

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2022

Bc. Lenka Svašková

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Odstraňování organického znečištění z technologických vod vznikajících
při výrobě organických chemických specialit

Bc. Lenka Svašková

Diplomová práce

2022

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Lenka Svašková**
Osobní číslo: **C20560**
Studijní program: **N0711A130014 Udržitelný rozvoj v chemii a technologii**
Téma práce: **Odstraňování organického znečištění z technologických vod vznikajících při výrobě organických chemických specialit**
Zadávací katedra: **Ústav environmentálního a chemického inženýrství**

Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši na výrobu a použití vybraných organických chemických specialit a na problematiku znečišťování vod spojenou s uvedenou oblastí.
2. Experimentálně ověřte separační schopnost materiálů na bázi biomasy pro dekontaminaci vybraných vod z výroby a použití organických chemických specialit. Následně studujte možnost regenerace neúčinnějších separačních činidel dle principů cirkulární ekonomiky včetně možností rozkladu separovaných kontaminantů na biologicky lépe odbouratelné produkty.
3. Výsledky experimentů vhodným způsobem zpracujte, proveďte jejich diskusi a navrhněte možnosti další optimalizace studovaného procesu.
4. Diplomovou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 7/2019 „Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací“ v platném znění.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Tomáš Weidlich, Ph.D.**
Ústav environmentálního a chemického inženýrství
Konzultant diplomové práce: **Ing. Barbora Kamenická**
Ústav environmentálního a chemického inženýrství
Datum zadání diplomové práce: **25. února 2022**
Termín odevzdání diplomové práce: **6. května 2022**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 25. února 2022

Prohlašuji:

Diplomovou práci s názvem *Odstraňování organického znečištění z technologických vod vznikajících při výrobě organických chemických specialit* jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019. Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 10. 05. 2022

Bc. Lenka Svašková

Poděkování

Tímto bych chtěla srdečně poděkovat vedoucímu diplomové práce panu doc. Ing. Tomášovi Weidlichovi, Ph.D. za trpělivost, kreativní vedení, profesionální přístup, cenné rady, vhodné nasměrování směrem kupředu a rovněž za velmi vstřícný a lidský přístup. Stejně tak bych chtěla poděkovat Ing. Barboře Kamenické za veškerou pomoc, vedení, trpělivost, přátelský přístup a cenné rady.

ANOTACE

Tato diplomová práce je zaměřena na odstraňování organického znečištění z technologických vod s obsahem barviv pomocí adsorpce na alternativní sorbenty a dále je práce zaměřena na možnosti recyklace vybraných sorbentů. Jako výchozí technologické vody byly použity vodné filtráty z výroby barviv dodané společností Synthesia a.s. v Pardubicích, a to konkrétně vodné filtráty z výroby kyseliny azobarbiturové a Ostazinové černi HN-Cr. Adsorpce barviv na konvenční adsorbent aktivní uhlí byla porovnávána se sorpcí na alternativní sorbenty jako je například biochar, bentonit či celulóza. Dále byly testovány metody recyklace nasycených uhlíkatých sorbentů (biochar, aktivní uhlí) pomocí vodných roztoků hydroxidu sodného. U vzniklých vodných roztoků po desorpcích byly hodnoceny možnosti degradace (Fentonova oxidace či reduktivní metody) testovaných vod znečištěných barvivou. Účinnost odstranění barviv z technologických vod byla hodnocena na základě rozdílů hodnot absorbance, které byly doplněny analýzami souhrnných parametrů CHSK_{Cr}, TOC či AOX před a po provedení separačního procesu. Jak se dalo očekávat, nejvyšší účinnosti odstranění barviv z vod bylo dosaženo použitím konvenčního aktivního uhlí. Nicméně, jako účinný alternativní sorbent se ukázal být i biochar. Z výzkumu provedeného v rámci této diplomové práce vyplývá, že aplikace biocharu pro separaci barviv z vod a jeho následná regenerace a recyklace se jeví jako vhodná, účinná a potenciálně ekonomicky příznivá metoda odstraňování barviv z technologických vod. Následná metoda chemické degradace barviv obsažených v roztocích po desorpci se taktéž ukázala být jako efektivní.

