

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta
Katedra experimentální fyziky

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Odpadní kaly z čistíren důlních vod Oslavany a Zlaté Hory
jako prekurzor pro přípravu nanokompozitu na bázi
nulamocného železa a uhličitánů

Ivo Medřík

Vedoucí diplomové práce: Mgr. Jan Filip, Ph.D.

Olomouc 2015

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora: Bc. Ivo Medřík
Název práce: Odpadní kaly z čistíren důlních vod Oslavany a Zlaté Hory jako prekurzor pro přípravu nanokompozitu na bázi nulamocného železa a uhličitánů
Typ práce: Diplomová (magisterská) práce
Pracoviště: Katedra experimentální fyziky
Vedoucí práce: Mgr. Jan Filip, Ph.D.
Rok obhajoby práce: 2015
Počet stran: 66
Počet příloh: 1
Jazyk: Český

Abstrakt: Diplomová práce pojednává o přípravě a charakterizaci kompozitního nanomateriálu, u kterého jsou vysoce reaktivní nanočástice železa kotveny ve vápenaté matici. Prekurzorem pro výrobu tohoto kompozitu je železito-vápenatý neutralizační kal z čistíren důlních vod. Tento materiál byl zvolen pro přípravu kompozitu kvůli dobré cenové i množství dostupnosti. Prekurzor byl detailně charakterizován a jeho zpracování bylo v rámci této práce optimalizováno. Vysokoteplotní transformace prekurzoru byla prováděna v laboratorní fluidní peci v redukční vodíkové atmosféře. Optimalizace přípravy probíhala především ve volbě reakční teploty a času. Připravené materiály byly charakterizovány z pohledu morfologie a struktury skenovací elektronovou mikroskopií, prvkové analýzy fluorescenční spektrometrií a fázového složení rentgenovou difrakcí. Amorfni i krystalické formy prvku železa byly určeny Mössbauerovou spektroskopií.

Klíčová slova: Nanočástice nulamocného železa, kompozitní materiál, železo-vápenatý kompozit, redukce v pevné fázi, Mössbauerova spektroskopie, rentgenová difrakce

Bibliographical identification

Author's name: Bc. Ivo Medřík
Title: Waste sludge from water treatment plants Oslavany and Zlaté Hory as a precursor for preparation of nanocomposite based on zero-valent iron and carbonate.
Type of thesis: Diploma (master) thesis
Department: Department of Experimental Physics
Supervisor: Mgr. Jan Filip, Ph.D.
Year of presentation: 2015
Number of pages: 66
Number of appendices: 1
Language: Czech

Abstract: The diploma thesis deals with the preparation and characterization of composite nanomaterial formed by zero-valent iron nanoparticles in calcium based matrix. The precursor of the nanocomposite is iron-calcium sludge from mine water treatment plants. This precursor was chosen due to good price and tonnage availability. Firstly, the precursors were characterized in terms of morphology and composition. Secondly, their processing (reduction) were optimized. High-temperature transformation of precursor was performed in laboratory fluid furnace in hydrogen atmosphere. The optimization of the process mainly takes place in the selection of the reaction temperature and time. Finally, the prepared materials were characterized from the viewpoint of morphology and structure by scanning electron microscopy, the elemental analyses were performed by fluorescence spectrometry, the phase composition was determined by X-ray powder diffraction, and the amorphous and crystalline forms of iron were characterized by Mössbauer spectroscopy.

Keywords: Nanoparticles of zero-valent iron, composites, iron-calcium composites, solid-state reduction, Mössbauer spectroscopy, X-ray powder diffraction

Seznam symbolů a použitých zkratk

nZVI	Nanočástice nulamocného železa
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
XRD	Rentgenová prášková difrakce
DDT	Dichlordifenyltrichlorethan
TNT	Trinitrotoluen
ČDV	Čistírna důlních vod
RPL	Redukční pec laboratorní
RCPTM	Regionální centrum pokročilých technologií a materiálů
RTG	Rentgenové záření
XRF	Rentgenová fluorescenční spektroskopie
EDX	Energiově-disperzní RTG spektrometr
ORP	Oxidačně-redukční potenciál

Prohlašuji, že jsem předloženou diplomovou práci vypracoval samostatně pod vedením
Mgr. Jana Filipa, Ph.D., a že jsem použil výhradně zdrojů, které cituji a uvádím v seznamu
použitých zdrojů.

V Olomouci dne

.....

podpis

Poděkování

Velmi děkuji vedoucímu práce Mgr. Janu Filipovi, Ph.D., za jeho odborné vedení a konzultování práce, za pomoc, cenné rady a připomínky. Dále bych rád poděkoval Mgr. Josefu Kašíkovi za provedená měření RTG práškové difrakce a následné zpracování difrakčních záznamů, Mgr. Petru Novákovi za zpracování Mössbauerových spekter, týmu operátorů mikroskopických technik a jmenovitě Mgr. Kláře Čépe, Ph.D., a Ing. Petře Bazgerové za zpracované snímky ze SEM. Dále bych chtěl poděkovat Mgr. Michalu Kolářovi, Ph.D., za měření a pomoc při interpretaci dat z XRF. Děkuji také Mgr. Milanu Vůjtkovi, Ph.D., za cenné připomínky a korekci textu. V neposlední řadě bych rád poděkoval Prof. Radku Zbořilovi, Ph.D., za umožnění využití přístrojového vybavení a celému kolektivu pracovníků RCPTM.

Rád bych také poděkoval mé přítelkyni a rodině za obětavou podporu a pomoc.

Obsah

1 Úvod a cíle diplomové práce	9
2 Teoretická část	11
2.1 nZVI versus ostatní metody v oblasti čištění odpadních vod	11
2.2 Nanočástice nulamocného železa (nZVI)	11
2.3 Příprava nZVI	12
2.4 Vlastnosti a využití nZVI	12
2.5 Stabilizace a ukotvení nZVI na matrice a kompozitní materiály obsahující nZVI ..	14
2.6 Vstupní materiály (prekurzory)	16
2.6.1 Technologie čištění důlních vod použitá na ČDV v Oslavanech	16
2.6.2 Technologie čištění důlních vod použitá na ČDV ve Zlatých Horách	17
3 Principy a specifikace přístrojů a metod použitých pro charakterizaci nanomateriálů ..	20
3.1 Redukce materiálu v laboratorní fluidní peci	20
3.2 ⁵⁷ Fe Mössbauerova spektroskopie	21
3.2.1 Použité zařízení a příprava vzorků	22
3.3 Rentgenová prášková difrakce (XRD)	23
3.3.1 Použité zařízení a příprava vzorků	24
3.4 Rentgenová fluorescenční spektroskopie (XRF)	25
3.4.1 Použité zařízení a příprava vzorků	25
3.5 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)	26
3.5.1 Použité zařízení a příprava vzorků	26
3.6 Stanovení pH a oxidačně-redukčního potenciálu	27
4 Výsledky a diskuse	28
4.1 Charakterizace materiálu z ČDV v Oslavanech	28
4.2 Charakterizace materiálu z ČDV ve Zlatých Horách	32
4.3 Nanokompozity připravené z kalů ČDV v Oslavanech	36

4.3.1 Podrobná charakterizace vybraných vzorků OS_2 a OS_5	41
4.4 Nanokompozity připravené z kalů ČDV ve Zlatých Horách.....	46
4.5 Zhodnocení vlastností připravených kompozitních materiálů pro environmentální aplikace.....	50
5 Závěr	51
6 Reference.....	53
Příloha – záznamy XRD a Mössbauerovská spektra	57

1 Úvod a cíle diplomové práce

V posledních desetiletích řada vědců po celém světě připravuje, charakterizuje, studuje a optimalizuje celou škálu různých nanomateriálů, a to především díky jejich unikátním vlastnostem. V této široké paletě materiálů hrají právě nanomateriály na bázi železa důležitou roli. I když je současná nabídka železo obsahujících materiálů poměrně různorodá, nelze ji považovat za zcela vyčerpanou, a to ani v tak úzké oblasti, jako jsou nanočástice nulamocného železa (nZVI) a jejich nanokompozity. Cílem této práce by měla být příprava materiálu, který by byl vhodný pro využití v environmentálních aplikacích, přitom byl snadno a levně připravitelný i ve větším měřítku a vyznačoval se odlišnými vlastnostmi než dosud připravované nanočástice nulamocného železa. Z těchto požadavků je vidět, že se nemůže jednat pouze o „prosté“ nanočástice nulamocného železa, ale o hybridní materiál kombinující unikátní vlastnosti těchto nanočástic s dalšími vlastnostmi jiné látky, popřípadě látek. Bude se tedy jednat o dvousložkový nanokompozitní materiál. V našem případě bude nanokompozit tvořen vápenatou maticí, ve které budou zabudovány nanočástice nulamocného železa. Pro úspěšnou aplikaci tohoto materiálu by měly být splněny následující předpoklady: (a) vápenatá matrice nesmí příliš omezovat reduktivní vlastnosti nanočástic nulamocného železa, (b) matrice by měla působit jako stabilizátor nanočástic nulamocného železa a (c) musí být zachována snadná a levná příprava. Právě poslední předpoklad, levná příprava většího množství aktivního nanokompozitu, vedl k myšlence využití odpadních kalů z čistíren důlních vod v Oslavanech a Zlatých Horách. Tento kal má zajímavé složení - obsahuje především vápenaté látky a hydroxidy železa, navíc je dostupný v řádu tun a je tedy více než vhodný materiál pro přípravu zamýšleného nanokompozitu. Navíc se jedná o odpadní materiál, který musí být skládkován nebo jinak likvidován, a je tedy jako vstupní materiál levný.

V rámci této práce byly optimalizovány podmínky přípravy (vysokotermální redukce v pevné fázi) nanokompozitu. Připravené materiály byly charakterizovány z hlediska struktury a morfologie a to skenovací elektronovou mikroskopií (SEM), prvkového složení rentgenovou fluorescenční spektroskopií a fázového složení za využití Rentgenové práškové difrakce (XRD). Železo obsahující fáze pak byly charakterizovány Mössbauerovou spektroskopií, která je schopna určit nejen jeho krystalické, ale i amorfni formy.

Předpokládané použití tohoto nanokompozitu je v oblasti čištění jak povrchových, tak především podzemních vod, kde se již s úspěchem používají nanočástice nulamocného železa i některé jejich nanokompozity. Vápenaté látky se dnes také využívají při úpravách vod, a to především pro úpravu pH, které může ovlivnit rozpustnost některých látek, čímž může napomoci adsorpci látek na povrch kompozitu, a tím zlepšit reaktivitu nZVI.

2 Teoretická část

2.1 nZVI versus ostatní metody v oblasti čištění odpadních vod

Čištění a dezinfekce odpadních vod z potravinářského, těžebního či chemického průmyslu je jedním z důležitých problémů současné doby. Dnes využívané metody pro úpravu odpadních vod mohou mít fyzikální nebo chemickou podstatu. Mezi fyzikální metody úpravy vod patří filtrace, ultrafiltrace, sorpce, působení ultrafialového záření či ultrazvuku, metody založené na reverzní osmóze, zahřívání nebo chlazení.¹ Většina zmíněných fyzikálních metod je pak v čistících procesech kombinována s metodami chemickými. Ty jsou založeny na aplikaci chemických látek majících oxidační, redukční nebo biocidní účinky. Nejčastěji využívanými látkami jsou ozón, sloučeniny chlóru, popř. jiných halogenů, manganistan draselný a peroxid vodíku.² Mnoho postupů čištění je také založeno na fyzikálně-chemických procesech, mezi které patří koagulace, flokulace, sedimentace a membránové filtrace. Ačkoliv kombinace fyzikálních a chemických metod vede často k dostatečnému odstranění kontaminantů, existuje řada negativních aspektů týkajících se především aplikace chemických látek. Nejvýznamnějším a nejvíce diskutovaným problémem je vznik vedlejších toxických produktů jako jsou trihalomethany, haloacetonitrily či haloctové kyseliny, které vznikají při použití sloučenin halogenů či samotného chlóru při dezinfekci vod, nebo vznik karcinogenních bromičnanových iontů z bromidových iontů působením ozónu.^{3,4} V poslední době se také stává problémem stále se zvyšující rezistence patogenních a nežádoucích mikroorganismů a virů vůči standardně používaným dezinfekčním metodám.⁵

Nově vznikajícím přístupem v řešení otázek čištění odpadních vod je využití nových materiálů velmi malých rozměrů a specifických vlastností. Nanotechnologie, tedy obor zabývající se právě přípravou, charakterizací a aplikacemi těchto materiálů, tak nachází široké uplatnění i v oblasti odstranění polutantů z vodných prostředí.⁶⁻⁸ Mezi nejvýznamnější nanomateriály nacházející uplatnění v oblasti čištění podzemních i povrchových odpadních vod patří ty, které obsahují nanočástice železa, tedy nanočástice mající významné adsorpční, redukční a biocidní účinky.^{9,10}

2.2 Nanočástice nulamocného železa (nZVI)

Částice, jejichž rozměr je v rozmezí 1 až 100 nm (tedy nanočástice), často vykazují zajímavé chemické nebo fyzikální vlastnosti, které jejich rozměrově větší ekvivalenty

nevykazují. Nanočástice nulamocného železa (nZVI) jsou díky svému malému rozměru a velkému povrchu vysoce reaktivní. Při jejich vystavení prostředí obsahujícímu kyslík dochází k oxidaci nulamocného železa na jeho dvoumocnou či trojmocnou formu, jmenovitě na hydroxidy nebo oxidy železa.¹¹ Pokud jsou v prostředí přítomny organické látky, dochází vlivem vysoké reaktivity nZVI k jejich degradaci na jednodušší uhlíkaté látky. Navíc nZVI jsou schopné redukce kovů, jako jsou olovo, nikl, měď, atd.^{9,12}

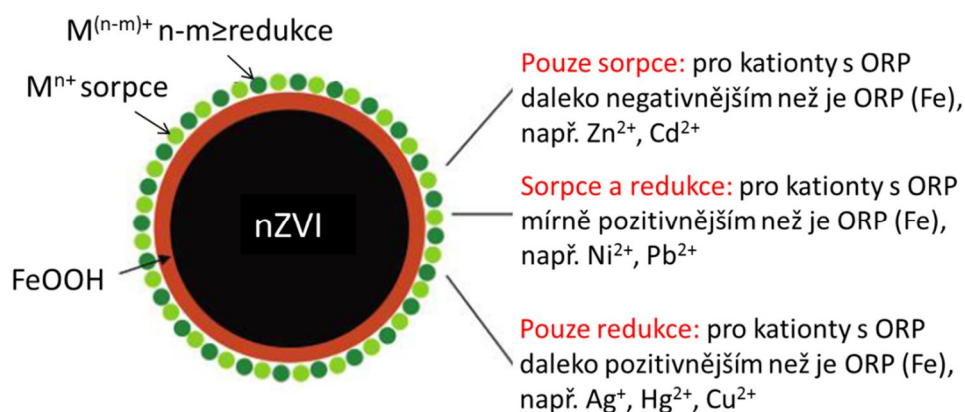
2.3 Příprava nZVI

Nanočástice nulamocného železa mohou být připraveny řadou metod. Pro přípravu nanočástic fyzikální cestou se využívá kondenzace v inertním plynu nebo rozmělnění prekursoru (větších částic železa) např. plastickou deformací, mletím či rozpadem za využití ultrazvuku. Chemické syntézy nabízejí možnost kontroly velikosti a tvaru vznikajících nanočástic vhodnou volbou reakčních podmínek. Mikroemulzní syntéza nZVI redukcí síranu železnatého borohydridem sodným umožňuje přípravu nanočástic s vysoce uniformní morfologií i úzkou velikostní distribucí. Nanočástice nulamocného železa byly úspěšně připraveny i metodou kondenzace par z prekursoru pentakarbonylu železa nebo pulsní elektrodpozicí. Mezi nejvyžívanější metody však patří redukce iontů železa v kapalně fázi (redukce borohydridem sodným) a redukce v pevně fázi vhodným redukčním plynem (H_2 , CO , CH_4).^{13,14} Oba redukční postupy přípravy mají své výhody a nevýhody. Použití borohydridu sodného pro redukci iontů železa představuje značné riziko v toxicitě a reaktivitě redukční látky. Redukcí v kapalně fázi je možné získat nanočástice různé velikosti a morfologie. Nezareagovaný borohydrid sodný a látky nezbytné pro syntézu jsou však často přítomny v produktu. Navíc během redukce je uvolňováno nekontrolovatelné množství nebezpečného vodíku. Redukce v pevně fázi, tzn. redukce vhodného nanočásticového prekursoru (např. nanočástic oxidů železa, hydroxidů železa, solí železa) redukčním plynem je třeba provádět ve speciálních pecích za vyšších teplot. Velikost a tvar produktu jsou závislé na velikosti a morfologii prekursoru. Tato metoda je navíc velmi vhodná pro přípravu větších množství nanočástic. Přes výhody i nevýhody jsou dnes oba výše uvedené postupy nejhojněji využívané pro přípravu nZVI pro environmentální aplikace.

2.4 Vlastnosti a využití nZVI

Nanočástice nulamocného železa se vyznačují především svou vysokou reaktivitou, která je dána velkým specifickým povrchem a velkým počtem reakčních míst. nZVI jsou

především schopné ve vodném prostředí adsorbovat na svůj povrch a redukovat řadu prvků. Li a kol.¹⁵ ukázal (obr. 1), že adsorpce nebo redukce určitého kovu pomocí nZVI závisí na rozdílu oxidačně–redukčních potenciálů (ORP). Pokud má kovový kationt (např. Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+}) ORP negativnější nebo podobný jako je ORP železa, pak dochází k adsorpci iontu kovu na povrch nZVI. Pokud je ORP kovového kationtu (např. Ni^{2+} , Pb^{2+}) mírně kladnější než ORP železa, může dojít k adsorpci i redukci daného iontu působením nZVI. Ionty kovů (např. Ag^+ , Cu^{2+} , Hg^{2+}), které mají ORP daleko pozitivnější než železo, jsou jeho působením čistě redukovány. Těchto vlastností je využíváno především pro odstraňování těžkých kovů z kontaminovaných prostředí.



Obrázek 1: Sorpce a redukce iontů kovů na povrchu nZVI (upraveno z Li a kol. 2007).¹⁵

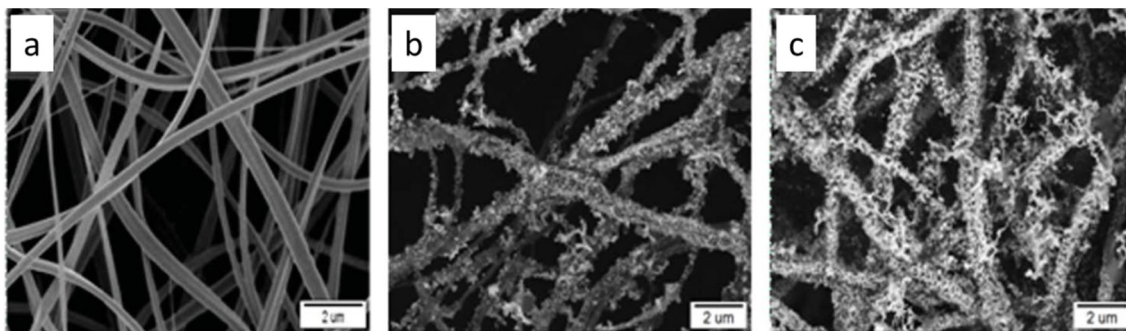
Nanočástice nulamocného železa mohou také ve vodných prostředích degradovat anionty kontaminantů. Jeho působením tak mohou být odstraněny dichromany, arseničnany, chloristany, nitráty a nitrity.^{9,16,17} Velkou skupinou degradovatelných látek pomocí nZVI jsou polutanty organické povahy. Bylo prokázáno, že železo může být využito pro odstranění velké škály halogenderivátů methanu (chloromethan, bromomethan, dichlormethan, chloroform, tetrachlormethanu, atd.), ethenu (od vinylchloridu až po tetrachlorethen), benzenu (chlorbenzen až hexachlorbenzen), pesticidů (lindan, DDT) a dalších uhlovodíků (polychlorované bifenyly, dioxiny nebo pentachlorfenol).^{13,18} nZVI jsou schopny degradovat i organická barviva (Orange II) a dusíkaté organické látky (TNT, N–nitrosodimethylamin).⁹ Výše uvedených vlastností nZVI tak může být a je využíváno při sanacích povrchových a podzemních kontaminovaných vod nejen v zahraničí, ale i v rámci České republiky.¹⁹

2.5 Stabilizace a ukotvení nZVI na matrice a kompozitní materiály obsahující nZVI

Nanočástice nulamocného železa patří mezi pyroforické látky, to znamená, že na vzduchu rychle oxidují (hoří, korodují). K jejich rychlé oxidaci dochází i ve vodném prostředí. Tyto reakce nZVI s okolním prostředím ovlivňují, spolu s magnetickými vlastnostmi zapříčiňujícími agregaci nanočástic železa, jejich reaktivitu a schopnost degradovat polutanty při aplikacích. Stabilizace nZVI může být dosaženo několika způsoby: (a) obalením povrchově aktivními látkami nebo polymery, (b) imobilizací (ukotvením) nZVI na povrch jiného nosiče a (c) inkorporací nZVI do matrice. Těmito způsoby mohou být získány kompozitní materiály, které brání agregaci nanočástic, usnadňují pohyb nZVI v různých prostředích nebo naopak usnadňují tvorbu reaktivních bariér, prodlužují účinek působení nZVI nebo dokonce zvyšují jejich reaktivitu (např. v případě dopace nZVI jinými prvky).

