z., Kraussová J.: *Int. J. Coal Geol.* 22, 217 (1993).
17. Gregg S. J., Sing K. S. W.: *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, London 1982.
18. Ponec V., Knorr Z., Černý S.: *Adsorpce na tuhých látkách*. SNTL, Praha 1968.
19. Medek J.: *Fuel* 56, 131 (1977).
20. Boehm H. P.: *Carbon* 32, 759 (1994).
21. Baniamerian M. J., Moradi S. E., Noori A., Salahi H.: *Appl. Surf. Sci.* 256, 1347 (2009).
22. Kuo C. Y.: *Desalination* 249, 781 (2009).
23. Shibi I. G., Anirudhan T. S.: *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81, 433 (2006).
24. Oubagaranadin J. U. K., Murthy Z. V. P.: *Eur. J. Wood Prod.* 67, 197 (2009).
25. Li Y. H., Di Z. C., Ding J., Wu D., Luan Z., Zhu Y.: *Water Res.* 39, 605 (2005).
26. Erentürk S., Malkoç E.: *Appl. Surf. Sci.* 253, 4727 (2007).
27. Song X. L., Liu H. Y., Cheng L., Qu Y.: *Desalination* 255, 78 (2010).
28. Boudrahem F., Aissani-Benissad F., Aït-Amar H.: *J. Environ. Manage.* 90, 3031 (2009).
29. Klučáková M., Pekar M.: *Colloids Surf., A* 286, 126 (2006).
30. Héquet V., Ricou P., Lecuyer I., Le Cloirec P.: *Fuel* 80, 851 (2001).
31. Strnadová N., Matějková D.: *Chem. Listy* 100, 803 (2006).
32. Miyazaki A., Balint I., v knize: *Waste Water – Treatment and Reutilization* (Einschlag F. S. G., ed.), kap. 13. InTech, Rijeka 2011.

**B. Taraba, P. Veselá, and R. Maršálek** (*Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Ostrava, Ostrava*): **Immobilization of Lead(II) Ions on Coals – Contribution to Immobilization Mechanism**

Immobilization of lead(II) ions from aqueous solutions on two natural coals and a sample of activated carbon (HS) was investigated. Batch adsorption experiments were performed (at 30 °C) to distinguish between immobilization mechanisms of natural coals and activated carbon. Experiments showed that composition of mineral matter can be essential for affecting the adsorption potential of natural coals to lead(II) ions. Magnesium and calcium were recognised as inorganic elements with evidently promoting role in lead(II) immobilization process.