KLÍČOVÁ SLOVA

Organické znečištění, technologické vody, barviva, azobarviva, kyselina azobarbiturová, Ostazinová čern HN-Cr, sorpce, biochar, aktivní uhlí, celulóza, bentonit

TITLE

Removal of organic pollution from technological water arising during the production of organic chemical specialities

ANNOTATION

This thesis is focused on elimination of organic pollution from technological water contaminated with dyes using alternative sorbents and on the possibility of recycling of deactivated sorbents. Tested waste technological water from the production of dyes was supplied from Synthesia a.s. (Pardubice) Co. Namely, two types of aqueous filtrates obtained from isolation of azobarbituric acid and Reactive Black 8. Adsorption of dyes by conventional

activated charcoal was compared with alternative sorbents such as biochar, bentonite or cellulose. Furthermore, there were tested methods of recycling saturated carbonaceous sorbents (biochar, activated charcoal) by using sodium hydroxide solution. Obtained desorbates were evaluated for potential degradation (Fenton oxidation or reductive methods). The efficiencies of dyes removal from technological waters was evaluated by differences in absorbance and other parameters such as COD, TOC or AOX before and after the separation process. The highest efficiency of dye removal from waters has been demonstrated by the use of conventional activated charcoal. Biochar has been evaluated also as an effective alternative sorbent for both tested waste technological water. By research in this thesis follows that the application of biochar for dye separation from waste waters and its subsequent regeneration appears to be an appropriate, efficient and potentially economically beneficial method. The subsequent method of chemical degradation of dyes contained in desorbates also proved to be effective way.

KEYWORDS

Organic pollution, technological waters, dyes, azo dyes, azobarbituric acid, Ostazine black HN-Cr, sorption, biochar, activated carbon, cellulose, bentonite

OBSAH:

Úvod	16
1 Teoretická část	18
1.1 Barviva a jejich obecná charakterizace	18
1.1.1 Klasifikace barviv	18
1.1.2 Azobarviva	19
1.1.2.1 Ostazinová čerň HN-Cr	19
1.1.2.2 Kyselina azobarbiturová	20
1.2 Ekologické dopady výroby a aplikace barviv na kvalitu vod	21
1.3 Možnosti odstraňování barviv z vod adsorpcí	23
1.3.1 Aktivní uhlí	24
1.3.2 Biochar	26
1.3.3 Celulóza	28
1.3.4 Hnědý sorbent ultra (Keramost) – bentonit	29
2 Experimentální část	30
2.1 Chemikálie a materiály	30
2.2 Laboratorní sklo a potřeby	31
2.3 Přístroje a zařízení	31
2.4 Charakterizace a analýza výchozích látek a produktů experimentů	31
2.4.1 Spektrofotometrické stanovení koncentrací barviv	31
2.4.2 Chemická spotřeba kyslíku	32
2.5. Odstraňování organického znečištění z vodných filtrátů s obsahem kyseliny azobarbiturové	33
2.5.1 Sorpce na celulózu	33
2.5.2 Sorpce na bentonit	34

2.5.2.1	Testovací experiment	34
2.5.2.2	Ověření kinetiky	35
2.5.3	Sorpce na celulóзовé odprašky	36
2.5.3.1	Testovací experiment	36
2.5.3.2	Ověření kinetiky	37
2.5.4	Sorpce na borovicové piliny	38
2.5.5	Kinetika sorpce na aktivní uhlí	39
2.5.6	Kinetika sorpce na biochar	39
2.6	Odstraňování organického znečištění z vodných filtrátů s obsahem barviva Ostazinové černi HN-Cr	41
2.6.1	Kalibrační řada vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr	41
2.6.2	Kinetika sorpce na celulóзовé odprašky	42
2.6.3	Kinetika sorpce na hnědý sorbent ultra (Keramost)	43
2.6.4	Sorpce na impregnovaný bentonit a možnost recyklace	44
2.6.5	Ověření kinetiky sorpce na práškové aktivní uhlí	46
2.6.6	Ověření kinetiky sorpce na biochar	47
2.6.7	Opakovaná sorpce barviva z vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr pomocí alternativního sorbentu biocharu v násadě 10 g/l	48
2.6.8	Opakovaná sorpce barviva z vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr pomocí alternativního sorbentu biocharu v násadě 20 g/l	56
2.6.9	Opakovaná sorpce barviva z vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr pomocí sorbentu granulovaného aktivního uhlí v násadě 10 g/l	63
2.6.10	Využití chemické redukce pro odstranění znečištění u vzniklých vodných filtrátů po desorpci	69
2.6.11	Využití Fentonovy reakce pro odstranění znečištění vzniklých vodných filtrátů po desorpci	70