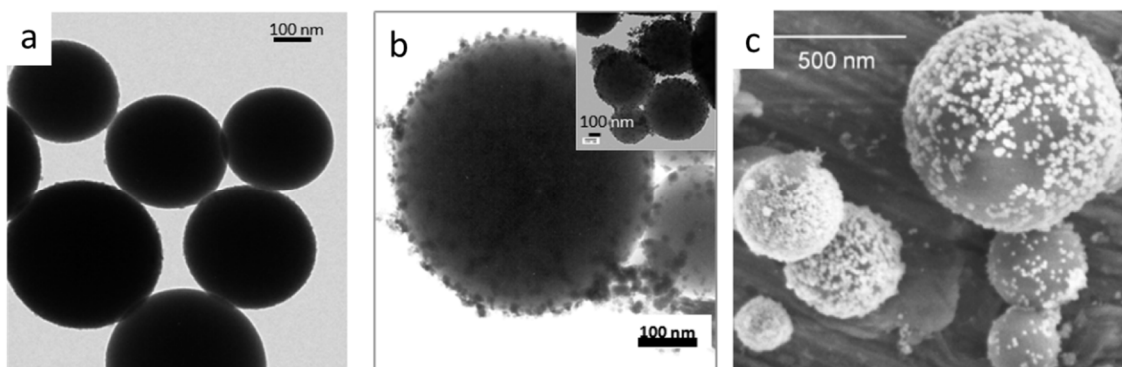
Pro stabilizaci nZVI byla testována řada látek organické povahy. Kim a kol.²⁰ studoval vliv adsorpce polymerů (polyaspartát, karboxymetycelulóza a polystyrensulfonát) na elektroforetickou mobilitu nZVI. Obdobně i Sirk a kol.²¹ popsal zvýšení mobility nZVI adsorpcí polymerů odvozených od polymethakrylové kyseliny, polymethylmethakrylové kyseliny a polystyrensulfonátu. Adsorpce povrchově aktivních látek může být využito v aplikacích při čištění podzemních vod, a také může ovlivnit jeho interakci s okolním prostředím nebo s polutanty.

Imobilizací nZVI na povrch různých podpůrných struktur se zabývala řada vědců. Xiao a kol.²² ukotvil nZVI na polymerní nanovlákná tvořená negativně nabitým acetátem celulózy pokrytým poly(diallyldimethylamonium chloridem) a polyakrylovou kyselinou. Tento systém byl použit pro opakovatelné odstranění organických barviv a kyselého fuksinu. Popsáno bylo i ukotvení nZVI na křemičité struktury²³ nebo na vlákna přírodního polymeru chitosanu²⁴ (obr. 2). Kompozit tvořený bentonitem (matrice) a nZVI jako aktivní složkou byl testován pro odstranění šestimocného chrómu.²⁵



Obrázek 2: nZVI ukotvené na chitosanových vláknech. (a) holá chitosanová vlákna, (b) a (c) chitosanová vlákna s nZVI o dvou různých hmotnostních poměrech chitosan : nZVI. (Převzato z Horzun a kol. 2013)²⁴

Sunkura a kol.,²⁶ Hoch a kol.,²⁷ nebo Zhan a kol.²⁸ (obr. 3) imobilizovali nZVI na uhlíkové struktury (uhelný prach, uhlíkové mikročástice) a prokázali účinnost získaných kompozitů v odbourání šestimocného chromu či dehalogenace polychlorovaných uhlovodíků.



Obrázek 3: Uhlíkové mikročástice (a) s ukotvenými nanočásticemi nulamocného železa (b) a (c). (Převzato z publikace Zhan a kol. 2011)²⁸

Zvýšení účinku vůči některým polutantům bylo dosaženo i dopací nZVI jinými kovy. Yan a kol.²⁹ a Kustov a kol.³⁰ připravili bimetalické nanočástice Fe-Pd, které vykazovaly lepší aktivitu v dechloraci trichloroethenu a perchloroethenu. Bimetalické nanočástice Fe-Cu vykazovaly lepší reaktivitu v degradaci dusičnanů³¹ a Fe-Ni v degradaci organických polutantů a barviv.^{32,33} Elsukova a kol.³⁴ a Marková a kol.³⁵ připravily bimetalické nanočástice Fe-Ag, které by mohly najít uplatnění v eliminaci patogenních organismů.

2.6 Vstupní materiály (prekurzory)

Jako vstupní materiály (prekurzory) pro přípravu nanokompozitu byly využity kaly z čistíren důlních vod v Oslavanech a Zlatých Horách. Tyto čistírny slouží k čištění vody vytékající z důlních děl po dnes již ukončené těžbě. Vytékající voda ze štol obsahuje vysoké koncentrace rozpuštěného železa a v menší míře i jiné nečistoty, které je nutné odstranit ještě před vypuštěním vod do vodotečí. Za tímto účelem jsou zřízeny čistírny, které vytékající vodu zadrží a neutralizují pomocí vodné suspenze hydroxidu vápenatého. Tím dojde ke zvýšení pH a k vysrážení rozpuštěných iontů železa do podoby vloček tvořených amorfními oxidy železa vázanými ve vápenatých strukturách. Tyto pevné usazeniny jsou poté zahuštěny v usazovacích nádržích. Zahuštěný kal je pomocí filtračního lisu (kalolisu) odfiltrován, a následně dopraven na skládku. Voda zbavená nečistot je poté vypouštěna do řek.

2.6.1 Technologie čištění důlních vod použitá na ČDV v Oslavanech

Čistírna důlních vod (ČDV) v Oslavanech (obr. 4) slouží ke kontinuálnímu čištění vod vytékajících dědičnou štolou ze zatopeného systému důlních děl Rosicko–Oslavanské uhelné pánve. Pro důlní vodu vytékající ze zatopeného důlního ložiska jsou charakteristické vyšší koncentrace dvojmocného železa a zvýšené koncentrace manganu. Vysoká je i mineralizace (solnost) vytékajících vod. Z přítomných iontů zde dominují sírany, chloridy, uhličitany a sodík.



Obrázek 4: Vstupní průčelí dědičné štol a výtok vody pod betonovým krytem do ČDV (vlevo) a interiér ČDV Oslavany s usazovacími nádržemi (vpravo). Foto Ivo Medřík 14. 6. 2004

Úprava vod v čistírně probíhá nejdříve v aeračních reaktorech, kde dochází k oxidaci iontů železa a vytěsnění volného oxidu uhličitého tlakovým vzduchem. Poté je voda přivedena do neutralizačních reaktorů, kde dochází k úpravě pH přidavkem 5% suspence vápenatého mléka, k přidavku flokulantu a případně zahuštěného kalu z kalových nádrží. V reaktorech pak probíhá chemická reakce, která spočívá ve vysrážení železa z důlních vod ve formě hydroxidů a hydratovaných oxidů, vysrážení síranů ve formě síranu vápenatého a uhličitánů ve formě uhličitanu vápenatého. Z neutralizačních reaktorů upravená voda natéká samospádem do rozdělovače nátoky, kde je k němu přidáván roztok anionaktivního flokulantu. Ten způsobuje shlukování malých částecek sraženiny do větších celků, a tím umožňuje rychlejší sedimentaci. Takto upravená suspenze poté natéká do středů sedimentačních nádrží, kde dochází k usazování vzniklé sraženiny. Vyčištěná voda je ze sedimentačních nádrží odváděna do kontrolních nádrží čisté vody, poté do retenční nádrže a nakonec vytéká výpustným objektem do řeky Oslavy. Usazená sraženina je ze sedimentačních nádrží automaticky odčerpávána do kalových nádrží a odvodňována v komorovém kalolisu (obr. 5).³⁶ Tato odvodněná sraženina (vzorek označen jako OS_K) je jedním ze vstupních materiálů pro přípravu kompozitu.



Obrázek 5: Filtrační lis (kalolis). Foto Ivo Medřík 14. 6. 2004

2.6.2 Technologie čištění důlních vod použitá na ČDV ve Zlatých Horách

V rudním revíru Zlaté Hory se v minulosti těžily prvky měď, zinek, olovo, stříbro a zlato. Těžba zde byla ukončena na konci roku 1993. Po dobu činnosti dolu byla důlní voda neutralizována již v podzemí a kal usazovaný v nádrži umístěné před odvodňovací štolou byl čerpán na odkaliště společně s flotačními písky z úpravny. V průběhu pozdějších

likvidačních prací na dole byly postupně budovány jednotlivé objekty budoucí čistírny důlních vod. V roce 1998 byl důl zcela uzavřen, přestala se čerpat voda z 5. patra ložiska a voda postupně vystoupala až po úroveň odvodňovací štoly a začala volně gravitačně vytékat přes čistírnu důlních vod a dvě dosazovací retenční nádrže do říčky Zlatý potok. Celý proces byl v roce 2005 až 2006 automatizován.

Vody vytékající ze šachet jsou velmi kyselé (pH 4) a vznikají ze vsakující se dešťové vody, která prochází puklinovým systémem, důlními díly a starými vrtly do podzemí a z podzemních vod z poruchového a puklinového systému. Voda cestou rozpouští zbytkové zrudnění ložiska a tím dochází k jejímu okyselení a obohacení o kovy. Stávají se tedy silně mineralizované. Na neutralizační stanici dochází k dávkování vápenné suspenze tvořené Ca(OH)_2 do důlních vod, čímž se zvýší hodnoty pH z kyselého (pH 4) na zásadité o hodnotě 9,5. To způsobí, že se rozpuštěné kovy vysráží ve formě vloček hydroxidů, tedy kalů klesajících ke dnu. Kaly jsou tedy především tvořeny hydroxidem železitým, uhličitanem vápenatým, hydroxidem měďnatým a hydroxidem zinečnatým. Kaly ve dvou následujících stupních procesu čištění důlních vod sedimentují a následně jsou přečerpávány do nádrže kalů s objektem filtrační stanice. Vyčištěná voda odtéká do retenčních nádrží, kde dochází k usazení nejjemnějších pevných částic. Retenčními nádržemi voda proteče během čtyř dnů, a následně vtéká do povrchové vodoteče Zlatý potok. Kaly jsou po naplnění nádrže kalů čerpány do filtrační stanice (obr. 6), kde jsou na lisech částečně zbaveny vody. Poté jsou deponovány na úložiště odvodněných kalů (obr. 7). Roční produkce kalů dosahuje 2500 tun v mokré váze.³⁷



Obrázek 6: Filtrační stanice s kalolisy ČDV ve Zlatých horách. Foto Ivo Medřík 22. 10. 2014



Obrázek 7: Uložiště kalů ČDV Zlaté Hory. Foto Ivo Medřík 22. 10. 2014

3 Principy a specifikace přístrojů a metod použitých pro charakterizaci nanomateriálů

3.1 Redukce materiálů v laboratorní fluidní peci

Pro redukci materiálů (kalů) byla využita redukční laboratorní fluidní pec RPL (obr. 8). Pec byla zkonstruována na základě požadavků Regionálního centra pokročilých technologií a materiálů firmou LAC, s. r.o. (Rajhrad u Brna). Tato pec je konstruována pro zpracování maximálně 100 gramů práškových materiálů v různých inertních a reakčních atmosférách plynů dusík, oxid uhelnatý, oxid uhličitý, argon a vodík za zvýšeného i sníženého tlaku. Pec umožňuje současné připojení až tří plynů, a tím dovoluje používat i atmosféry kombinované. Průtok plynů je regulovatelný pomocí nastavitelného plovákového průtokoměru v rozsahu od 10 do 40 normolitrů za hodinu. Pec může pracovat v teplotním rozsahu 100–750 °C. V průběhu reakcí je materiál promícháván tak, aby byl zajištěn optimální přenos tepla a optimální kontakt materiálu s reakčními plyny. Tento široký rozsah pracovních možností použité fluidní pece umožňuje připravovat rozličnou škálu materiálů. Pro přípravu vzorků v této práci byla využita redukční vodíková atmosféra, která byla kombinována s různými teplotami.



Obrázek 8: Laboratorní fluidní pec RPL využívaná pro redukci kalů na nanokompozitní materiál. Foto Ivo Medřík 15. 3. 2010

3.2 ^{57}Fe Mössbauerova spektroskopie

^{57}Fe Mössbauerova spektroskopie je nedestruktivní technika využitelná ke studiu magnetických a strukturních vlastností železo obsahujících látek krystalické i amorfni povahy. Tato metoda je založena na bezodrazové rezonanční emisi a absorpci fotonů záření gama atomovými jádry. Záření je emitováno přímým přechodem izotopu prvku (zejména ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{121}Sb) z excitovaného stavu do stavu základního. Tato metoda je vysoce selektivní, jelikož zdroj záření je tvořen prvkem, který je touto metodou studován. Nejčastěji jsou přístroje konstruovány pro zkoumání izotopu ^{57}Fe . Zdrojem γ záření jsou pak jádra ^{57}Fe , produkty rozpadu ^{57}Co , jež přecházejí z excitované hladiny do základního stavu. Podrobný teoretický popis principu Mössbauerovy spektroskopie lze nalézt v mnoha odborných textech a monografiích.^{38–40}

Mössbauerova spektra jsou obecně charakterizována počtem, tvarem, polohou a relativní intenzitou absorpčních čar. Tyto vlastnosti jsou výsledkem různých hyperjemných interakcí, tedy elektromagnetických interakcí zkoumaného jádra s okolními elektrony a ionty způsobující změny v atomových a jaderných energetických hladinách. Z hyperjemných interakcí se určují hyperjemné parametry, které detailně popisují výsledné Mössbauerovské spektrum. Pro výslednou podobu spektra je důležitý především isomerní posun δ , kvadrupólové štěpení ΔE_Q , kvadrupólový posun ε_Q a hyperjemné magnetické pole B_{hf} .

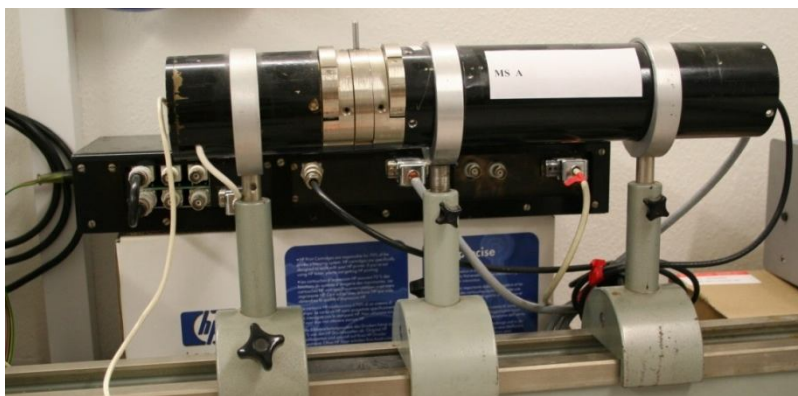
Isomerní posun linie ve spektru je ovlivněn především hustotou s -elektronů v místě sledovaného jádra. Závisí na konfiguraci elektronů, tedy chemické stavbě krystalu, a umožňuje tak sledovat chemické změny v krystalu. Elektrické hyperjemné interakce způsobují jak posun spektrálních čar, tak jejich rozštěpení. U jader, v jejichž okolí není rozložení elektrického náboje sféricky symetrické, dochází ke kvadrupólovému štěpení energetických hladin jádra vlivem elektrostatické interakce elektrického kvadrupólového momentu jádra s nenulovým gradientem elektrického pole. Velikost kvadrupólového štěpení informuje o oxidačním a spinovém stavu, množství elektronů v jednotlivých orbitalech a o vnitřních defektech struktury. Ve spektru se jedná o tak zvaný dublet. Hyperjemné magnetické pole, resp. magnetické dipólové štěpení, vzniká umístěním atomu do magnetického pole. Je to důsledek reakce mezi nenulovým magnetickým momentem jádra a indukcí magnetického pole. Jestliže jádro atomu má nenulový magnetický moment a nachází se v časově konstantním magnetickém poli, vyvolaném magnetickými momenty elektronů pohybujícími se v blízkosti jádra, energie jeho jaderného stavu se mění

v důsledku hyperjemné interakce a dochází k štěpení spektrální čáry. Počet spektrálních čar je určen jednak počtem vzniklých energetických stavů v magnetickém poli, jednak výběrovými pravidly (povoleny jsou pouze energetické přechody, kdy je změna magnetického kvantového čísla rovna 0 nebo ± 1). Při měření na jádrech ^{57}Fe se spektrum štěpí na šest spektrálních čar, jedná se o tzv. Zeemanovo štěpení. Intenzita jednotlivých čar je dána pravděpodobností, s jakou k příslušnému přechodu dojde. Hodnota hyperjemného magnetického pole informuje o valenci a magnetických vlastnostech materiálu. Jestliže se jádro nachází zároveň ve stacionárním elektrickém a magnetickém poli, pak je struktura jeho energetických hladin ještě složitější. Na mössbauerově spektru se kombinovaná interakce projeví změnou relativních poloh spektrálních čar. Parametry ovlivňující mössbauerovská spektra mohou být dále závislé na dynamice pohybu jader emitujících a absorbujících γ záření. Jedná se o pravděpodobnost Mössbauerova jevu f , její teplotní závislost, charakter anizotropie, teplotní posun spektrálních čar, relativní intenzitu složek hyperjemné struktury čar a deformace spektrálních čar.

3.2.1 Použité zařízení a příprava vzorků

Mössbauerova spektroskopie na izotopu ^{57}Fe byla měřena pomocí spektrometru (konstruovaného v laboratořích RCPTM)⁴¹ v transmisním uspořádání s použitím zářiče ^{57}Co v Rh matici při pokojové teplotě bez vnějšího magnetického pole (obr. 9). Vzorky v suchém stavu byly pro měření vpraveny do parafilmové kapsle v tenké vrstvě a ta byla umístěna do držáku vzorku. Spektra byla načítána 1024 kanálovým analyzátozem přibližně 24 hodin, čas měření závisel na kvalitě připraveného vzorku. Ke zpracování dat byl použit software Mosswin 4.0. Zpracování naměřených dat spočívalo v numerické analýze zvolených spektrálních komponent, tzv. subspekter. Software automaticky minimalizoval odchylky naměřeného spektra od nafitovaných dat pomocí metody nejmenších čtverců. V případě potřeby byly vhodné parametry subspekter fixovány.

Jednotlivé železoobsahující fáze byly identifikovány pomocí zjištěných hyperjemných parametrů (isomerní posun δ , kvadrupólové štěpení ΔE_Q , hyperjemné magnetické pole B_{hf} a šířka spektrální čáry Γ). Pokud bylo možné ze získaných parametrů jednoznačně určit danou fázi, je uvedena v příslušných tabulkách (α -Fe, γ -Fe, Fe_3O_4 , Fe_3C). Pokud fázi nebylo možné určit, je uvedena pouze zjištěná valence železa (Fe(II), Fe(III)).



Obrázek 9: Mössbauerův spektrometr. Foto Ivo Medřík 25. 3. 2010

3.3 Rentgenová prášková difrakce (XRD)

Rentgenová (RTG) prášková difrakce je metoda schopná určit fázové složení krystalických práškových materiálů a stanovit velikost středních koherentních domén jednotlivých fází. Popis podstaty této metody je dostupný v řadě monografií a publikací.^{42,43} Tato metoda je založena na difrakci RTG záření na krystalové mříži. V práškovém materiálu je těchto krystalových mříží velké množství a mají náhodnou orientaci. Abychom pozorovali difrakci, musíme používat takové záření, které má vlnovou délku řádově odpovídající vzdálenostem mezi krystalovými rovinami. Vzdálenost rovin se pohybuje v řádu 10^{-10} m, a tedy rentgenové záření má odpovídající parametry. Když takové záření necháme dopadat na pravidelnou krystalovou strukturu, bude docházet, při splnění Braggovy podmínky difrakce, k difrakci na jednotlivých krystalových rovinách. Vzdálenost krystalových rovin je specifická pro různé krystalické materiály. Máme-li neznámý krystalický materiál a známe-li pro něj úhel dopadajícího záření, při kterém dochází ke konstruktivní interferenci, která se projevuje prudkým nárůstem intenzity, pak na základě Braggovy rovnice stanovíme vzdálenost krystalových rovin a můžeme tak identifikovat zkoumaný materiál. Záření produkované zdrojem dopadá na práškový vzorek, který je umístěn ve středu goniometru a může rotovat konstantní rychlostí. Záření o definované vlnové délce tak dopadá na vzorek pod konkrétním úhlem. Zdrojem záření je nejčastěji RTG lampa, v omezených případech lze použít synchrotron nebo radionuklidy.

Výstupem měření je difrakční záznam, tj. graf závislosti intenzity difraktovaného záření na difrakčním úhlu. Zkoumáme-li materiál obsahující několik krystalických látek, dosáhneme difrakce pro různé úhly. Difrakční záznam takového vzorku bude obsahovat

několik maxim intenzity, přičemž budou tyto maxima odpovídat materiálům přítomným ve vzorku. Každému krystalickému materiálu potom přísluší určitý soubor difrakčních maxim obsahující jejich jedinečnou kombinaci. Na základě poloh a intenzit maxim lze zkoumaný materiál difrakčních záznamů identifikovat pomocí databáze. Získaný difrakční záznam se porovná s difrakčními záznamy známých struktur v databázi, a tím se dosáhne jednoznačné identifikace materiálu. Z tvaru difrakčních maxim můžeme určit i jiné parametry zkoumaného materiálu. Například šířka maxim poskytuje informaci o střední velikosti koherentních domén. V případě pozorování amorfního materiálu, který nemá ve svém objemu žádnou periodickou strukturu, nedochází ke vzniku difrakčních maxim, ale dochází jen ke zvlnění pozadí záznamu.

3.3.1 Použité zařízení a příprava vzorků

RTG prášková difrakce byla realizována na přístroji PANalytical X'Pert PRO MPD s CoK_α rentgenkou (obr. 10). Difraktometr pracuje v Bragg-Brentanově uspořádání s možností měření v rozmezí úhlu 2θ od $0-150^\circ$. Pro zpracování dat byl použit software X'Pert High Score Plus s využitím databáze difrakčních záznamů PDF-4+ (Powder Diffraction File, International Centre for Diffraction Data – USA) pro fázovou identifikaci a s využitím databáze ICSD (Inorganic Crystal Structure Database, Fachinformationszentrum Karlsruhe – Německo a National Institute of Standards and Technology – USA) pro kvantifikaci zastoupení fází a stanovení parametrů pomocí Rietveldovy analýzy. Pro vlastní měření byly práškové vzorky v suchém stavu nanесeny na křemíkovou destičku určenou pro tento přístroj.



Obrázek 10: XRD přístroj PANalytical X'Pert PRO MPD. Foto Ivo Medřík 25. 3. 2010

3.4 Rentgenová fluorescenční spektroskopie (XRF)

Rentgenová fluorescenční spektroskopie je metodou umožňující nedestruktivní stanovení prvkového složení materiálů. Princip této metody je založen na interakci rentgenového záření se zkoumaným materiálem, při které dochází k vyražení elektronů z vnitřních slupek měřeného materiálu. Ty jsou nahrazeny elektrony z vyšších energetických hladin za vyzáření sekundárního rentgenového záření, které je detekováno na detektoru. Sekundární rentgenové záření je pro jednotlivé prvky charakteristické a určuje daný prvek. Tato metoda je schopna identifikovat prvky v širokém rozsahu. Na vzduchu je schopná detekovat prvky od hliníku po uran a při použití vakua je možno tento rozsah ještě rozšířit. Použití rentgenové fluorescenční spektroskopie je velmi široké a zasahuje do celé škály oblastí výzkumu i průmyslu.^{43,44}

3.4.1 Použité zařízení a příprava vzorků

Rentgenová fluorescenční spektroskopie byla měřena na vlnově-disperzním spektrometru S4 Pioneer od firmy Bruker AXS (obr. 11). Přístroj měří v prvkovém rozsahu sodík až uran. Vzorek byl připraven ve formě lisované tablety na podložce z kyseliny borité.



Obrázek 11: Rentgenový fluorescenční spektrometr S4 Pioneer. Foto Ivo Medřík 25. 3. 2010

3.5 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Morfologie a struktury vzorků byly studovány pomocí skenovací elektronové mikroskopie. Oproti světelnému mikroskopu dosahují elektronové mikroskopy mnohem lepšího rozlišení, a tím přinášejí mnohem detailnější informaci o materiálu tvořeném i nanočásticovými strukturami. Lepšího rozlišení je dosaženo díky zobrazení využívajícího elektrony. Jako zdroj elektronů je zde využívána elektronová tryska (elektronové dělo), které může fungovat na základě několika fyzikálních dějů. Často se jedná o sekundární emisi, termoemisi, autoemisi nebo tzv. Schottkyho jev. Elektrony se v mikroskopu urychlují urychlovacím napětím. Použitím vyššího urychlovacího napětí lze dosáhnout lepšího rozlišení. Zaostření elektronů je prováděno pomocí elektromagnetických čoček, které jsou tvořeny cívkami. Vnitřní prostor mikroskopu je vakuován, což zabraňuje možné interakci elektronů s atomy obsaženými ve vzduchu. Působením primárního svazku na vzorek dochází ke vzniku pružného a nepružného rozptylu. Pružný rozptyl je způsoben takzvanou coulombovskou interakcí. Vlivem této interakce vznikají zpětně odražené elektrony. Působením nepružného rozptylu mohou nastat procesy tvořící RTG záření, procesy generující sekundární elektrony a procesy plynoucí z hromadných interakcí s mnoha atomy. Při zkoumání materiálu má každý druh emitovaného záření své využití. Skenovací elektronový mikroskop tvoří obraz skenováním povrchu vzorku zaostřeným elektronovým svazkem, čímž umožňuje zobrazení povrchu materiálu a změření velikosti pozorovaného objektu.⁴⁵

3.5.1 Použité zařízení a příprava vzorků

Obrazové záznamy byly pořízeny na skenovacím elektronovém mikroskopu s vysokým rozlišením Hitachi SU6600 (obr. 12) vybaveném energiově-disperzním RTG spektrometrem (EDX). Maximální rozlišení mikroskopu je 1,2 nm pro režim sekundárních elektronů a dosažitelné zvětšení je 10-600 000× v závislosti na nastaveném urychlovacím napětí 0,5-30 kV. K získání snímků vzorků bylo obvykle použito urychlovací napětí 3 kV nebo 5 kV. Suché vzorky byly pro měření naneseny na oboustranně lepící uhlíkovou pásku ukotvenou na hliníkovém držáku.



Obrázek 12: Skenovací elektronový mikroskop Hitachi SU6600. Foto Ivo Medřík 25. 3. 2010

3.6 Stanovení pH a oxidačně-redukčního potenciálu

Pro charakterizaci materiálu bylo využito i stanovení pH vodného prostředí ovlivněné přítomností daného materiálu a měření oxidačně-redukčního potenciálu (ORP), který udává schopnost a míru materiálu oxidovat či redukovat jiné látky.⁴⁶ Pro stanovení pH a ORP byly vzorky dispergovány v destilované vodě. Dispergace všech materiálů byla provedena pomocí laboratorního dispergátoru IKA UltraTurrax 25 T opatřeného dispergačním nástavcem S25N-18G. Měření pH bylo uskutečněno na přístroji WTW InoLab pH 7110 vybaveném pH elektrodou a stanovení ORP pomocí přístroje HANNA HI 2221 pH/ORP s příslušnou elektrodou. Postup měření byl následující: do 50 mL zkumavky bylo naváženo 20 mg nulamocného železa NANO FER STAR. Obdobně bylo naváženo 100 mg vzorků OS_2, OS_5 a OS_K. Rozdíl hmotností byl dán tím, že nanokompozity obsahují kromě železa i neželeznou matici. Aby byly podmínky měření zachovány maximálně srovnatelné, byl obsah nanočástic nulamocného železa (a ne obsah celkového kompozitu) přibližně srovnatelný. Připravená suspenze byla následně dispergována výše zmíněným dispergátorem po dobu 1 minuty. Po dispergaci bylo postupně změřeno pH a ORP, měření bylo opakováno po 24, 48 a 72 hodinách. Před každým měřením byly vzorky vždy důkladně promíchány.

4 Výsledky a diskuse

Pro experimenty byl zahuštěný kal odebrán v množství asi 20 kg a zbaven zbytkové vlhkosti vysušením za pokojové teploty. Následně byl suchý kal rozmělněn a přeseťt, aby se zbavil hrubých nečistot. Takto získaný práškový materiál byl dále analyzován pomocí výše zmíněných technik.

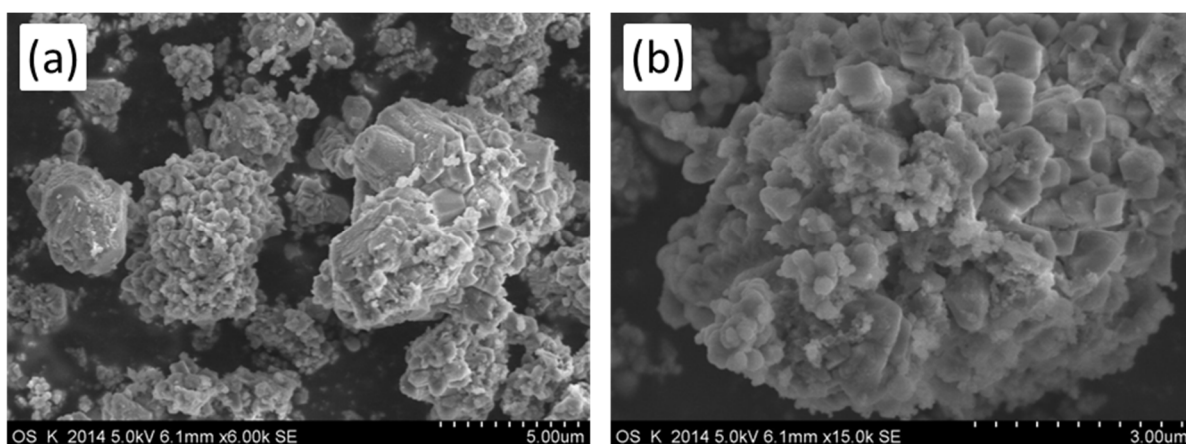
4.1 Charakterizace materiálu z ČDV v Oslavanech

Prvkové složení vstupního materiálu bylo stanoveno z rentgenové fluorescenční spektroskopie. Kal z ČDV v Oslavanech (OS_K) obsahuje významné zastoupení vápníku (39,6 hm. %) a železa (11,4 hm. %). Jistou nevýhodou tohoto vstupního materiálu může být stopový obsah prvků těžkých kovů (stroncium, nikl, zinek, měď), které jsou pro životní prostředí nežádoucí. Tento aspekt může komplikovat případné další použití připravených nanokompozitů. Kompletní výsledky prvkové analýzy jsou uvedeny v tabulce č. 1.

Tabulka 1: Prvkové složení vzorku OS_K určené z rentgenové fluorescenční spektroskopie

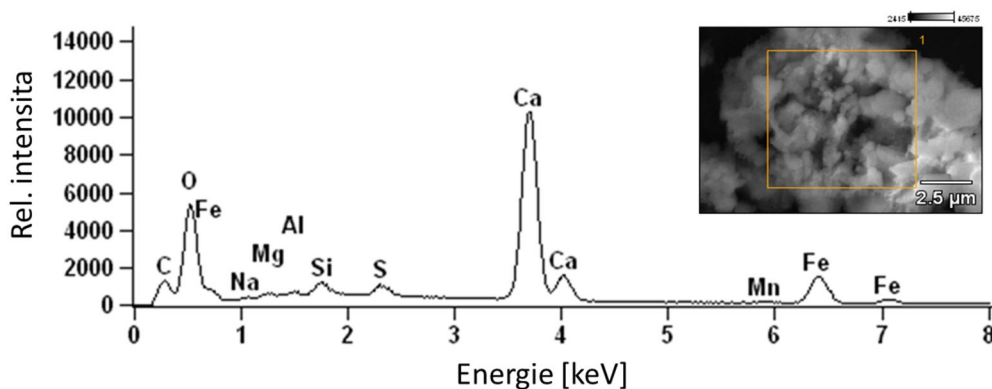
Prvek	Koncentrace [hm. %]	Nejistota měření [%]
Vápník	29,71	0,10
Železo	8,22	0,13
Křemík	0,81	0,84
Síra	0,58	0,47
Mangan	0,46	0,71
Hořčík	0,40	0,72
Hliník	0,30	1,65
Sodík	0,25	1,90
Fosfor	0,15	2,77
Stroncium	0,11	0,47
Chlor	0,06	3,03
Draslík	0,03	3,71
Nikl	0,01	4,31
Zinek	0,01	3,87
Měď	0,01	7,27

Mikromorfologie prekursoru z Oslavan byla studována pomocí skenovacího elektronového mikroskopu. Snímky ukazují pravidelnou krystalickou strukturu uhličitanu, která je pozorovatelná na obr. 13a. Uhličitan zde má podobu mikročásticových objektů. Při podrobnějším prozkoumání byly na povrchu těchto mikrokystalů nalezeny nepravidelné amorfnní vločky (obr. 13b). Ty jsou tvořeny hydroxidy železa. Nanočásticový charakter hydroxidů železa je stěžejní pro přípravu nanokompozitu, a to kvůli předpokladu zachování jeho nanočásticového charakteru i po redukci za vysokých teplot.



Obrázek 13: Snímky ze SEM zachycující morfologii prekursoru z Oslavan (OS_K) při dvou různých zvětšeních. Patrné jsou dvě struktury: (a) morfologie uhličitanů a (b) vločky hydroxidů železa.

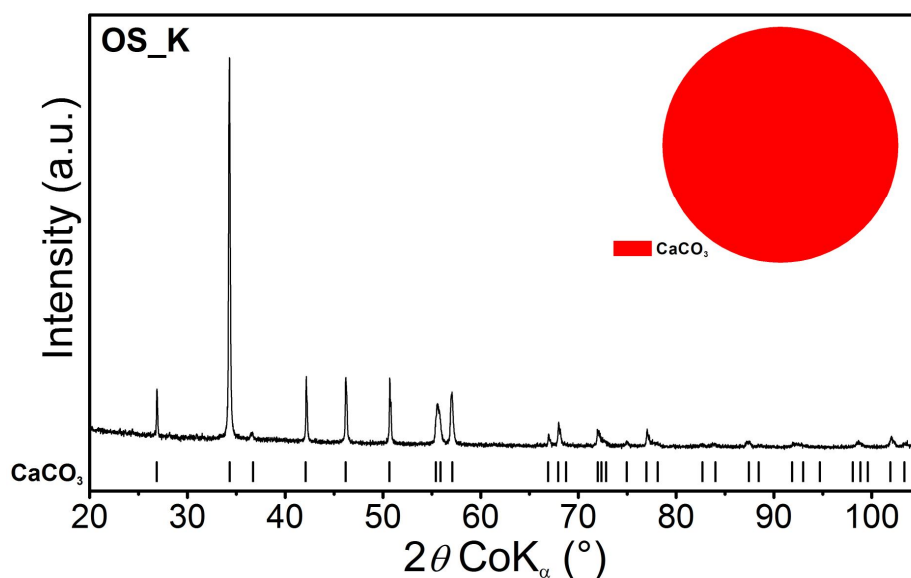
Záznam EDX skenovacího elektronového mikroskopu (obr. 14) potvrzuje prvkové složení materiálu OS_K stanovené rentgenovou fluorescenční spektroskopií. Železo a vápník tvoří převážnou část prekursoru, v menším množství jsou pak zastoupeny prvky hořčík, křemík, síra a další.



Obrázek 14: Prvkové složení vzorku OS_K vyjádřené EDX spektrem ze skenovacího elektronového mikroskopu. Ve vloženém obrázku je vyznačené místo, ze kterého byla analýza provedena.

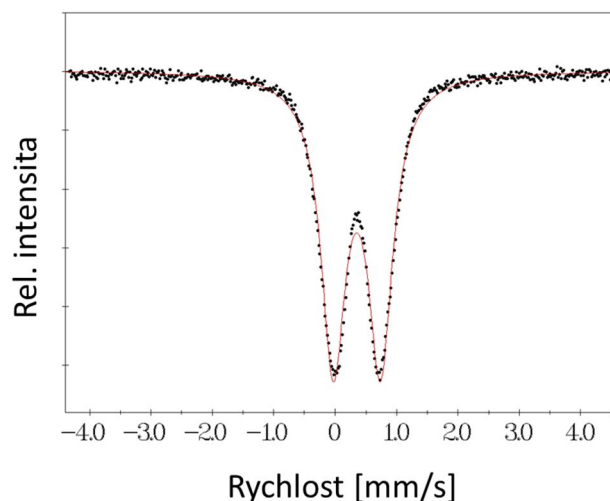
Difrakční záznam z rentgenového difraktometru (obr. 15) odhalil pouze krystalovou strukturu uhličitanu vápenatého ve formě kalcitu (CaCO_3). Difraktometr je však schopen

jednoznačně zachytit pouze krystalické látky, proto zde nejsou amorfní formy železa, popřípadě jiných prvků, patrné. Z toho plyne, že železo je s největší pravděpodobností v kalu přítomno ve formě amorfních struktur.



Obrázek 15: RTG difrakční záznam prekursoru OS_K s patrnými difrakcemi odpovídajícími pouze uhličitanu vápenatému neboli kalcitu (CaCO_3).

Pro detekci amorfních sloučenin železa byla proto zvolena jiná analytická metoda, a to Mössbauerova spektroskopie na izotopu ^{57}Fe . Ta je díky své fyzikální podstatě specificky citlivá pouze na atomy železa, avšak je schopna odhalit jak jeho, tak amorfní formy. Z výsledků této metody bylo dokázáno, že železo obsažené v materiálu je hydroxid železitý, tedy sloučenina obsahující železo v trojmocném stavu (obr. 16).



Označení vzorku	Fáze	Plocha spektra [%]	Komponenta	$\delta \pm 0,01$ [mm/s]	$\Delta E_Q \pm 0,01$ [mm/s]	$B_{hf} \pm 0,3$ [T]	Γ [mm/s]
OS_K	Fe (III)	100	Dublet	0,35	0,77	--	0,48

kde δ je isomerní posun, ΔE_Q kvadrupólové štěpení, B_{hf} hyperjemné magnetické pole a Γ je šířka spektrální čáry.

Obrázek 16: Mössbauerovo spektrum a hyperjemné parametry vzorku OS_K.

Z výše uvedených výsledků analýzy prekurzoru OS_K vyplývá, že materiál pocházející z ČDV Oslavany je vhodným prekurzorem pro přípravu zamýšleného nanokompozitu. Jednak obsahuje nanočásticové struktury tvořené hydroxidem železitým, který lze pomocí redukce přeměnit na nanočástice nulamocného železa,⁴⁷ jednak jeho podstatnou část tvoří uhličitán vápenatý, který bude po redukci tvořit vápenatou matici, ve které budou nZVI uchyceny. Analýzy sice potvrdily přítomnost některých těžkých prvků, avšak bylo prokázáno, že jejich zastoupení jsou stopová.