2.6.12	Využití Fentonovy reakce pro odstranění znečištění výchozích vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr	72
3	Výsledky a diskuze.....	74
3.1	Sorpce kyseliny azobarbiturové z odpadních vodných filtrátů	74
3.2	Sorpce barviva Ostazinová čern HN-Cr z vodných filtrátů z výroby pomocí vybraných sorbentů	80
3.3	Opakovaná sorpce a desorpce barviva Ostazinová čern HN-Cr z vodných filtrátů pomocí biocharu v násadě 10 g/l	84
3.4	Opakovaná sorpce a desorpce barviva Ostazinová čern HN-Cr z vodných filtrátů z výroby biocharu v násadě 20 g/l	87
3.5	Opakovaná sorpce a desorpce barviva Ostazinová čern HN-Cr z vodných filtrátů z výroby pomocí GAC v násadě 10 g/l	89
3.6	Chemický rozklad kontaminantů ve vodných filtrátech po desorpcích barviva Ostazinové černi HN-Cr z biocharu redukcí hydroxidem železnatým.....	91
3.7	Fentonova oxidace pro odstranění znečištění z vod po desorpcích barviva Ostazinová čern HN-Cr z biocharu	91
	Závěr.....	94
	Seznam literatury	98
	Příloha	107

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 – Dělení barvidel podle rozpustnosti [13].....	19
Obrázek 2 – Strukturní vzorec volné kyseliny Ostazinová čern HN-Cr [18].....	20
Obrázek 3 – Strukturní vzorec sodné soli kyseliny azobarbiturové [19].....	21
Obrázek 4 – Absorpční spektrum filtrátů z výroby kyseliny azobarbiturové.....	32
Obrázek 5 – Kinetika sorpce filtrátů po separaci kyseliny azobarbiturové s bentonitem – hnědý sorbent ultra (Keramost)	36
Obrázek 6 – Kinetika sorpce vodných filtrátů po separaci kyseliny azobarbiturové s celulózovými odprašky	38
Obrázek 7 – Kinetika sorpce vodných filtrátů po separaci kyseliny azobarbiturové na aktivní uhlí	39
Obrázek 8 – Kinetika sorpce vodných filtrátů po separaci kyseliny azobarbiturové na biochar	40
Obrázek 9 –Kalibrační graf pro vodné roztoky barviva Ostazinová čern HN-Cr	41
Obrázek 10 – Graf závislosti hodnoty $CHSK_{Cr}$ na hodnotě koncentrace vodných roztoků barviva Ostazinová čern HN-Cr	42
Obrázek 11 - Graf závislosti hodnoty AOX na hodnotě koncentrace vodných roztoků barviva Ostazinová čern HN-Cr	42
Obrázek 12 –Kinetika sorpce vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr pomocí celulózových odprašků.....	43
Obrázek 13 – Kinetika sorpce výchozích vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr s hnědým sorbentem Ultra (Keramost)	44
Obrázek 14 - Kinetika sorpce vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr na práškové aktivní uhlí	47
Obrázek 15 - Kinetika sorpce vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr pomocí biocharu.....	48
Obrázek 16 –Časový průběh nárůstu teploty reakční směsi při provádění desorpce za horka s použitím 1M NaOH.....	49

Obrázek 17 – Časový průběh nárůstu teploty reakční směsi při provádění desorpce za horka s použitím 1M NaOH.....	57
Obrázek 18 – Účinnosti odstranění znečištění z výchozích vodných filtrátů kyseliny azobarbiturové u kinetik sorpce s jednotlivými sorbenty	77
Obrázek 19 - Porovnání kinetiky sorpce aktivního uhlí vs. biocharu (v násadách 10 g/l) pro filtráty z výroby kyseliny azobarbiturové v závislosti na poklesu absorbance na čase	79
Obrázek 20 – Porovnání účinnosti kinetik sorpcí jednotlivých vhodných sorbentů pro výchozí vodné filtráty kyseliny azobarbiturové	80
Obrázek 21 – Porovnání účinnosti odstranění znečištění z vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr pomocí jednotlivých testovaných sorbentů	82
Obrázek 22 - Porovnání účinnosti sorpce jednotlivých použitých sorbentů pro odstranění barviva z vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr	84
Obrázek 23 - Porovnání účinnosti jednotlivých cyklů opakování sorpce, proplachu a desorpcí s biocharem v násadě 10 g/l (záporné hodnoty uvádějí účinnost desorpce).....	86
Obrázek 24 - Porovnání účinnosti jednotlivých cyklů opakování sorpce, proplachu a desorpcí s biocharem v násadě 20 g/l (záporné hodnoty uvádějí účinnost desorpce).....	88
Obrázek 25 - Porovnání účinnosti jednotlivých cyklů opakování sorpce, proplachu a desorpcí s granulovaným aktivním uhlím v násadě 10 g/l (záporné hodnoty uvádějí účinnost desorpce)	90