4.2 Charakterizace materiálu z ČDV ve Zlatých Horách

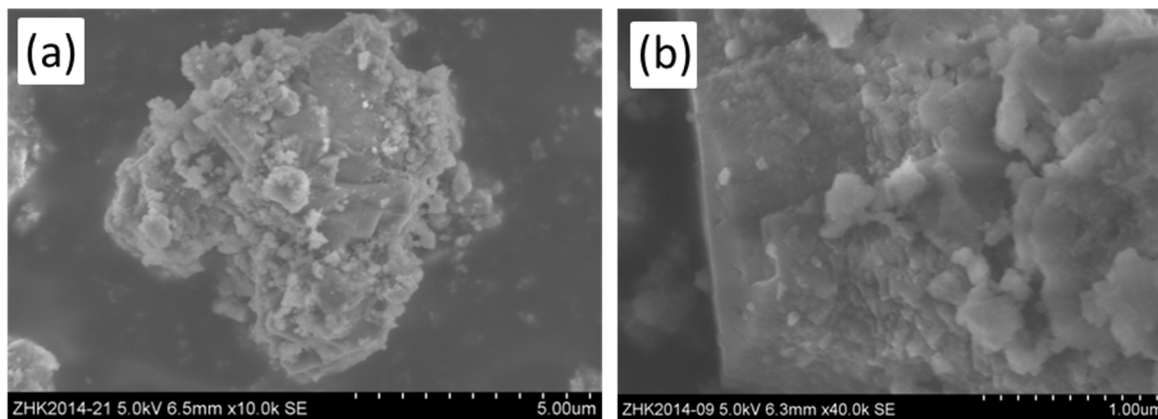
Materiál pocházející z ČDV ve Zlatých Horách (ZH_K) byl analyzován z pohledu prvkového složení pomocí fluorescenční spektroskopie. Obdobně jako u kalu z Oslavan tvoří vápník hlavní složku (pokud neuvažujeme kyslík, který s ostatními prvky tvoří oxidy, hydroxidy, atd.). Zatímco však u OS_K železo tvořilo druhou hlavní složku a ostatní prvky byly zastoupeny stopově, u ZH_K je železo (5,91 hm. %) obsaženo v obdobném

poměru jako další kovy. Z výsledků měření jsou patrné i vysoké obsahy zinku (8,31 hm. %), manganu (4,69 hm. %), křemíku (4,28 hm. %), hliníku (4,12 hm. %), mědi (3,96 hm. %) a hořčíku (3,79 hm. %). Podrobné výsledky, které jsou uvedeny v tab. 2, tedy ukazují, že tento kal obsahuje velké množství nežádoucích příměsí, především těžkých kovů (zinek, mangan, měď). Ačkoliv tedy materiál ZH_K obsahuje požadované železo, není kvůli vysoké koncentraci ostatních prvků vhodný pro přípravu zamýšleného nanokompozitu.

Tabulka 2: Prvkové složení vzorku ZH_K určené z rentgenové fluorescenční spektroskopie.

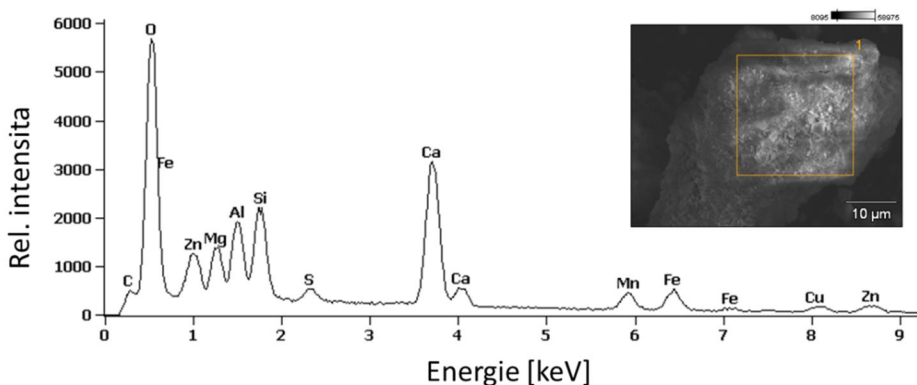
Prvek	Koncentrace [hm. %]	Nejistota měření [%]
Vápník	15,64	0,17
Zinek	6,91	0,11
Železo	4,99	0,17
Křemík	4,03	0,51
Mangan	3,98	0,23
Hliník	3,95	0,56
Hořčík	3,64	0,31
Měď	3,30	0,17
Síra	0,46	0,73
Sodík	0,38	2,58
Kobalt	0,08	1,29
Fosfor	0,08	9,54
Nikl	0,07	1,44
Draslík	0,06	3,34
Wolfрам	0,03	3,00
Chlór	0,03	7,15
Kadmium	0,02	8,31
Titan	0,01	9,42
Stroncium	0,01	2,80

Mikromorfologie krystalů uhličitanu vápenatého z kalu ZH_K, studovaná pomocí SEM (obr. 17a), je obdobná jako u kalu OS_K. Při zvětšení (obr. 17b) však byly pozorované více nepravidelné útvary uchycené v CaCO_3 matrici. Tyto útvary lze přisuzovat hydroxidům kovů a ostatním nečistotám.



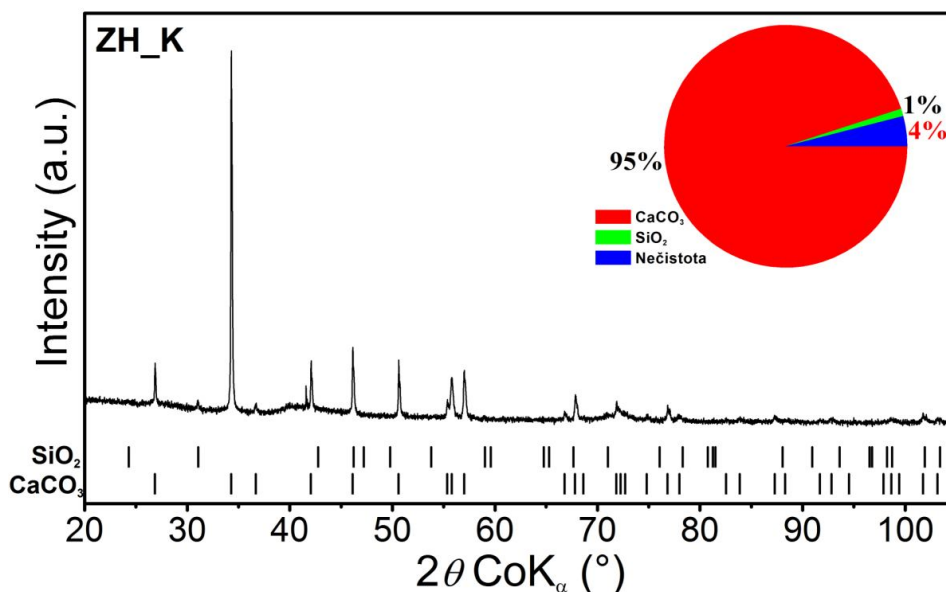
Obrázek 17: Snímky ze SEM zachycující morfologii prekursoru ze Zlatých Hor (ZH_K) při dvou různých zvětšeních. Patrné jsou (a) mikrostruktury uhličitanu vápenatého a (b) nepravidelné krystalky na jeho povrchu, přiřaditelné hydroxidům kovů či jiným příměsím.

Prvkové složení kalu ZH_K bylo potvrzeno energiově-disperzním analyzátozem skenovacího elektronového mikroskopu. EDX spektrum (obr. 18) potvrzuje přítomnost vápníku, kyslíku, křemíku, hliníku, hořčíku, zinku a železa. V menším množství byly nalezeny i prvky mangan, měď a síra.



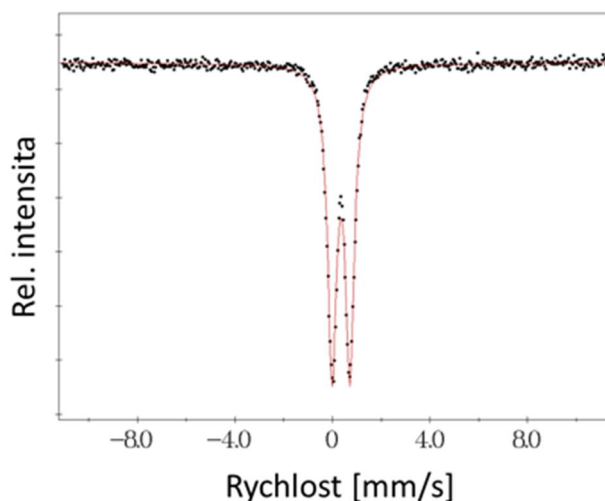
Obrázek 18: Prvkové složení vzorku ZH_K vyjádřené EDX spektrem ze skenovacího elektronového mikroskopu. Ve vloženém obrázku je vyznačené místo, ze kterého byla analýza provedena.

Hlavní krystalickou složkou kalu ZH_K identifikovanou z difrakčního záznamu (obr. 19) je stejně jako u kalu OS_K CaCO_3 v podobě kalcitu. Dále byly detekovány minoritní krystalické fáze oxidu křemičitého SiO_2 . V difrakčním záznamu je navíc přítomna jedna difrakce, kterou se nepodařilo identifikovat. Její obsah je však nízký (asi 4 %). Ostatní prvky jsou zde pravděpodobně zastoupeny ve formě amorfních hydroxidů, oxidů či solí, které difraktometr není schopen zachytit.



Obrázek 19: RTG difrakční záznam prekurzoru ZH_K s patrnými difrakcemi odpovídajícími uhličitanu vápenatému (CaCO_3) a minoritním fázím oxidu křemičitého SiO_2 .

Železo obsahující amorfni a krystalické fáze byly studovány Mösbauerovou spektrometrií. Analýzou pořízeného spektra (obr. 20) bylo určeno, že vzorek obsahuje pouze trojmocné železo Fe(III).



Označení vzorku	Fáze	Plocha spektra [%]	Komponenta	$\delta \pm 0,01$ [mm/s]	$\Delta E_Q \pm 0,01$ [mm/s]	$B_{hf} \pm 0,3$ [T]	Γ [mm/s]
ZH_K	Fe (III)	100	Dublet	0,35	0,73	--	0,43

kde δ je isomerní posun, ΔE_Q kvadrupólové štěpení, B_{hf} hyperjemné magnetické pole a Γ je šířka spektrální čáry.

Obrázek 20: Mössbauerovo spektrum a hyperjemné parametry vzorku ZH_K.

I když se kal ZH_K, díky svému složení, nejeví jako vhodný materiál pro přípravu nanokompozitu využitelného v environmentálních aplikacích, byl použit pro další experimenty. Pokusil jsem se jej stejně jako kal OS_K zpracovat redukcí za vyšších teplot, a výsledky jsou uvedené a diskutované v následující kapitole.

4.3 Nanokompozity připravené z kalů ČDV v Oslavanech

Pro přípravu nanokompozitu z výše popsaných prekurzorů bylo potřeba přítomné trojmocné železo zredukovat na železo nulamocné. Toho se dá dosáhnout pomocí pece, kde materiál zahřejeme v přítomnosti redukční atmosféry. Pro tento typ práce byla použita redukční laboratorní fluidní pec schopná pracovat ve vodíkové atmosféře. Pro jednotlivé syntézy byl zvolen průtok vodíku 20 L/h s mírným přetlakem plynu 20 mbar (přetlak uvnitř pece). Jako měnící se parametr byla zvolena teplota, a to v rozsahu od 350 do 600 °C (v krocích po 50 °C). Dalším proměnným parametrem pak bylo prodloužení doby redukce z 6 na 12 hodin. Tento parametr byl měněn jen v případě teploty 500 °C. Navážka vysušeného a přesetého prekurzoru byla vždy 80 g. Materiál byl po vysušení měkký a bylo

jej možno snadno ručně přesít, nebylo tedy nutné tento materiál mlet za pomoci mlýnu. Podrobné parametry redukci prekursoru jsou uvedeny v tabulce č. 3.

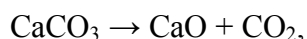
Připravené nanokompozitní materiály (označené OS_1 až OS_7) nebyly pyroforické, což v porovnání s nanočásticemi nulamocného železa, které jsou na vzduchu pyroforické, výrazně usnadnilo manipulaci s těmito materiály.

Tabulka 3: Parametry redukci kalů z ČDV v Oslavanech pro jednotlivé vzorky označené OS_1 až OS_7.

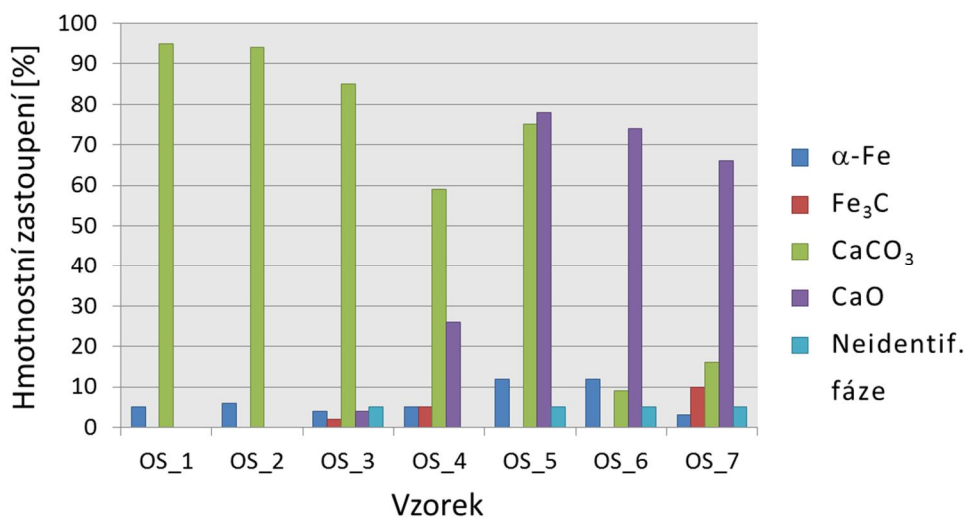
Označení kompozitu	Parametry syntézy:	
	Teplota	Čas
	[°C]	[min]
OS_1	350	360
OS_2	400	360
OS_3	450	360
OS_4	500	360
OS_5	550	360
OS_6	600	360
OS_7	500	720

Nejprve byla provedena analýza fázového složení pomocí XRD. Jednotlivé záznamy pro vzorky OS_1 až OS_7 jsou uvedeny v příloze (obr. 27–33). Tyto záznamy byly vyhodnoceny a krystalické fáze jednotlivých vzorků jsou shrnuty v grafu (obr. 21) a tabulce 4. Z těchto výsledků je zřejmé, že s nárůstem teploty v redukčních podmínkách plynného vodíku dochází ke změně fázového složení ve prospěch redukovaných forem železa a ke změně velikosti koherentních domén identifikovaných krystalických látek. Zatímco před redukcí se železo vyskytovalo ve formě amorfní, a tedy pomocí XRD nedetekovatelné, sloučeniny obsahující trojmocné železo, po redukcí již tato metoda byla schopna stanovit přítomnost železa v krystalických strukturách příslušejících nulamocnému železu α -Fe a karbidu železa Fe_3C . Uhličitan vápenatý CaCO_3 byl v závislosti na teplotě postupně přeměněn na oxid vápenatý CaO . Navíc byla u některých vzorků detekována krystalická fáze, kterou se nepodařilo identifikovat.

Při detailnější analýze dat bylo shledáno, že u prvních dvou vzorků OS_1 a OS_2 se zvyšující se teplotou mírně narůstá obsah nanočástic nulamocného železa, a také velikost jejich koherentních domén zatímco matrice tvořená CaCO_3 zůstává stabilní. Nad teplotou 450 °C (vzorky OS_3 až OS_7) již docházelo k pálení uhličitanu vápenatého dle rovnice:



začíná tedy klesat obsah uhličitanu CaCO_3 a vzniká oxid vápenatý neboli pálené vápno CaO . Poměr CaCO_3 ku CaO pak s teplotou klesá. Se vzrůstající teplotou také dochází ke zvýšení obsahu nulamocného železa z počátečních 5 % až na nejvyšší zaznamenanou hodnotu 12 %. Železo se v některých vzorcích vyskytovalo i ve formě karbidu Fe_3C . Tato fáze má původ v reakcích mezi přeměňujícími se fázemi železa s oxidem uhličitým, který vzniká při rozpadu uhličitanu vápenatého (výše zmíněná rovnice). Dochází tak k zabudování uhlíku do struktury železa a tvorbě karbidu železa. Při dalším zvýšení teploty na 550 až 600 °C (vzorky OS_5 a OS_6) už je teplota tak vysoká, že nedochází k zabudování uhlíku do struktury železa a vznikající oxid uhličitý pravděpodobně rychle uniká pryč z prostoru vzorku bez dalších reakcí.⁴⁸ Se zvyšující se teplotou dochází také k poměrně výraznému růstu velikosti koherentních domén všech komponent, zejména železa.



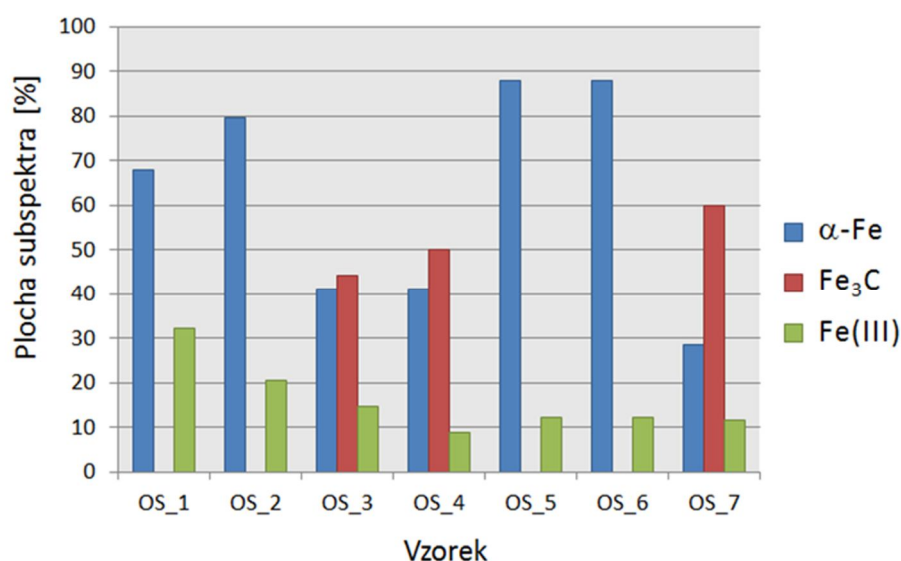
Obrázek 21: Graf fázového složení vzorků OS_1 až OS_7 určeného RTG práškovou difrakcí.

Tabulka 4: Hmotnostní zastoupení a minimální koherentní domény vzorků OS_1 až OS_7 určené RTG práškovou difrakcí.

Označení vzorku	Syntéza	Fáze	Zastoupení [hm. %]	Velikost koherentních domén [nm]
OS_1	T = 350 °C	α -Fe	5	40
	t = 6 h	CaCO ₃	95	66
OS_2	T = 400 °C	α -Fe	6	50
	t = 6 h	CaCO ₃	94	59
OS_3	T = 450 °C	α -Fe	4	45
	t = 6 h	Fe ₃ C	2	--
		CaO	4	41
		CaCO ₃	85	68
		Neidentifikovaná fáze	5	--
OS_4	T = 500 °C	α -Fe	5	55
	t = 6 h	Fe ₃ C	5	91
		CaO	26	58
		CaCO ₃	59	69
		Neidentifikovaná fáze	5	--
OS_5	T = 550 °C	α -Fe	12	142
	t = 6 h	CaO	78	113
		CaCO ₃	5	66
		Neidentifikovaná fáze	5	--
OS_6	T = 600 °C	α -Fe	12	242
	t = 6 hod	CaO	74	92
		CaCO ₃	9	95
		Neidentifikovaná fáze	5	--
OS_7	T = 500 °C	α -Fe	3	73
	t = 12 h	Fe ₃ C	10	87
		CaO	66	95
		CaCO ₃	16	72
		Neidentifikovaná fáze	5	--

Bližší studii železo obsahujících fází nám umožnila Mössbauerova spektroskopie. V následujícím grafu (obr. 22) a tabulce 5 jsou uvedeny kvantitativní výsledky získané pomocí této metody (jednotlivá spektra jsou uvedeny v příloze obr. 37–43). Z nich vyplývá, že se zvyšující se teplotou redukce dochází k úbytku původní železo obsahující fáze. Úbytek je pozorován až do teploty 500 °C. Nad touto teplotou je obsah trojmocného železa ustálen na zhruba 10 % a nedochází již k jeho další redukci.

Při teplotách syntézy 350 a 400 °C (vzorky OS_1 a OS_2) dochází k redukci trojmocného železa výhradně na železo nulamocné. Při teplotě 400 °C je poměr nulamocného železa ku trojmocnému železu vyšší než v případě teploty 350 °C. Při redukcích za teplot 450 °C a 500 °C (vzorky OS_3, OS_4 a OS_7) byly potvrzeny výsledky z XRD, a to že dochází k přeměně trojmocného železa na železo nulamocné a karbid železa. Delší doba redukce (vzorek OS_7) má pak za následek vyšší obsah karbidu železa ve vzorku na úkor železa nulamocného.



Obrázek 22: Graf fázového složení vzorků OS_1 až OS_7 určeného Mössbauerovou spektroskopií.

Tabulka 5: Parametry spektrálních komponent vzorků OS_1 až OS_7 určené Mössbauerovou spektroskopií.

Označení vzorku	Syntéza	Fáze	Plocha subspektra [%]	Komponenta	$\delta \pm 0,01$ [mm/s]	$\Delta E_Q \pm 0,01$ [mm/s]	$B_{hf} \pm 0,3$ [T]	Γ [mm/s]
OS_1	T = 350 °C	α -Fe	77	Sextet	0,01	--	33,04	0,34
	t = 6 h	Fe (III)	23	Dublet	0,25	0,79	--	0,58
OS_2	T = 400 °C	α -Fe	86	Sextet	0,01	--	33,06	0,32
	t = 6 hod	Fe (III)	14	Dublet	0,25	0,79	--	0,58
OS_3	T = 450 °C	α -Fe	45	Sextet	0,00	--	33,16	0,30
	t = 6 h	Fe (III)	10	Dublet	0,25	0,79	--	0,58
		Fe ₃ C	45	Sextet	0,19	--	20,72	0,47
OS_4	T = 500 °C	α -Fe	44	Sextet	0,00	--	33,08	0,32
	t = 6 h	Fe (III)	6	Dublet	0,25	0,81	--	0,58
		Fe ₃ C	50	Sextet	0,20	--	20,72	0,48
OS_5	T = 550 °C	α -Fe	92	Sextet	0,00	--	32,91	0,30
	t = 6 h	Fe (III)	8	Dublet	0,25	0,79	--	0,58
OS_6	T = 600 °C	α -Fe	92	Sextet	0,00	--	33,13	0,30
	t = 6 h	Fe (III)	8	Dublet	0,25	0,78	--	0,58
OS_7	T = 500 °C	α -Fe	31	Sextet	-0,01	--	33,01	0,27
	t = 12 h	Fe (III)	8	Dublet	0,25	0,79	--	0,58
		Fe ₃ C	61	Sextet	0,19	--	20,81	0,34

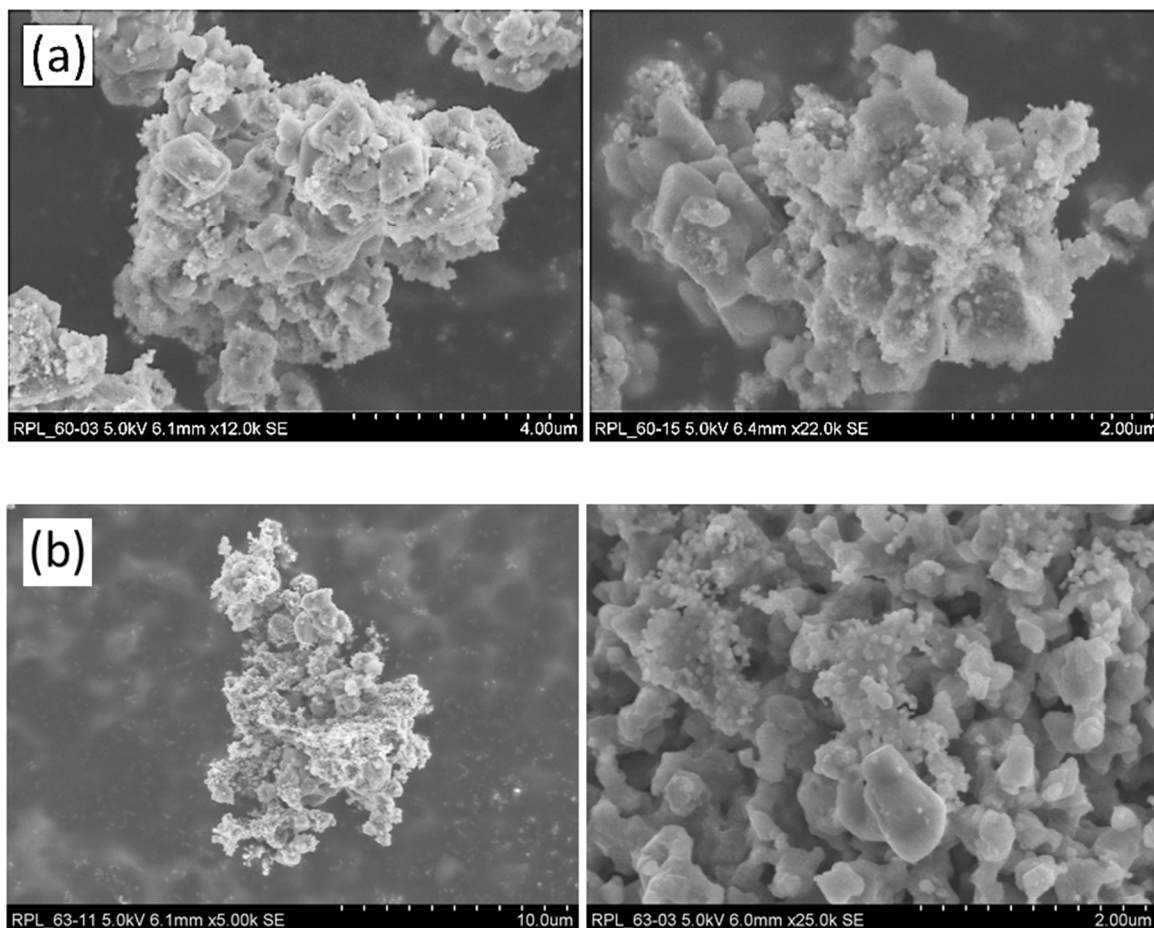
kde δ je isomerní posun, ΔE_Q kvadrupólové štěpení, B_{hf} hyperjemné magnetické pole a Γ je šířka spektrální čáry.

4.3.1 Podrobná charakterizace vybraných vzorků OS_2 a OS_5

Ze série vzorků OS byly na základě dat z XRD a Mössbauerovy spektroskopie vybráni dva zástupci (OS_2 a OS_5) a ti byli podrobeni detailnější analýze. Tyto vzorky se vyznačují vysokým obsahem nulamocného železa a nepřítomností karbidu železa. Navíc vápenatá matrice u těchto dvou vzorků je různá. Zatímco matrice vzorku OS_2 je tvořena převážně uhličitanem vápenatým CaCO₃, matrici vzorku OS_5 tvoří oxid vápenatý CaO. Toto rozdílné složení může ovlivnit vlastnosti kompozitů při případných aplikacích.

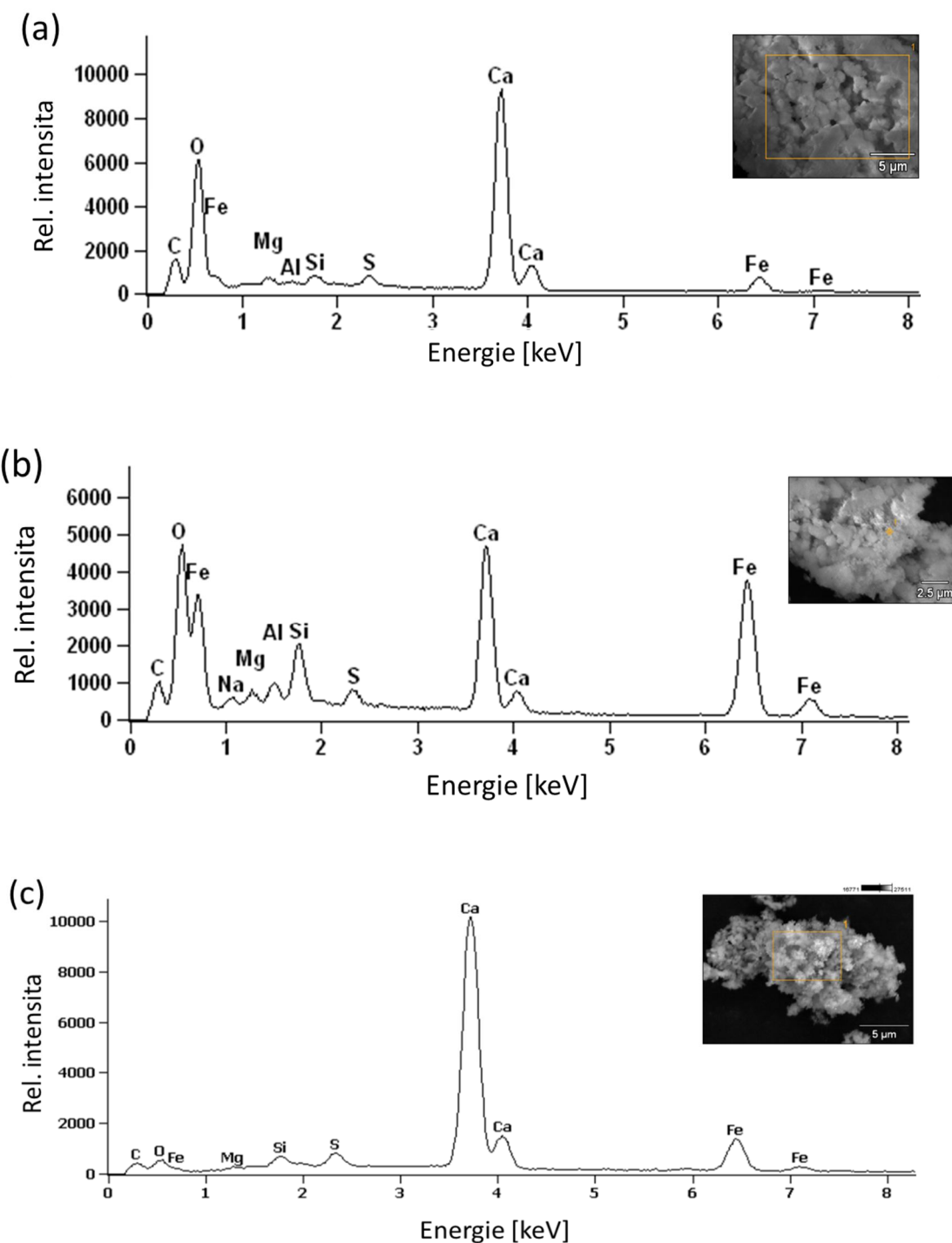
Morfologie a prvkové složení byly studovány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) v kombinaci s energiově-disperzním detektorem (EDX). Ze série

snímků pořízených na SEM (obr. 23) jsou patrné rozdíly mezi velkými krystaly vápenaté matrice (CaCO_3 a CaO) a nanočásticemi nulamocného železa.



Obrázek 23: Snímky nanokompozitů (a) OS_2 a (b) OS_5 pořízené skenovacím elektronovým mikroskopem.

Pro prvkovou analýzu vzorků byl využit EDX detektor, a to pro dva typy měření. Prvním typem byly proměřeny větší plochy vzorků (obr. 24 (a, c)) a druhý typ záznamu byl pořízen pro bodovou analýzu (obr. 24 (b)). Na vložených mikrofotografiích (obr. 24) jsou vyznačené oblasti, ze kterých bylo načítáno EDX spektrum. Pod nimi pak jsou zobrazeny spektra ukazující prvkové složení ve zkoumaných oblastech. Spektra se dle měřené oblasti různí v intenzitách spektrálních čar příslušejících jednotlivým prvkům. Tyto rozdíly jsou způsobeny heterogenitou vzorku.



Obrázek 24: EDX spektra vzorků (a, b) OS_2 a (c) OS_5, kde (a, c) jsou spektra z větší oblasti a (b) je spektrum z bodu.

Prvkové složení bylo získáno pomocí rentgenové fluorescenční spektroskopie a kompletní výsledky jsou uvedeny v tabulce 6. Nejvyšší procentuální zastoupení mají hlavní složky nanokompozitu, což je vápník a železo. Jako příměsi jsou zde zastoupeny

především křemík (jehož přítomnost se dá předpokládat, protože se jedná o přírodní materiál), síra, mangan, hořčík atd. Tyto výsledky jsou velmi podobné s prvkovým složením prekurzoru.

Tabulka 6: Prvkové složení vzorků OS_2 a OS_5 stanovené rentgenovou fluorescenční spektroskopií.

Vzorek:	OS_2		OS_5	
Prvek	Koncentrace [hm. %]	Nejistota měření [%]	Koncentrace [hm. %]	Nejistota měření [%]
Vápník	32,16	0,10	49,92	0,09
Železo	8,92	0,13	13,42	0,12
Křemík	0,94	0,79	1,00	0,69
Síra	0,64	0,44	0,94	0,39
Mangan	0,57	0,65	0,91	0,53
Hořčík	0,42	0,71	0,65	0,69
Hliník	0,35	1,53	0,56	1,31
Sodík	0,34	1,66	0,53	1,29
Fosfor	0,15	2,65	0,23	2,31
Stroncium	0,12	0,46	0,19	0,45
Chlor	0,06	2,88	0,12	2,10
Draslík	0,04	3,19	0,06	2,71
Níkl	0,01	4,31	0,02	4,18
Zinek	0,01	3,54	0,02	9,61
Titan	0,01	9,55	0,01	4,45
Měď	0,01	7,27	0,01	6,41

Studium vlivu nanočástic a nanokompozitů na hodnoty pH a oxidačně redukční potenciál (ORP) může přinést základní informaci o vlastnostech materiálů, zejména s ohledem na aplikační potenciál v reduktivních technologiích čištění vod. Tyto vlastnosti

pak mohou mít vliv na biologické a chemické oxidačně-redukční procesy, kde právě nízká hodnota ORP určuje vysoký redukční potenciál zkoumaného materiálu.

V této práci proto byly stanoveny hodnoty pH a ORP vzorků ve vodném prostředí v různých časech. Pro srovnání byly stanoveny hodnoty pH a ORP i pro výchozí materiál a komerčně dostupné nanočástice nulamocného železa, konkrétně materiál NANO FER STAR, číslo šarže 197 (NF. STAR, č. š. 197). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 7. Hodnoty pH jednotlivých vzorků se pohybovaly v zásadité oblasti a zřejmě závisely na složení materiálů. Zásadité hodnoty pH u vzorků OS_2 a OS_5 pak mohou být spjaty s procesem „hašení vápna“ což souvisí s vysokým obsahem CaO. Vzorek OS_5, který má nejvyšší hodnotu pH, obsahuje i nejvyšší obsah CaO, což potvrzuje závislost pH na obsahu CaO. Zatímco však hodnoty pH pro všechny vzorky byly po čas měření (72 hodin) zhruba konstantní, hodnoty ORP se s časem významně měnily. Hodnoty ORP nanočástic nulamocného železa NF. STAR a kompozitního prekursoru OS_K během 72 hodin postupně vzrostly ze záporných hodnot (–105 a –117 mV) na hodnoty kladné (112 a 70 mV). U materiálu NF. STAR to nasvědčuje oxidaci přítomných nanočástic železa, vytvoření oxidační vrstvy a s tím spojenou pasivaci jejich povrchu. Proces oxidace nanočástic u materiálu NF. STAR proběhl již během prvních 24 hod. U materiálu OS_K jsou zřejmě také přítomné fáze schopné vytvářet reduktivní prostředí, které během měření také prošly oxidací mající za následek zvýšení hodnoty ORP. Tyto fáze však nebylo možné použitými technikami jednoznačně identifikovat. Hodnoty ORP redukovaných kompozitů OS_2 a OS_5 se po celou dobu měření držely v negativních hodnotách (pod –50 mV). U těchto kompozitů to může být způsobeno vlivem pH (nZVI jsou reaktivnější v kyselých pH a řada redukčních procesů je na pH závislá), které může bránit oxidaci železa.

Tabulka 7: Hodnoty pH a ORP vzorků OS_2, OS_5, OS-K a reference, kterou byly nanočástice nulamocného železa NF. STAR, č. š. 197.

Označení vzorku	pH				ORP [mV]			
	0 h	24 h	48 h	72 h	0 h	24 h	48 h	72 h
OS_2	10,6	10,5	10,3	10,1	-90	-80	-51	-80
OS_5	12,9	12,6	12,7	12,5	-109	-199	-177	-130
OS_K	8,2	8,2	8,2	8,2	-117	-14	36	70
NF. STAR, č.š. 197	9,1	9,3	9,1	9,1	-105	80	98	112

4.4 Nanokompozity připravené z kalů ČDV ve Zlatých Horách

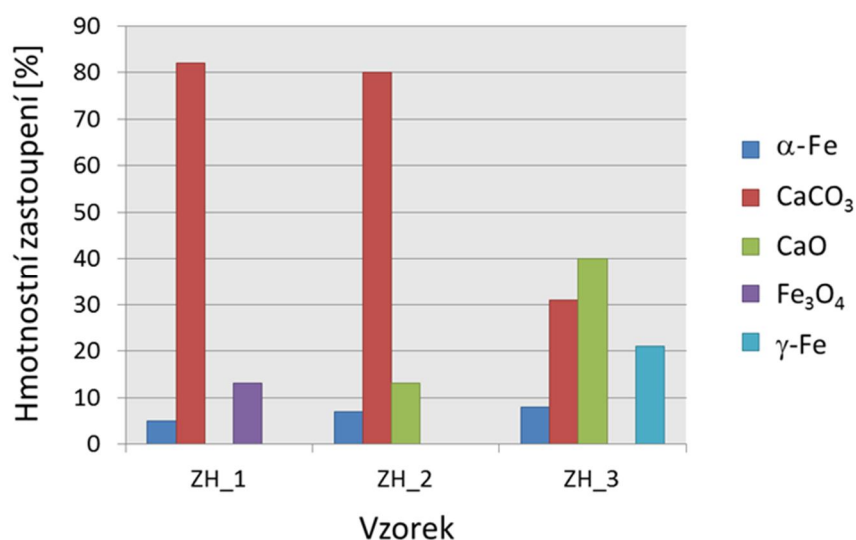
Z prvkového složení kalů ZH_K (kap. 4.2) vyplývá, že tento kal obsahuje ve vysokých koncentracích i jiné kovy než je železo, jehož procentuální zastoupení je daleko nižší než u kalu OS_K, a jeho další využití je tudíž omezeno. Z tohoto důvodu byly provedeny pouze tři pokusy o jeho zpracování pomocí redukční laboratorní fluidní pece. Podrobný popis jednotlivých pokusů je uveden v tabulce 8. Parametry redukce byly voleny obdobně jako v případě zpracování kalů OS_K. Jako redukční činidlo byl použit plyn vodík o průtoku 20 L/h o mírném přetlaku 20 mbar uvnitř pece. Teploty redukce byly zvoleny 400 °C, 500 °C a 600 °C. Doba redukce byla vždy 6 hodin. Z důvodu velké tvrdosti a hrudkovitosti vysušeného materiálu bylo nutné jej před použitím rozmělnit pomocí kulového mlýna. Do pece bylo dávkováno vždy 80 g vysušeného, mletého a přesetého prekurzoru. Připravené vzorky (ZH_1 až ZH_3) byly také na vzduchu stabilní a byly následně charakterizovány pouze pomocí XRD a Mössbauerovy spektroskopie vzhledem k velice omezeným možnostem využití těchto materiálů.

Tabulka 8: Parametry redukce kalů z ČDV ve Zlatých Horách pro jednotlivé vzorky označené ZH_1 až ZH_3.

Označení kompozitu	Parametry syntézy:	
	Teplota	Čas
	[°C]	[min]
ZH_1	400	360
ZH_2	500	360
ZH_3	600	360

Nejprve byla provedena analýza fázového složení pomocí XRD. Jednotlivé záznamy pro vzorky ZH_1 až ZH_3 jsou uvedeny v příloze (obr. 34-36). Vyhodnocené záznamy jsou shrnuty v grafu (obr. 25) a tabulce 9. Z uvedených výsledků je patrná velká podobnost složení připravených materiálů ZH_1 až 3 a OS_1 až 7. Po redukci byly stanoveny krystalické fáze příslušející nulamocnému železu α -Fe, uhličitanu vápenatému CaCO_3 , oxidu vápenatému CaO, magnetitu Fe_3O_4 a γ -Fe. Při detailnějším porovnání jednotlivých materiálů bylo zjištěno několik odlišností oproti redukci kalů OS_K.

U kalů OS_K dochází k vyšší tvorbě oxidu vápenatého (tedy přeměně původní matrice tvořené CaCO_3) při redukci při 500 i 600 °C oproti kalům ZH_K. Oxid vápenatý CaO je zde přítomen zhruba jen v polovičních množstvích. Redukce železo obsahujících látek je také odlišná. Při 400 °C je část trojmocného železa redukována jak na nulamocné železo, tak na železo dvojmocné a v připraveném materiálu (ZH_1) byl přítomen i magnetit. U kalu OS_K, redukováného za stejných podmínek, magnetit nebyl přítomen. Vzorek ZH_2, který byl redukován při 500 °C, neobsahoval karbid železa, který ale byl pozorován u vzorku OS_4 redukováného za stejných podmínek. Krystalická fáze železa a uhlíku byla potvrzena až u vzorku ZH_3 redukováného při 600 °C, a to ve formě $\gamma\text{-Fe}$.