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 – Vyhodnocení absorpčních spekter a absorbancí testovaných filtrátů z výroby barviv	32
Tabulka 2 – Naměřené hodnoty absorbancí, CHSK _{Cr} , TOC a TN u sorpce kyseliny azobarbiturové na celulózu	34
Tabulka 3 - Naměřené hodnoty absorbancí, CHSK _{Cr} , TOC a TN u sorpce kyseliny azobarbiturové na bentonit.....	35
Tabulka 4 - Naměřené hodnoty absorbance a CHSK _{Cr} u sorpce kyseliny azobarbiturové na celulóзовé odprašky	37
Tabulka 5 - Naměřené hodnoty absorbancí, CHSK _{Cr} , TOC a TN u sorpce kyseliny azobarbiturové na borovicové piliny	38
Tabulka 6 - Absorbance vodných filtrátů barviva Ostazinová čern a účinnost odstranění barviva	45
Tabulka 7 – Hodnoty absorbancí a vypočtené hodnoty obsahu barviva při sorpcích a desorpcích pomocí alternativního sorbentu biocharu v násadě 10g/l vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr	51
Tabulka 8 – Hodnoty absorbancí, CHSK _{Cr} a vypočtené hodnoty obsahu barviva ve směsných vzorcích po desorpcích z biocharu v násadě 10 g/l a 20g/l	55
Tabulka 9 – Hodnoty absorbancí a vypočtené hodnoty obsahu barviva při sorpcích a desorpcích pomocí alternativního sorbentu biocharu v násadě 20g/l vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr	59
Tabulka 10 – Hodnoty absorbancí, CHSK _{Cr} a vypočtené hodnoty obsahu barviva ve směsných vzorcích po desorpcích z biocharu v násadě 10 g/l a 20g/l	62
Tabulka 11 – Hodnoty absorbancí a vypočtené hodnoty obsahu barviva při sorpcích a desorpcích pomocí sorbentu granulovaného aktivního uhlí v násadě 10g/l vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr	65
Tabulka 12 – Hodnoty absorbancí, CHSK _{Cr} a vypočtené hodnoty obsahu barviva ve vzorcích po desorpcích z granulovaného aktivního uhlí v násadě 10 g/l	68

Tabulka 13– Porovnání účinnosti redukce odpadních filtrátů po desorpci Ostazinové černi HN-Cr z biocharu v závislosti na době reakce redukčního činidla.....	70
Tabulka 14 – Naměřené hodnoty absorbance a teplot při Fentonově oxidaci vodných filtrátů po desorpci Ostazinové černi HN-Cr.....	72
Tabulka 15 - Naměřené hodnoty absorbancí a teplot při Fentonově oxidaci výchozích filtrátů Ostazinové černi HN-Cr	73
Tabulka 16 – Porovnání nejvyšších účinností odstranění znečištění z filtrátů kyseliny azobarbiturové s jednotlivými sorbenty.....	75
Tabulka 17 – Stanovené hodnoty absorbance, CHSK a AOX u připravených vodných roztoků Ostazinové černi HN-Cr	81
Tabulka 18 – Účinnost odstranění znečištění vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr po desorpcích z biocharu chemickou redukcí hydroxidem železnatým	91
Tabulka 19 – Účinnost odstranění znečištění vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr po desorpcích z biocharu a z výchozích vodných filtrátů Fentonovou oxidací.....	93

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

AOX – adsorbovatelné organické halogeny, [mg/l]

BAT – nejlepší dostupné techniky

ČOV – čistírna odpadních vod

DDT - 1,1,1-trichloro-2,2-bis(p-chlorfenyl)ethan

GAC – granulované aktivní uhlí

CHSK_{Cr} – chemická spotřeba kyslíku (dichromanová metoda), [mg/l]

MCPA - 4-chlor-2-methylfenoxycetová kyselina

PAH – polycyklické aromatické uhlovodíky

POP – perzistentní organický polutant

TOC – celkový organický uhlík, [mg/l]

TN – celkový obsah dusíku, [mg/l]