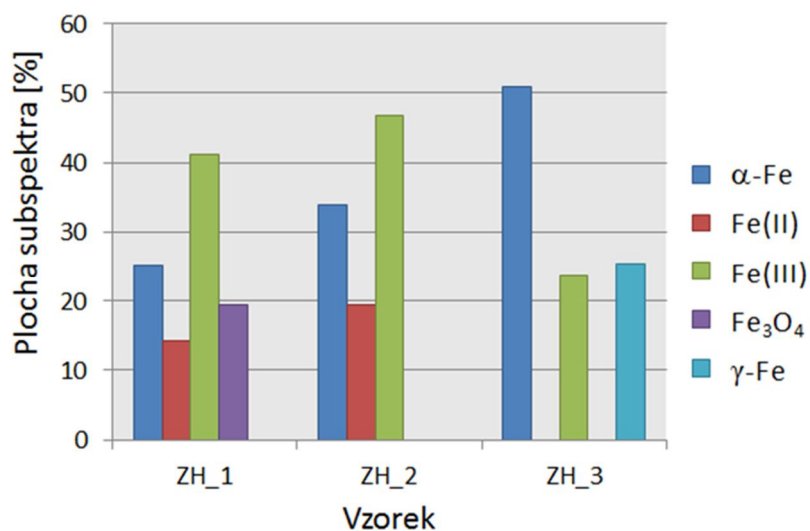


Obrázek 25: Graf fázového složení vzorků ZH_1 až ZH_3 určeného RTG práškovou difrakcí.

Tabulka 9: Hmotnostní zastoupení a minimální koherentní domény vzorků ZH_1 až ZH_3 určené RTG práškovou difrakcí.

Označení vzorku	Syntéza	Fáze	Zastoupení [hm. %]	Velikost koherentních domén [nm]
ZH_1	T = 400 °C t = 6 h	α -Fe	5	40
		CaCO ₃	82	66
		Fe ₃ O ₄	13	--
ZH_2	T = 500 °C t = 6 h	α -Fe	7	50
		CaO	13	--
		CaCO ₃	80	59
ZH_3	T = 600 °C t = 6 h	α -Fe	8	45
		γ -Fe	21	--
		CaO	40	41
		CaCO ₃	31	68

Bližší studii železo obsahujících fází nám umožnila Mössbauerova spektroskopie. V grafu (obr. 26) a tabulce 10 jsou uvedeny výsledky získané pomocí této metody. Na rozdíl od vzorků získaných redukcí kalu OS_K obsahovaly vzorky ZH_1 až ZH_3 i jiné formy železo obsahujících složek. Kromě α -Fe a sloučenin obsahujících Fe(III) byly identifikovány i sloučeniny obsahující Fe(II), magnetit Fe₃O₄ a γ -Fe. Porovnáním bylo zjištěno, že redukce trojmocného železa v ZH_K je daleko pomalejší než u OS_K. Zatímco OS_K po redukcí při 400 °C obsahuje 86 % nulamocného železa a jen 14 % trojmocného železa, kal ZH_K po redukcí při 400 °C obsahuje 35 % nezredukovaného trojmocného železa, a jen 34 % nulamocného železa. Navíc jsou zde přítomny fáze obsahující dvoumocné železo a magnetit, které se dají považovat za meziprodukty redukčního procesu. Při vyšších teplotách pak zcela vymizí fáze magnetitu (ZH_2) a při 600 °C i dvoumocné železo (ZH_3). Při 600 °C se ve vzorku objevila fáze obsahující γ -Fe.



Obrázek 26: Graf fázového složení vzorků ZH_1 až ZH_3 určený Mössbauerovou spektroskopií.

Tabulka 10: Parametry spektrálních komponent vzorků ZH_1 až ZH_3 určené Mössbauerovou spektroskopií.

Označení vzorku	Syntéza	Fáze	Plocha subspektra [%]	Komponenta	$\delta \pm 0,01$ [mm/s]	$\Delta E_Q \pm 0,01$ [mm/s]	$B_{hf} \pm 0,3$ [T]	Γ [mm/s]
ZH_1	T = 400 °C t = 6 h	α -Fe	34	Sextet	0,00	--	33,24	0,33
		Fe (II)	12	Dublet	0,86	1,85	--	0,58
		Fe (III)	35	Dublet	0,38	0,93	--	0,58
		Fe ₃ O ₄	8	Sextet (t)	0,27	--	49,00	0,31
		Fe ₃ O ₄	11	Sextet (o)	0,67	--	46,01	0,41
ZH_2	T = 500 °C t = 6 h	α -Fe	45	Sextet	0,00	--	33,25	0,31
		Fe (II)	16	Dublet	0,94	2,06	--	0,47
		Fe (III)	39	Dublet	0,32	0,83	--	0,58
ZH_3	T = 600 °C t = 6 h	α -Fe	58	Sextet	0,00	--	33,30	0,29
		Fe (III)	17	Dublet	0,31	0,69	--	0,58
		γ -Fe	25	Singlet	-0,09	--	--	0,30

kde δ je isomerní posun, ΔE_Q kvadrupólové štěpení, B_{hf} hyperjemné magnetické pole a Γ je šířka spektrální čáry.

4.5 Zhodnocení vlastností připravených kompozitních materiálů pro environmentální aplikace

V rámci této práce byly připraveny kompozitní materiály, jejichž složení se značně lišilo. To bylo dáno jednak rozdílným složením vstupních materiálů, jednak různými podmínkami procesu zpracování (především teplota redukce). Výběr vstupního prekursoru měl vliv nejen na prvkové složení připravených materiálů, ale i na fáze, které redukcí vznikly. Fázové složení, především přítomnost CaCO_3 , CaO a $\alpha\text{-Fe}$, bylo možno také ovlivnit použitou teplotou redukce.

Vstupní materiál ZH_K byl označen jako nevhodný prekursor pro další zpracování díky vysokým koncentracím prvků (Zn, Si, Mg, Al, Mg a Cu), které jsou nevhodné pro environmentální aplikace. Navíc bylo zpracováním dosaženo jen částečné redukce železa na $\alpha\text{-Fe}$, a to i při nejvyšší použité teplotě 600 °C. Ve vzorcích se tak ve významném zastoupení objevily fáze jako $\gamma\text{-Fe}$ a fáze obsahující Fe(II) a Fe(III) .

Vstupní materiál OS_K obsahoval podobné prvkové složení jako kal ZH_K, avšak o zcela odlišném procentuálním zastoupení. Zatímco prvky Ca a Fe tvořily podstatnou část materiálu, ostatní prvky byly přítomny jen v minimálních koncentracích. Redukcí tohoto prekursoru byly získány dva zajímavé nanokompozitní materiály, jmenovitě OS_2, který vznikl redukcí při 400 °C, a OS_5, který vznikl redukcí při 550°C. Převážná část železoobsahujících fází byla v obou případech tvořena $\alpha\text{-Fe}$. Rozdíl mezi těmito vzorky byl především ve vápenaté matici: vzorek OS_2 převážně obsahoval CaCO_3 , vzorek OS_5 obsahoval především CaO . Z pohledu aplikací mohou být tyto složení velmi zajímavá. Ve vodném prostředí oba vzorky významně ovlivnily jeho pH. Vzorek OS_2 udržoval po čas měření hodnotu pH prostředí v rozmezí 10,1 - 10,6. Vzorek OS_5 udržoval pH prostředí více zásadité, a to v rozmezí 12,5 - 12,9. Hodnoty pH zřejmě ovlivnily i ORP těchto materiálů. Hodnoty ORP se pohybovaly po celou dobu měření ve velmi nízkých hodnotách, na rozdíl od samotného železa. ORP vzorku OS_2 se pohybovalo v rozmezí od -51 do -90 mV, ORP vzorku OS_5 pak dosahovalo hodnot ORP mezi -109 až -199 mV. Nanočástice nulamocného železa však během měření vzrostla do kladných hodnot. Toto chování připravených materiálů by mohlo být velmi zajímavé při aplikacích, především pak při odbourávání případných polutantů.

5 Závěr

V rámci této diplomové práce byly připraveny nové kompozitní nanomateriály obsahující nanočástice nulamocného železa ve vápenaté matrici. K jejich přípravě byly využity alternativní prekurzory, jimiž byly kaly z čistíren důlních vod. Pro přípravu materiálů byly získány dva různé druhy kalů, a to z čistírny důlních vod ve Zlatých Horách a z čistírny důlních vod v Oslavanech. V první řadě byly tyto kaly charakterizovány z hlediska prvkového složení (fluorescenční spektroskopie, energiově-disperzní spektroskopie), morfologie (SEM) a fázového složení (XRD, Mössbauerova spektroskopie). Kal z Oslavan vykazoval pro přípravu kompozitů daleko lepší složení než kal ze Zlatých Hor. Ačkoliv oba materiály měly obdobné složení z pohledu složek obsahujících vápník a železo, kal ze Zlatých Hor obsahoval velké množství příměsí v nezanedbatelném procentuálním zastoupení. Kromě Fe a Ca obsahoval Zn, Mn, Si, Al, Mg a Cu. Přestože byl tento kal shledán jako nevhodný prekurzor pro další použití v environmentálních aplikacích, byl i on podroben několika redukcím.

Kompozitní nanomateriály získané redukcí kalu z Oslavan za různých teplot (350 - 600 °C) byly charakterizovány stejnými technikami jako jejich prekurzor. Bylo pozorováno, že již při 350 °C dochází k částečné redukci materiálu. Významnými teplotami pro redukci byly 400 °C a 550 °C, tj. teploty, při kterých vznikalo pouze nulamocné železo. U teplot mezi těmito krajními hodnotami vzniká i karbid železa jako produkt reakce mezi železoobsahujícími fázemi a oxidem uhličitým, který vzniká při přeměně uhličitanu vápenatého na jeho oxid. Vzorky připravené při 400 °C (OS_2) a 550 °C (OS_5) byly podrobeny širší analýze (studium morfologie, složení). Závěrem, byly studovány vlastnosti nanokompozitů ve vodě, jelikož jsou klíčové pro budoucí aplikaci tohoto materiálu. Studovány byly schopnosti kompozitů měnit hodnotu pH a ORP. Oba materiály, stejně jako prekurzor či samotné nZVI, významně v průběhu času neměnily hodnotu pH. Samotná hodnota pH však byla pro oba kompozity daleko zásaditější v porovnání s prekurzorem a nZVI. To je zřejmě dáno přítomností oxidu vápenatého, který ve vodném prostředí reaguje na hydroxid vápenatý (tzv. hašení vápna). Zajímavé byly i vlastnosti kompozitů z hlediska hodnot ORP, které jsou v této práci také diskutovány.

Kompozitní nanomateriály získané redukcí kalu ze Zlatých Hor za různých teplot (400 °C, 500 °C a 600 °C) byly charakterizovány stejnými technikami jako kompozity z Oslavan a jejich prekurzor. Jiný charakter vstupního materiálu měl za následek

formování kompozitu o odlišném chemickém a strukturním složení. Významným závěrem bylo, že redukce tohoto materiálu je pomalejší a musí probíhat za vyšších teplot. Vápenatá matrice se přeměňuje pomaleji a vznikají meziprodukty redukce obsahující dvoumocné železo a magnetit. Karbid železa Fe_3C zde nevzniká, ale redukcí při 600 °C vzniká fáze obsahující $\gamma\text{-Fe}$.

Závěrem této práce může být poznamenáno, že připravené nanomateriály jsou zajímavé z pohledu jejich uplatnění v environmentálních aplikacích, úspěšně byly provedeny redukce daných prekurzorů a jejich dalším studiem (např. studium odbourávání běžných polutantů) může být potvrzeno nebo vyvráceno jejich další využití.

6 Reference

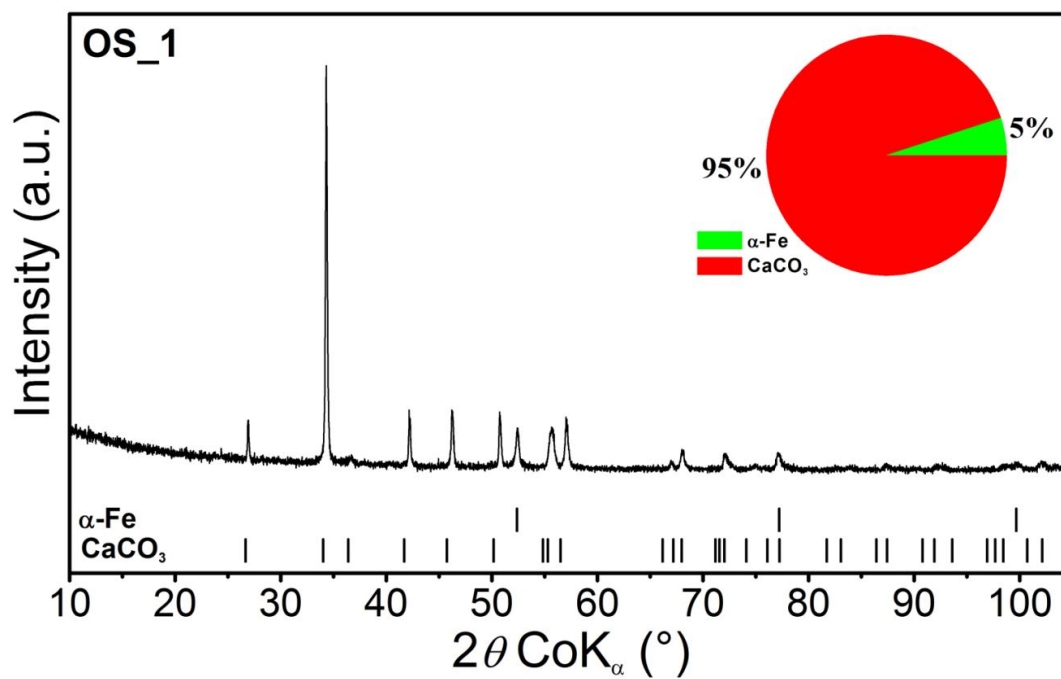
1. Biryukov, A. S., Gavrikov, V. F., Nikiforova, L. O., Shcheglov, V. A. New physical methods of disinfection of water. *J. Russ. Laser Res.* **26**, 13–25 (2005).
2. Acher, A. Fischer, E., Turnheim, R., Manor, Y. Ecologically friendly wastewater disinfection techniques. *Water Res.* **31**, 1398–1404 (1997).
3. Neale, P. A., Antony, A., Bartkow, M. E., Farré, M. J., Heitz, A., Kristiana, I., Tang, J. Y., Escher, B. I. Bioanalytical assessment of the formation of disinfection byproducts in a drinking water treatment plant. *Environ. Sci. Technol.* **18**, 10317–10325 (2012).
4. Shah, A. D., Mitch, W. A. Halonitroalkanes, halonitriles, haloamides, and N-nitrosamines: A critical review of nitrogenous disinfection byproduct formation pathways. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 119–131 (2012).
5. Pinto, A. J., Xi, C., Raskin, L. Bacterial community structure in the drinking water microbiome is governed by filtration processes. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 8851–8859 (2012).
6. Li, Q., Mahendra, S., Lyon, D. Y., Brunet, L., Liga, M. V., Li, D., Alvarez, P. J. J. Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: potential applications and implications. *Water Res.* **42**, 4591–4602 (2008).
7. Karn, B., Kuiken, T., Otto, M. Nanotechnology and in situ remediation: A review of the benefits and potential risks. *Environ. Heal. Perspect.* **117**, 1813–1831 (2009).
8. Qu, X., Brame, J., Li, Q., Alvarez, P. J. J. Nanotechnology for a safe and sustainable water supply: Enabling integrated water treatment and reuse. *Acc. Chem. Res.* **46**, 834–843 (2012).
9. Zhang, W. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *J. Nanopart. Res.* **5**, 323–332 (2003).
10. Ju-Nam, Y., Lead, J. R. Manufactured nanoparticles: an overview of their chemistry, interactions and potential environmental implications. *Sci. Total Environ.* **400**, 396–414 (2008).
11. Keenan, C. R., Sedlak, D. L. Factors affecting the yield of oxidants from the reaction of nanoparticulate zero-valent iron and oxygen. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 1262–1267 (2008).
12. Noubactep, C., Caré, S., Crane, R. Nanoscale metallic iron for environmental remediation: Prospects and limitations. *Water, Air, Soil Pollut.* **223**, 1363–1382 (2012).

13. Yan, W., Lien, H.-L., Koel, B. E., Zhang, W. Iron nanoparticles for environmental clean-up: recent developments and future outlook. *Environ. Sci. Process. Impacts* **15**, 63–77 (2013).
14. Nurmi, J. T., Tratnyek, P. G., Sarathy, V., Baer, D. R., Amonette, J. E., Pecher, K., Wang, C., Linehan, J. C., Matson, D. W., Penn, R. L., Driessen, M. D. Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: spectroscopy, electrochemistry, and kinetics. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 1221–1230 (2005).
15. Li, X., Zhang, W. Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticles: A study with high resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS). *J. Phys. Chem. C* **111**, 6939–6946 (2007).
16. Kanel, S. R., Manning, B., Charlet, L., Choi, H. Removal of arsenic(III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 1291–1298 (2005).
17. Hwang, Y. H., Kim, D. G., Shin, H. S. Mechanism study of nitrate reduction by nano zero valent iron. *J. Hazard. Mater.* **185**, 1513–1521 (2011).
18. O'Carroll, D., Sleep, B., Krol, M., Boparai, H., Kocur, C. Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. *Adv. Water Resour.* **51**, 104–122 (2013).
19. Černík, M. a kol. *Chemicky podporované in situ sanační technologie*. VŠCHT Praha, 1. vydání (2010).
20. Kim, H. J., Phenrat, T., Tilton, R. D., Lowry, G. V. FORP nanoparticles remain mobile in porous media after aging due to slow desorption of polymeric surface modifiers. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 3824–3830 (2009).
21. Sirk, K. M., Saleh, N. B., Phenrat, T., Kim, H.-J., Dufour, B., Ok, J., Golas, P. L., Matyjaszewski, K., Lowry, G. V., Tilton, R. D. Effect of adsorbed polyelectrolytes on nanoscale zero valent iron particle attachment to soil surface models. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 3803–3808 (2009).
22. Xiao, S., Wu, S., Shen, M., Guo, R., Huang, Q., Wang, S., Shi, X. Polyelectrolyte multilayer-assisted immobilization of zero-valent iron nanoparticles onto polymer nanofibers for potential environmental applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **1**, 2848–55 (2009).
23. Dror, I., Jacov, O. M., Cortis, A., Berkowitz, B. Catalytic transformation of persistent contaminants using a new composite material based on nanosized zero-valent iron. *Appl. Mater. Interfaces* **4**, 3416–3423 (2012).
24. Horzum, N., Demir, M. M., Nairat, M., Shahwan, T. Chitosan fiber-supported zero-valent iron nanoparticles as a novel sorbent for sequestration of inorganic arsenic. *RSC Adv.* **3**, 7828–7837 (2013).

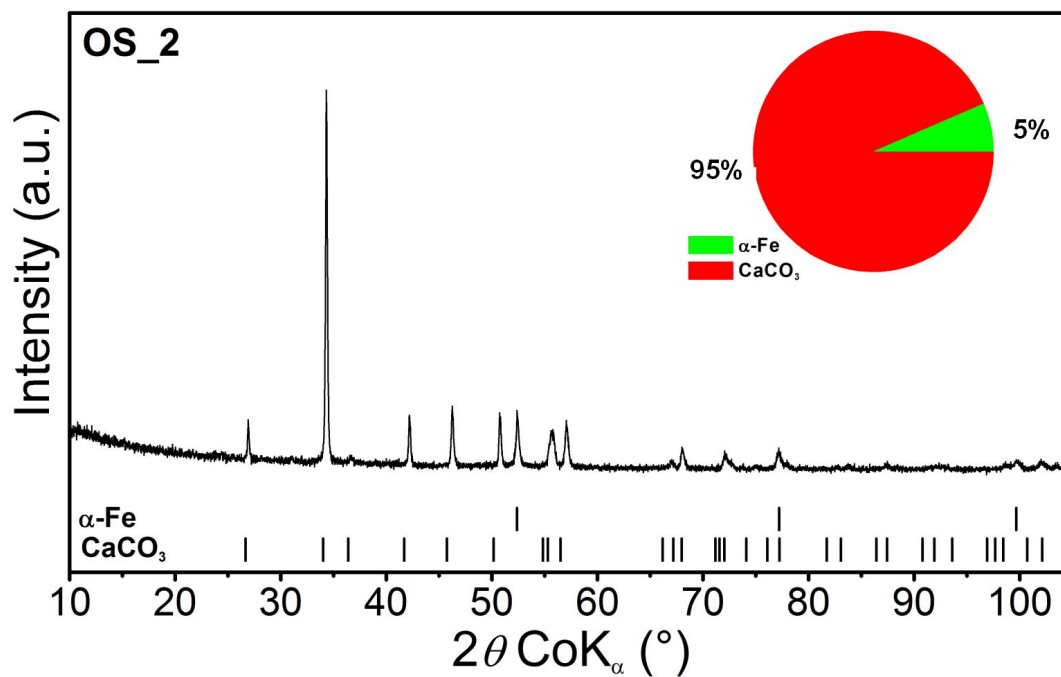
25. Shi, L., Lin, Y. M., Zhang, X., Chen, Z. Synthesis, characterization and kinetics of bentonite supported nZVI for the removal of Cr(VI) from aqueous solution. *Chem. Eng. J.* **171**, 612–617 (2011).
26. Sunkara, B., Zhan, J., He, J., McPherson, G. L., Piringner, G., John, V. T. Nanoscale zerovalent iron supported on uniform carbon microspheres for the in situ remediation of chlorinated hydrocarbons. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2**, 2854–2862 (2010).
27. Hoch, L. B., Mack, E. J., Hydutsky, B. W., Hershman, J. M., Skluzacek, J. M., Mallouk, T. E. Carbothermal synthesis of carbon-supported nanoscale zero-valent iron particles for the remediation of hexavalent chromium. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 2600–2605 (2008).
28. Zhan, J., Kolesnichenko, I., Sunkara, B., He, J., McPherson, G. L., Piringner, G., John, V. T. Multifunctional iron-carbon nanocomposites through an aerosol-based process for the in situ remediation of chlorinated hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 1949–1954 (2011).
29. Yan, W., Herzing, A. a, Li, X., Kiely, C. J., Zhang, W. Structural evolution of Pd-doped nanoscale zero-valent iron (nZVI) in aqueous media and implications for particle aging and reactivity. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 4288–4294 (2010).
30. Kustov, L. M., Finashina, E. D., Shuvalova, E. V., Tkachenko, O. P., Kirichenko, O. Pd-Fe nanoparticles stabilized by chitosan derivatives for perchloroethene dechlorination. *Environ. Int.* **37**, 1044–1052 (2011).
31. Mossa-Hosseini, S., Ataie-Ashtiani, B., Kholghi, M. Nitrate reduction by nano-Fe/Cu particles in packed column. *Desalination* **276**, 214–221 (2011).
32. Lee, C., Sedlak, D. L. Enhanced formation of oxidants from bimetallic nickel-iron nanoparticles in the presence of oxygen. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 8528–8533 (2008).
33. Bokare, A. D., Chikate, R. C., Rode, C. V., Paknikar, K. M. Effect of surface chemistry of Fe-Ni nanoparticles on mechanistic pathways of azo dye degradation. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 7437–7443 (2007).
34. Elsukova, A., Li, Z-A., Möller, C., Spasova, M., Acet, M., Farle, M., Kawasaki, M., Ercius, P., Duden, T. Structure, morphology, and aging of Ag-Fe dumbbell nanoparticles. *Phys. Status Solidi* **208**, 2437–2442 (2011).
35. Marková, Z., Machalová Šišková, K., Filip, J., Čuda, J., Kolář, M., Šafářová, K., Medřík, I., Zbořil, R. Air stable magnetic bimetallic Fe-Ag nanoparticles for advanced antimicrobial treatment and phosphorus removal. *Environ. Sci. Technol.* **47**, 5285–5293 (2013).
36. Kolektiv autorů GEAM. Čištění důlních vod v lokalitě Rosicko-oslovanské černouhelné pánve. Zdroj: <http://www.mesto->

- oslavany.cz/VismoOnline_ActionScripts/File.ashx?id_org=11318&id_dokumenty=81599* 46–47 (2004). Datum citace 15. 12. 2014.
37. Kotris, J. Čištění důlních vod ve zlatohorském rudním revíru. Zdroj: http://slon.diamo.cz/hpvt/2011/_Zahlaz/Z%2010.pdf 16 (2010). Datum citace 15. 12. 2014.
 38. May, L. *An Introduction to Mössbauer Spectroscopy*. New York: Plenum Press. (1971).
 39. Maddock, A. G. *Mössbauer Spectroscopy: Principles & Applications of the Techniques*. Albion: Horwood Publishing Ltd. (1998).
 40. Mašláň, M. *Mössbauerova spektroskopie*. Olomouc: Vydavatelství Univerzity Palackého (1992).
 41. Pechoušek, J., Jančík, D., Frydrych, J., Navařík, J., Novák, P. Setup of Mössbauer spectrometers at RCPTM. *AIP Conf. Proc.* **186**, 186–193 (2012).
 42. Valvoda, V., Polcarová, M., Lukáč, P. *Základy sturkturní analýzy*. Praha: Univerzita Karlova (1992).
 43. Filip, J., Procházka, R. Rentgenová prášková difrakce a fluorescenční spektroskopie. Zdroj: <http://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/rcptm/xrd.pdf> (2010). Datum citace 15. 12. 2014.
 44. Zdroj: <http://www.chempoint.cz/rentgenova-fluorescencni-spektroskopie>. Datum citace 15. 12. 2014.
 45. Vůjtek, M., Kubínek, R., Mašláň, M. *Nanoskopie*. Olomouc: Vydavatelství Univerzity Palackého (2012).
 46. Shi, Z., Nurmi, J. T., Tratnyek, P. G. Effects of nano zero-valent iron on oxidation-reduction potential. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 1586–1592 (2011).
 47. Huber, D. L. Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles. *Small* **1**, 482–501 (2005).
 48. Heřmánek, M. *Iron oxide nanoparticles prepared by thermally induced decomposition of ferrous oxalate dihydrate*. Disertační práce UP v Olomouci (2006).

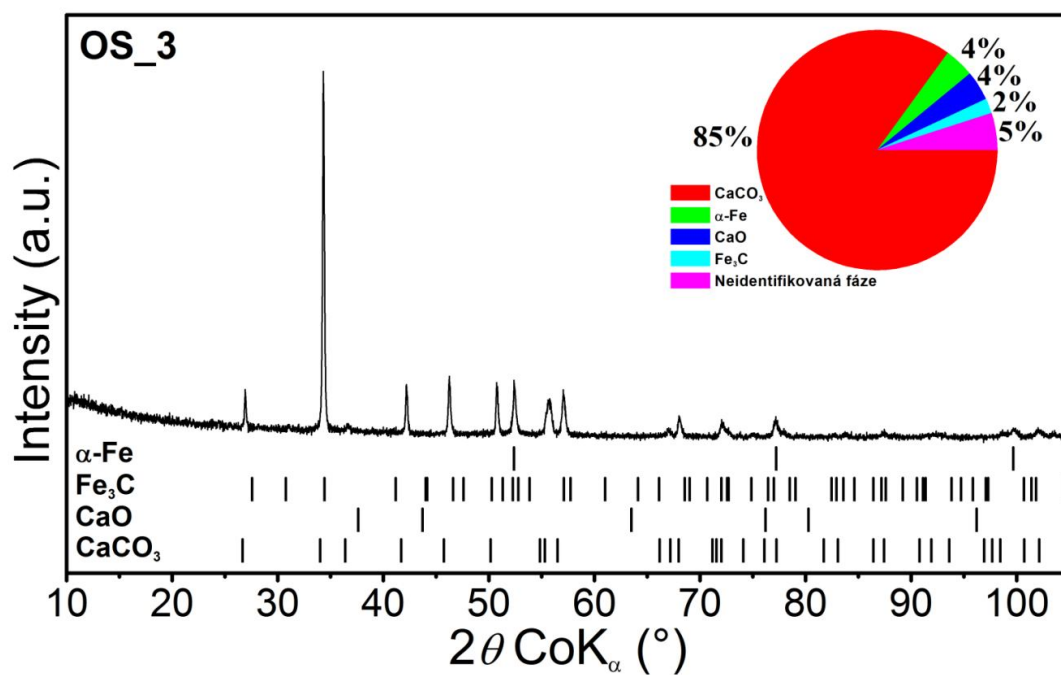
Příloha – záznamy XRD a Mössbauerovská spektra