Úvod

Problematika kontaminace odpadních vod neustále nabývá na významnosti. S rostoucím rozvojem civilizace, s nárůstem populace a se zvyšujícími se nároky obyvatel, se mění i zaměření průmyslových výroby s cílem uspokojování lidských potřeb někdy i na úkor životního prostředí [1]. V současné době se často objevuje pojem: „nový polutant“. Tento termín nevznikl proto, že by se jednalo o látky novodobé nebo neznámé, naopak se do životního prostředí vypouští již desítky let. Jejich název je odvozen proto, že se o jejich kontaminaci životního prostředí začalo lidstvo zajímat teprve nedávno. Příkladem takových „nových polutantů“ jsou léčiva, barviva, pesticidy, perzistentní organické polutanty (POP), DDT, polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH), ale i celá řada jiných organických látek. V posledních letech se do této skupiny přidaly přípravky používané pro osobní hygienu, detergenty či mikroplasty aj [2].

Postupné uvolňování těchto látek do složek životního prostředí probíhalo po dlouhý časový horizont v nízkých koncentracích, a proto jim nebyla věnována dostatečná pozornost. V posledních letech se ale začaly objevovat souvislosti poukazující na vznikající problém.

Zvyšování životní úrovně a snaha začlenění se do společnosti nutí většinu obyvatel k nákupu vhodného společenského oblečení, se kterým je spojen textilní průmysl, ale také dovoz levného textilního oblečení z Asijských zemí jakožto hlavního producenta tohoto sortimentu [3]. Barvení textilií je činnost, která se prováděla od nepaměti a v současné době se jedná o problém z hlediska životního prostředí. Textilní průmysl je řazen k jednomu z největších producentů průmyslového odpadu [4]. Odhaduje se, že pro získávání široké škály odstínů na různých druzích barvených materiálů, je produkováno přes 10 000 různých barviv a pigmentů a jejich produkce přesahuje celosvětově 7×10^5 tun za rok. Z celkového množství se přibližně 10 % vstupuje do odpadních vod v důsledku ne zcela účinného procesu barvení a tím se dostávají tato barviva do životního prostředí. Zde závisí na struktuře a biodegradabilitě barviv, jak se budou ve vodních tocích chovat a k jakým následkům může docházet [5]. Některá barviva mohou mít mutagenní účinky, také mohou snižovat průnik světla skrz vodní hladinu a způsobovat tak nedostatečnou fotosyntetickou činnost podvodních rostlin. S tím je spojen nedostatek produkce kyslíku ve vodách. Ve většině případů se barviva složitě odbourávají v důsledku jejich vysoké stability [6]. Mezi nejčastěji používaná

barviva se řadí syntetická azobarviva a jejich vypouštění do odpadních vod způsobuje závažný problém, jelikož na jejich rozklad je zapotřebí sofistikovanějších procesů, než které zahrnuje většina konvenčních biologických čistíren odpadních vod [7].

Cílem této diplomové práce bylo ověřit efektivitu odstranění vybraných barviv z vodných odpadních filtrátů pomocí sorpce. Vedle komerčně využívaného aktivního uhlí v granulované nebo v práškové formě byly testovány i alternativní sorbenty jako je biochar, bentonit, celulózové odprašky nebo borovicové piliny. Pro účely diplomové práce byly využity vodné filtráty získány od lokálního výrobce Synthesia a.s., konkrétně Ostazinová čern HN-Cr a kyselina azobarbiturová. Následně byla ověřována aktivita sorbentu za podmínek jeho opakované sorpce a desorpce změnou pH a porovnání jeho vzájemné účinnosti odstranění. V závěru byla testována účinnost odstranění barviv z roztoků po desorpcech chemickou redukcí nebo oxidací s vybranými ekologicky akceptovatelnými činidly.