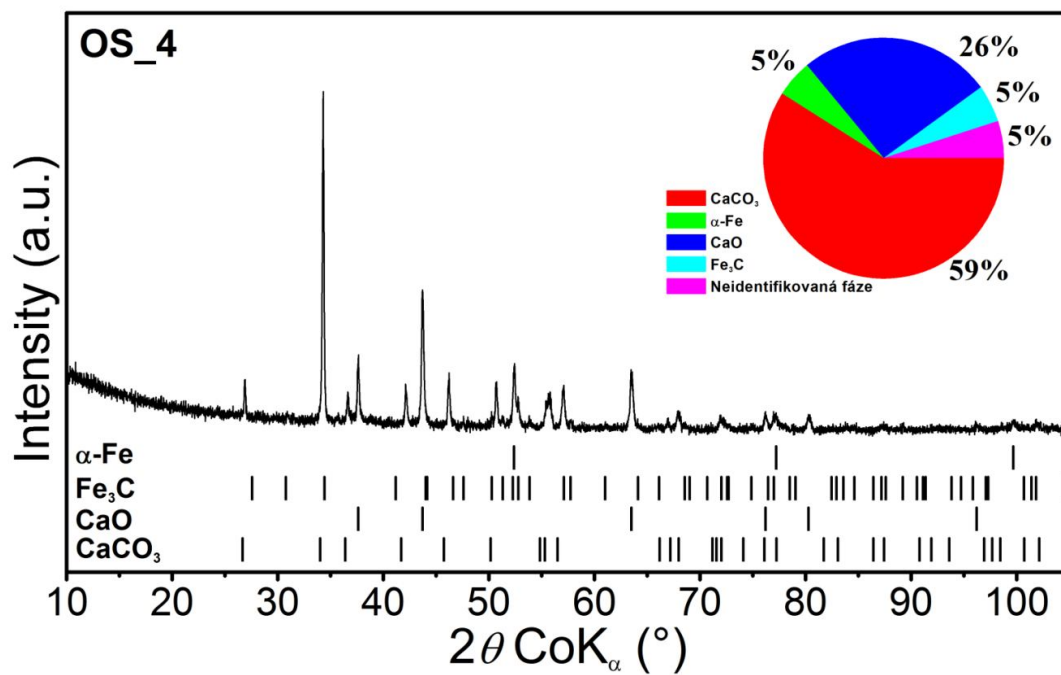
Obrázek 27: XRD záznam vzorku OS_1



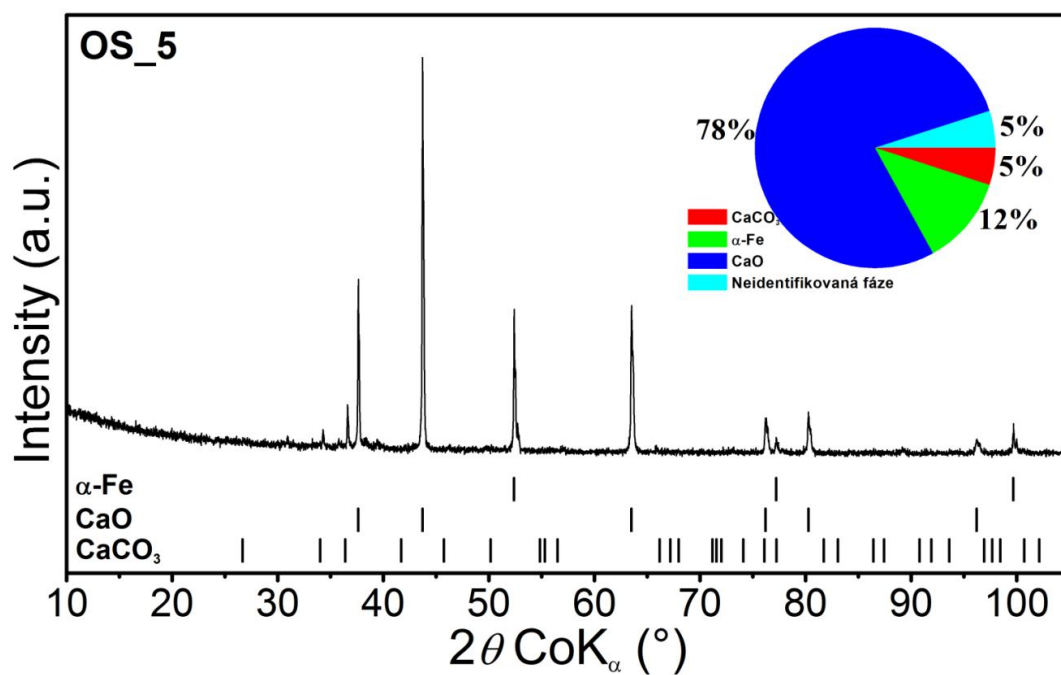
Obrázek 28: XRD záznam vzorku OS_2



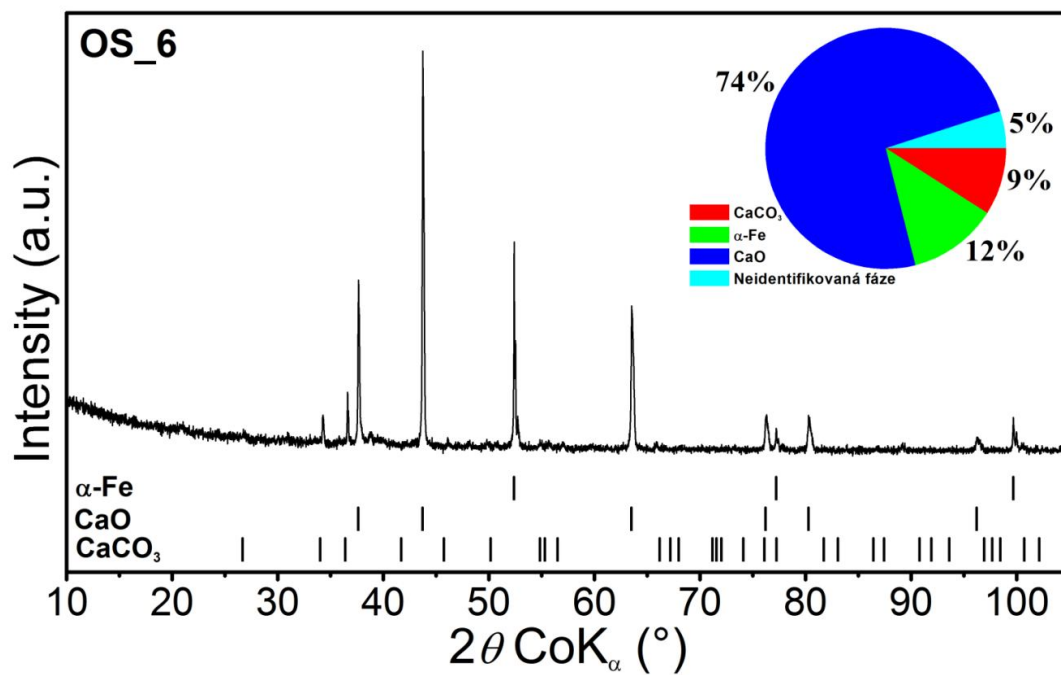
Obrázek 29: XRD záznam vzorku OS_3



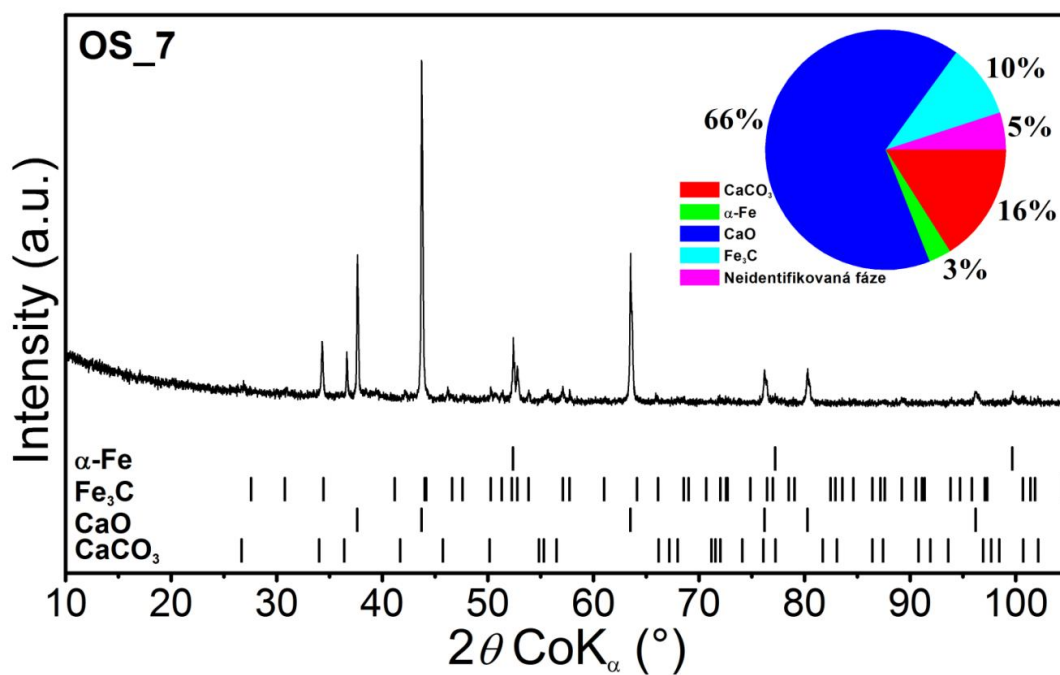
Obrázek 30: XRD záznam vzorku OS_4



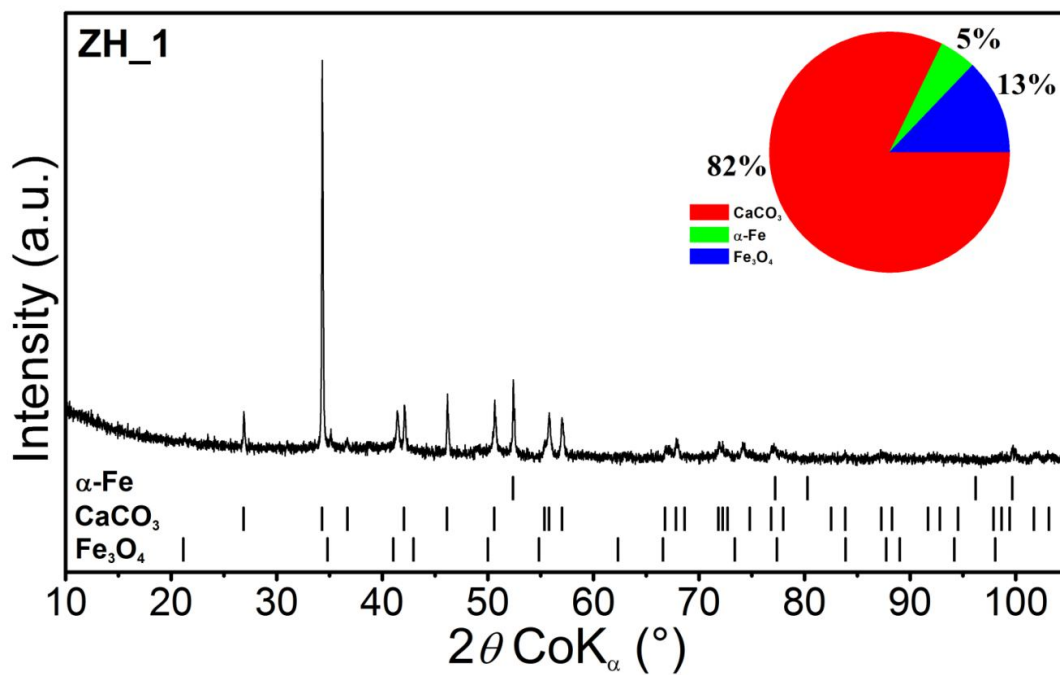
Obrázek 31: XRD záznam vzorku OS_5



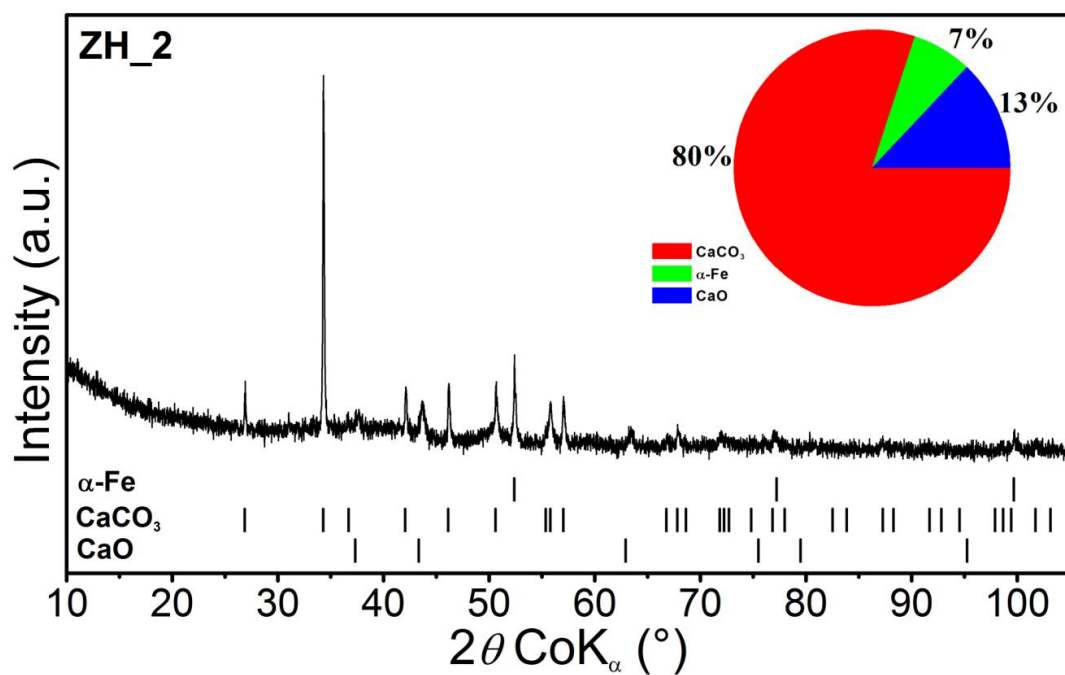
Obrázek 32: XRD záznam vzorku OS_6



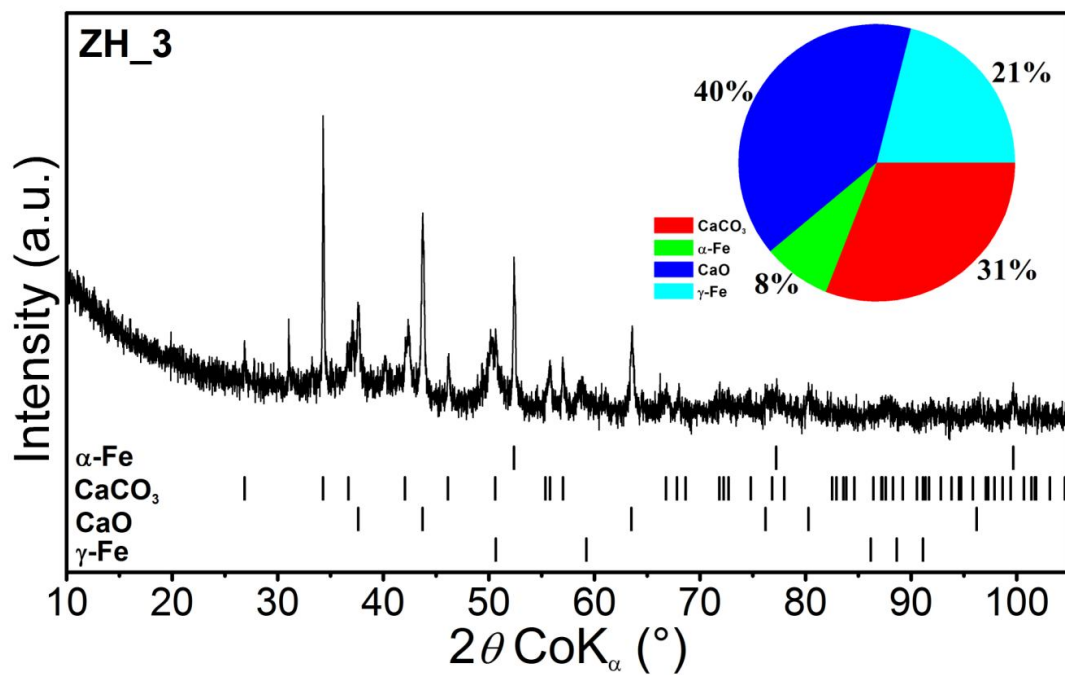
Obrázek 33: XRD záznam vzorku OS_7



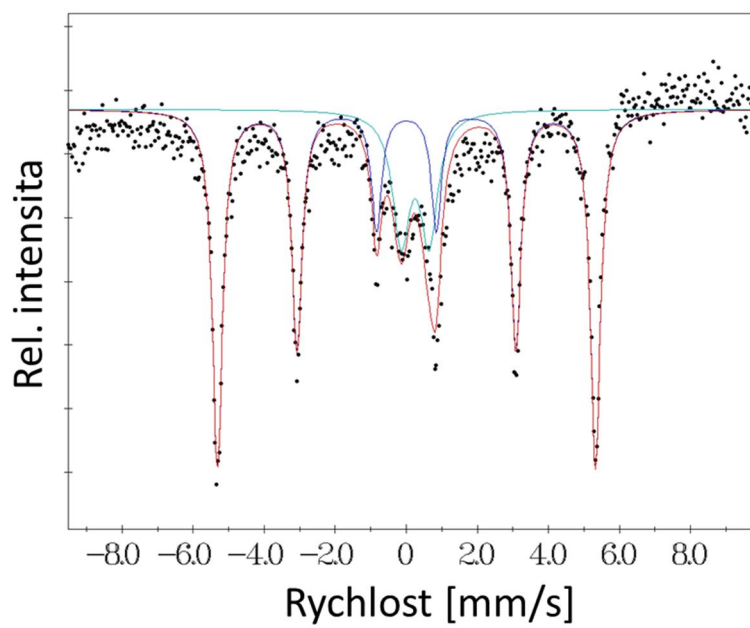
Obrázek 34: XRD záznam vzorku ZH_1



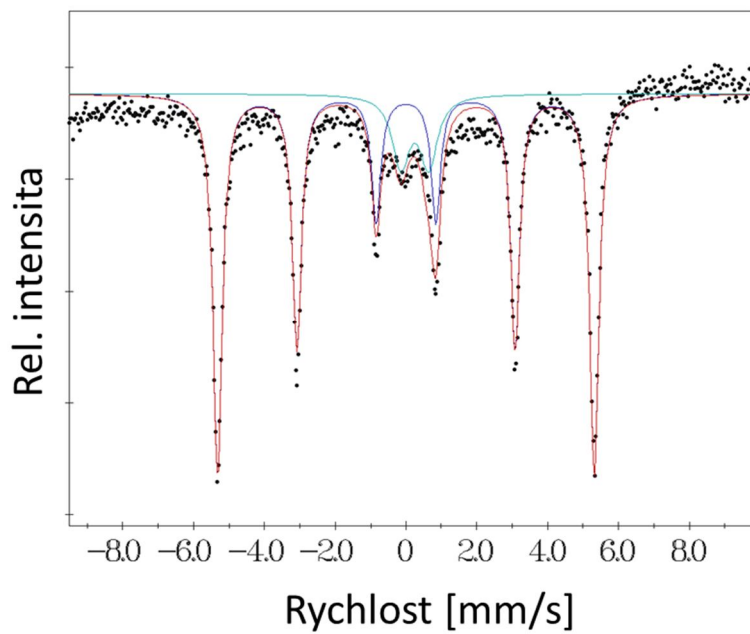
Obrázek 35: XRD záznam vzorku ZH_2



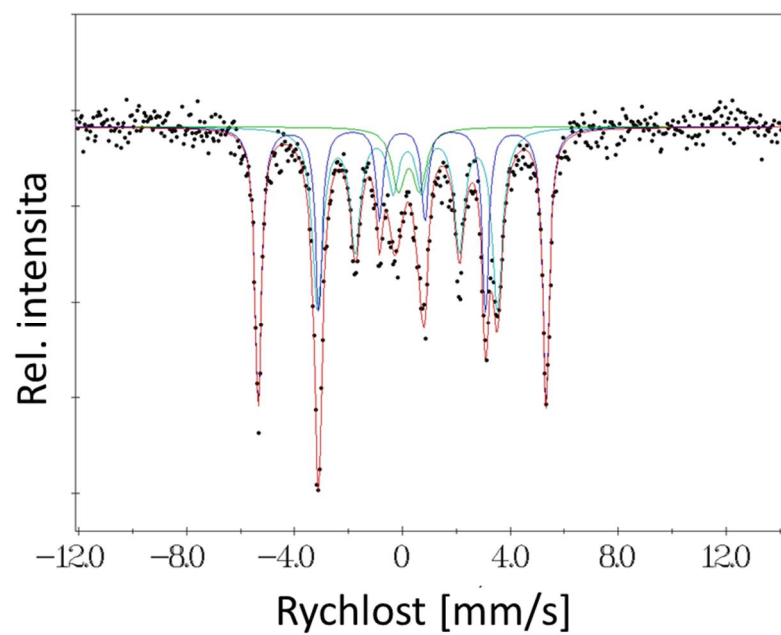
Obrázek 36: XRD záznam vzorku ZH_3



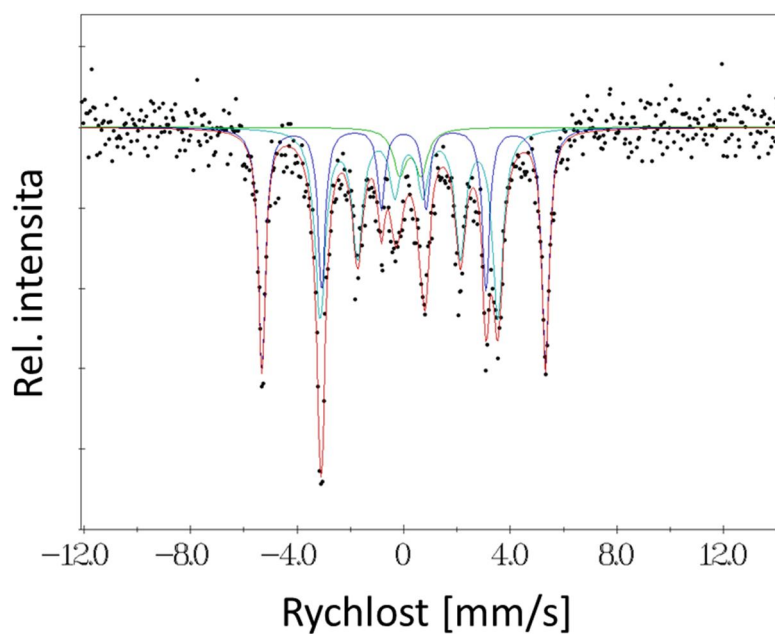
Obrázek 37: Mössbauerovo spektrum vzorku OS_1



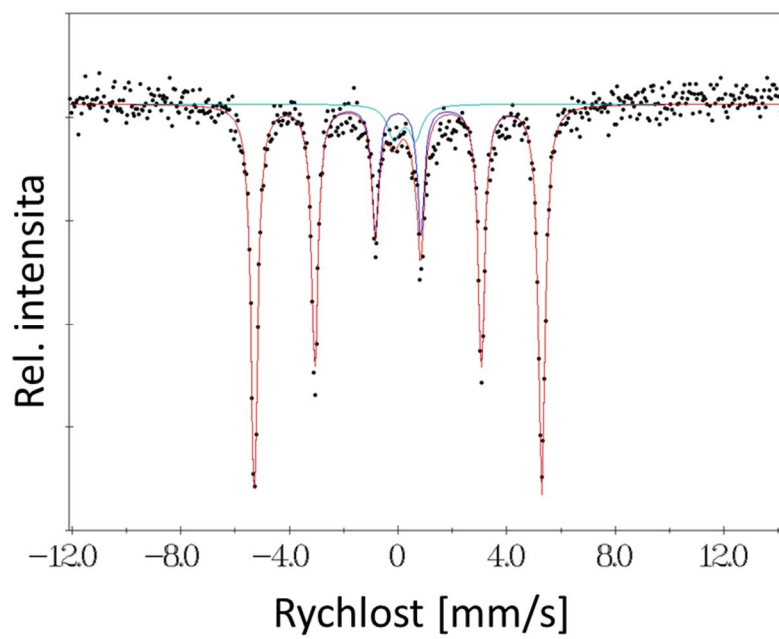
Obrázek 38: Mössbauerovo spektrum vzorku OS_2



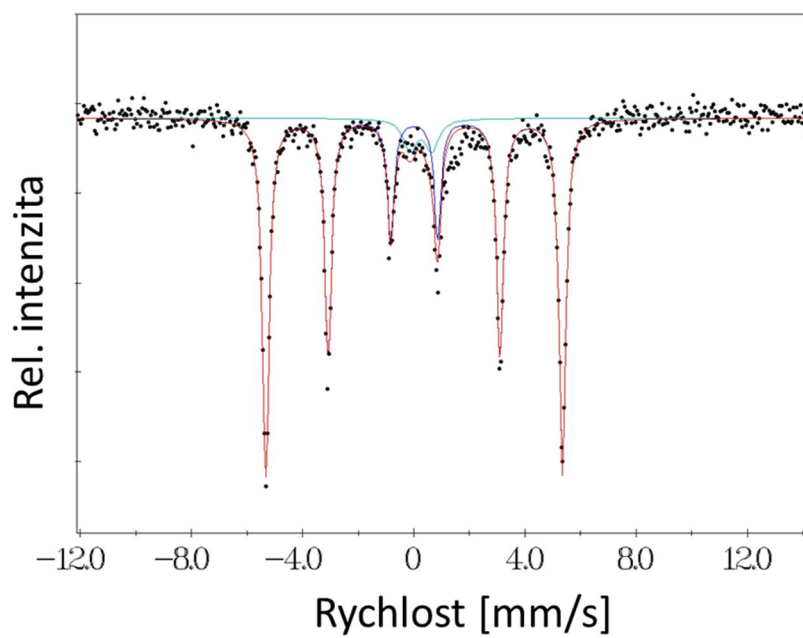
Obrázek 39: Mössbauerovo spektrum vzorku OS_3



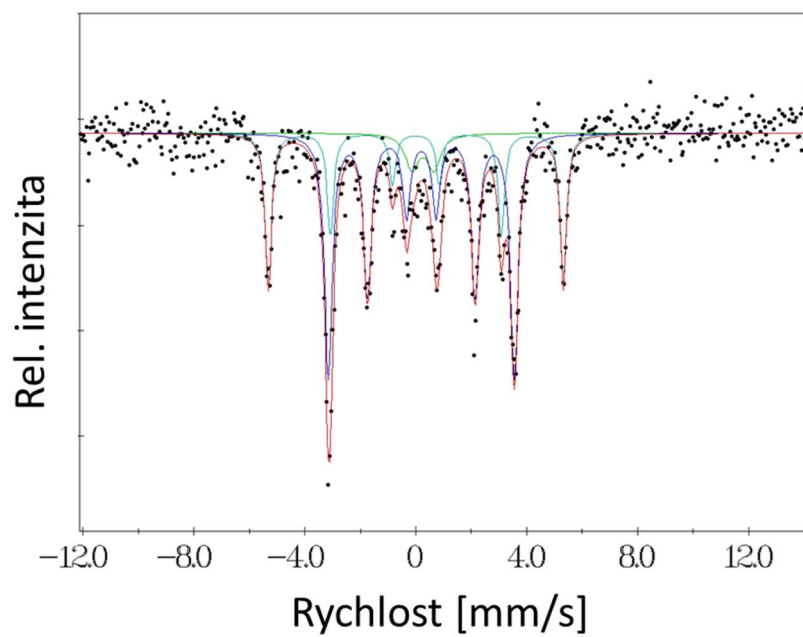
Obrázek 40: Mössbauerovo spektrum vzorku OS_4



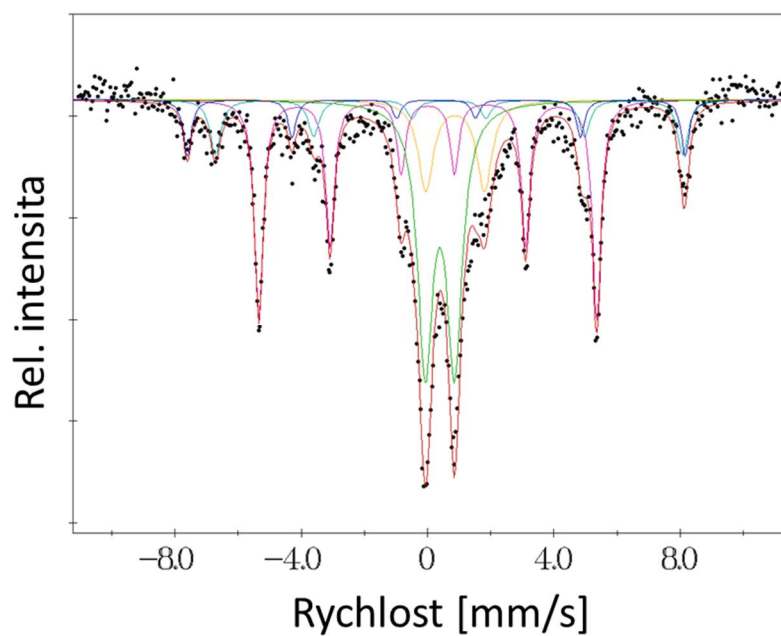
Obrázek 41: Mössbauerovo spektrum vzorku OS_5



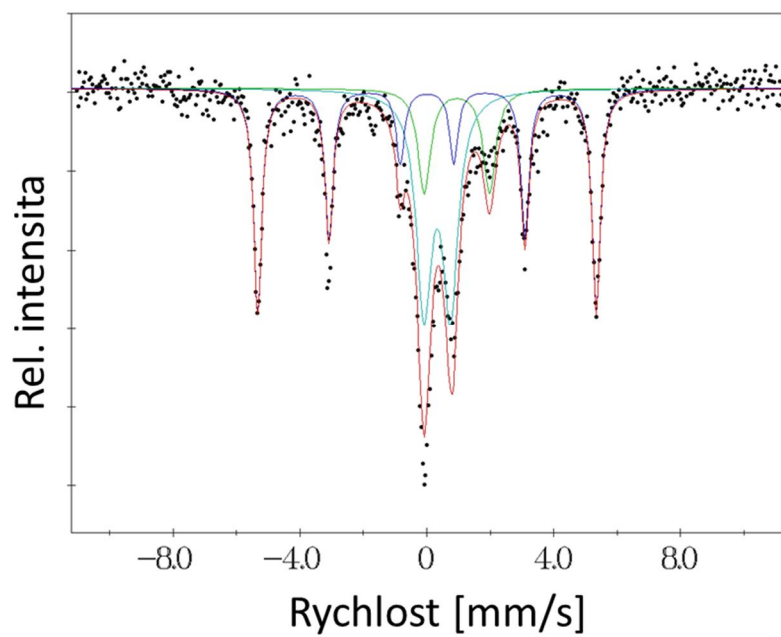
Obrázek 42: Mössbauerovo spektrum vzorku OS_6



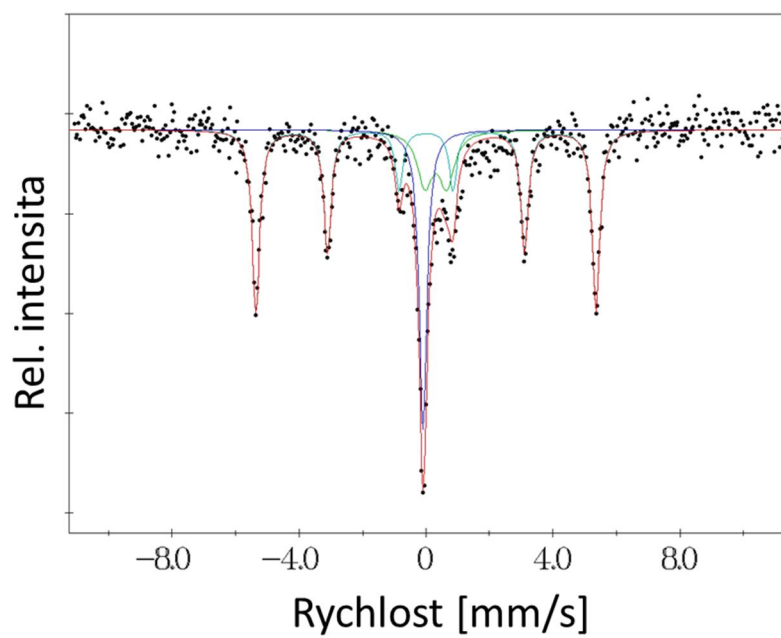
Obrázek 43: Mössbauerovo spektrum vzorku OS_7



Obrázek 44: Mössbauerovo spektrum vzorku ZH_1



Obrázek 45: Mössbauerovo spektrum vzorku ZH_2



Obrázek 46: Mössbauerovo spektrum vzorku ZH_3