1 Teoretická část

1.1 Barviva a jejich obecná charakterizace

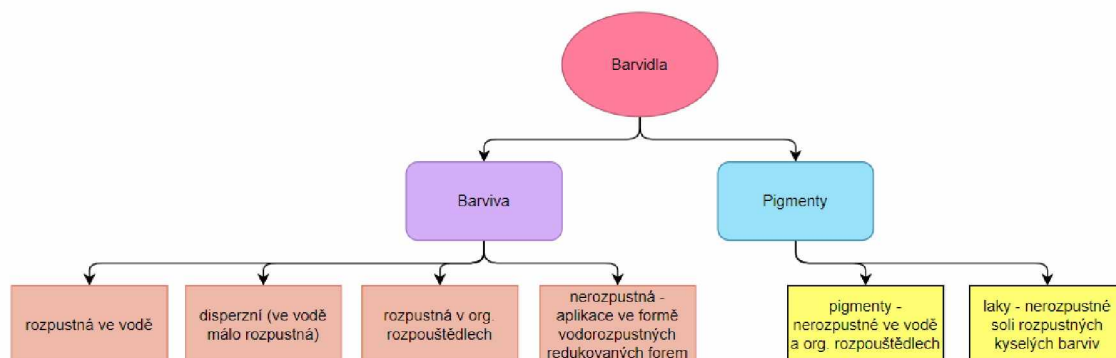
Z chemického hlediska může být barvivo popsáno jako barevná organická nebo anorganická sloučenina, která se může vázat různými způsoby na rozmanité druhy materiálů a hmot, které k němu mají určitou afinitu [8]. V terminologii rozdělujeme barviva a pigmenty do dvou skupin. Pigmenty jsou barevné sloučeniny nerozpustné ve vodě a v pojivech. Mohou být jak organické, tak anorganické povahy či mohou být přírodní nebo syntetické. Naopak barviva jsou takové látky, které jsou rozpustné jak ve vodě, tak v pojivech. Barviva a pigmenty se dále liší svými fyzikálně-chemickými vlastnostmi jako jsou optické vlastnosti, afinitu k barvenému substrátu, rozpustnost a jiné [9]. Pro barviva je typická schopnost absorbovat světlo neboli viditelné elektromagnetické záření, a to v rozsahu vlnových délek od 380 – 780 nm, Aby mohla být látka považována za barvivo je dále nutné, aby dosahovala vysokých hodnot absorpčního koeficientu od 10 000 – 40 000 1/(mol.cm) a také, aby mělo dané barvivo dostatečnou přílnavost či afinitu k zacílenému substrátu (textilní vlákno, celulózní vlákno aj.) [10].

Barviva nacházejí své široké uplatnění ve všech možných sférách. Příkladem je nejčastěji obarvování textilních vláken jako je vlna, len, hedvábí či bavlna, poté k barvení chemických vláken anebo vláken regenerované celulózy. Své využití dále nacházejí k barvení plastických hmot, lékařských materiálů, kosmetických přípravků (mýdla), papíru a papírenských potřeb jako jsou inkousty, tužky, dále se uplatňují v současné grafické tvorbě pro tisk plakátů, fotografií, časopisů a letáků. Své využití nacházejí i v medicíně a biochemii [10]. U barviv se také klade důraz na jejich zdravotní a hygienickou nezávadnost pro daná výrobní odvětví jako je potravinářský průmysl a na ekonomickou výnosnost [11].

1.1.1 Klasifikace barviv

Barviva se dělí podle svého použití na barviva kyselá, bazická, mořidlová na vlnu a bavlnu, barviva na acetátové hedvábí a chemická vlákna, reaktivní barviva, barviva na kožešiny, pigmenty a laky, barviva rozpustná v tucích, dále potravinářská barviva, barviva rozpustná v alkoholu aj [10]. Toto dělení je zejména vhodné pro komerční účely, kde nezáleží na chemické podstatě barviv, ale je tak usnadněna orientace ve výběru daného barviva pro určité odvětví [8]. Další skupinou barviv jsou barviva reaktivní, která chemicky reagují se substrátem, kde mezi chromoforem a substrátem vznikne

kovalentní vazba. Do této skupiny patří i reaktivní azobarviva, která tvoří asi 80% ze všech vyráběných reaktivních barviv [12].



Obrázek 1 – Dělení barvidel podle rozpustnosti [13]

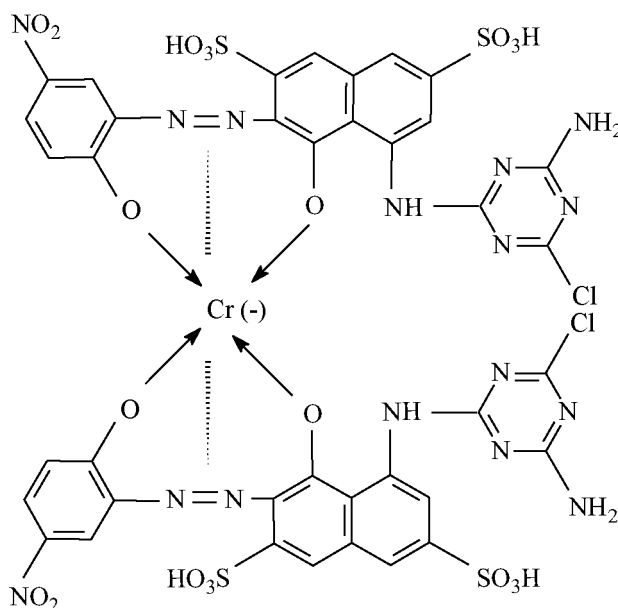
1.1.2 Azobarviva

Azobarviva jsou skupina barviv, která nachází velmi široké uplatnění v průmyslu zejména však v textilním průmyslu a v průmyslu vyrábějící nátěrové hmoty. Některá vybraná azobarviva jsou využívána i v potravinářském průmyslu, kde ale jejich použití nabývá na kontroverznosti. Příkladem může být azobarvivo označováno jako Sudan I či C.I. Solvent Yellow, které se dříve využívalo jako barvicí aditivum v potravinářství. Každopádně roku 1975 bylo označeno Mezinárodní agenturou pro výzkum rakoviny jako karcinogen pro myši a potkany [14]. Z tohoto důvodu nebyla látka doporučena pro použití v potravinářském průmyslu jako barvivo, i když nebyla prokázána karcinogenita pro člověka. Toto barvivo se ale stále využívá například pro barvení rozpouštědel, tuků či bot a podlah [15]. Obecně azobarviva se mohou používat jak k barvení syntetických vláken, tak těch přírodních. Tato barviva jsou vyráběna pouze synteticky a v přírodě se přirozeně nevyskytují. Základem azobarviv je přítomnost alespoň jedné azoskupiny $-N=N-$. Tyto azoskupiny jsou navázané většinou na konjugované aromatické nebo heteroaromatické cykly [16].

1.1.2.1 Ostazinová čerň HN-Cr

Ostazinová čerň HN-Cr ($M_r = 1274,86$ g/mol, viz Obrázek 2) je monochlortriazinové kovokomplexní reaktivní azobarvivo, které se využívá zejména pro tisk celulózových materiálů, dále nachází své uplatnění pro tisk hedvábí, aj. Ostazinová čerň HN-Cr může být distribuována jak v kapalně formě (tj. v podobě vodného koncentrátu), tak i v podobě prášku. Toto barvivo se vyznačuje svojí stálostí a výraznou barvivostí [17].

Zbarvení zejména mění při změně pH. V alkalické oblasti se více zabarvuje do modra a v kyselé oblasti se zabarvuje spíše do fialova.

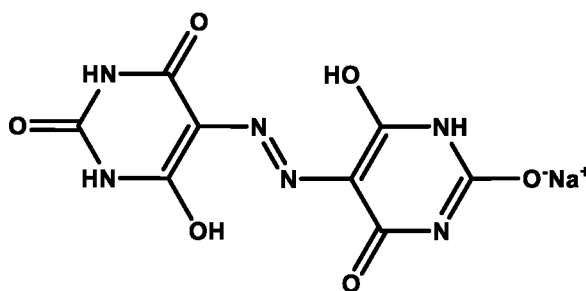


Obrázek 2 – Strukturní vzorec volné kyseliny Ostazinová čern HN-Cr [18]

1.1.2.2 Kyselina azobarbiturová

Kyselina azobarbiturová ($C_8H_6N_6O_6$ viz Obrázek 3) se na trhu vyskytuje většinou ve formě monosodné nebo disodné soli. Dihydrát monosodné soli kyseliny azobarbiturové je oranžově červený prášek. Jedná se o kyselinu, která je hlavní sloučeninou pro syntézu Pigmentu Yellow 150, který se používá při barvení plastů nebo jako tiskařská barva [19]. Jedná se o komplex obsahující kyselinu azobarbiturovou komplexující nikelnatý kation. Kyselina azobarbiturová je ligand, který obsahuje vícero atomů schopných účastnit se vytvoření vazby s kovem. Dále se do Pigmentu Yellow 150 přidává melamin jako inkluzní sloučenina, která zlepšuje některé vlastnosti pigmentu jako je tvrdost a jeho zrnitost [20].

Kyselina azobarbiturová respektive její sodná sůl nelze připravit klasickým způsobem pomocí diazotace kyseliny aminobarbiturové a její následnou kopulací. Proto byla v průmyslu zvolena syntéza pomocí azidoformamidinu, který slouží jako přenašeč azo skupiny. Prvním krokem je tedy reakce aminoguanidinu s dusitanem sodným v kyselém vodném prostředí, který poskytuje azidoformamidin. Dále následuje ve druhém kroku vznik kyseliny diazobarbiturové, která reaguje s přebytkem kyseliny barbiturové za vzniku dihydrátu monosodné soli kyseliny azobarbiturové ve třetím kroku [19].



Obrázek 3 – Strukturální vzorec sodné soli kyseliny azobarbiturové [19]

1.2 Ekologické dopady výroby a aplikace barviv na kvalitu vod

Textilní barviva řadíme mezi látky, které významně celosvětově znečišťují vody. Reaktivní barviva jsou pak považována za poměrně značný ekologický problém z důvodu jejich velké produkce a dále kvůli ne zcela efektivním barvicím postupům jednotlivých textilních vláken [21]. S tím souvisí významný obsah reaktivních barviv v odpadních vodách produkovaných jak při jejich výrobě, tak jejich aplikací. Dalším důvodem jejich ekologické závadnosti je nedostatečná účinnost jejich odstranění z odpadních vod pomocí konvenčních metod BČOV [21]. Textilní a oděvní průmysl se považuje po ropném průmyslu za druhého největšího znečišťovatele na světě [22]. Celkový počet zaměstnanců v tomto odvětví přesahuje zhruba 60 milionů lidí a roční tržby přesahují 450 miliard USD [22]. Přesné množství celosvětově vyprodukovaných barviv za rok však není známo, ale předpokládá se, že existuje více jak 100 000 komerčně dostupných barviv se spotřebou přesahující 7×10 tun za rok [23]. Mezi enviromentální dopady tohoto průmyslu pak patří velká spotřeba energie, která je získávána zejména z neobnovitelných zdrojů, aplikace nebezpečných chemických látek, významná spotřeba vody, produkce skleníkového plynu oxidu uhličitého a tvorba pevných odpadů [24].

Vypouštění odpadních vod z textilního průmyslu do životního prostředí je běžné ve většině rozvojových zemí. Textilní barviva často obsahují toxické přísady, které při požití mohou způsobit závažné zdravotní komplikace. Přesto, že syntetické barvy poskytují širokou paletu odstínů, jsou stálé, dobře se nanášejí a aplikují, mohou obsahovat sloučeniny síry, dusičnanů, chlorované sloučeniny, změkčovadla, sloučeniny těžkých kovů jako je měď, arsen, olovo, chrom, nikl a kobalt. Všechny tyto chemické látky jsou nežádoucí pro životní prostředí. Některé organické sloučeniny mohou následně při úpravě vody, resp. její dezinfekci v ČOV reagovat s chlorem a mohou tvořit vedlejší produkty, které mohou mít karcinogenní účinek. Jiné obsažené látky jsou schopné vyvolávat alergické reakce [25]. Většina výrobců textilu používá taková barviva, která

obsahují i látky jako je benzidin, z něhož se následně mohou uvolňovat aromatické aminy [26].

Přes 40 % ze všech celosvětově používaných barviv obsahuje ve své molekule organicky vázaný chlor [27]. Další nežádoucí chemikálie, které se mohou vyskytovat v odpadních vodách z barvicích lázní jsou alkalické soli, amoniak, toxické pevné látky a velké množství pigmentů, které mohou způsobovat zbarvení vod nebo zákal ve vodách. Přítomnost koloidních hmot vypouštěných z textilních závodů zabraňuje dostatečnému průchodu slunečního záření skrz vodní hladinu, které je potřebné pro správnou fotosyntetickou činnost. Následně může docházet k narušení transportního mechanismu kyslíku ve vodách na rozhraní voda-vzduch, což může vést až k vyčerpání rozpuštěného kyslíku ve vodě. S tím je spojená samočistící schopnost vody, která může být rovněž narušena či výrazně omezena [27]. Následně může docházet k převaze anaerobních pochodů ve vodách, neboli ke hnilobným procesům, které jsou nežádoucí.

V důsledku obsahu výše popsaného širokého spektra chemikálií se odpadní vody z textilního průmyslu vyznačují vysokou hodnotou parametru CHSK, AOX a přítomností biologicky těžko odbouratelných látek [28]. Kontaminace odpadních vod z průmyslu může ovlivnit i mořské poměry a znečištění se může šířit po celém světě [29]. V České republice se při vypouštění odpadních vod do vod povrchových nebo podzemních musí plnit legislativa týkající se této problematiky, konkrétně Nařízení vlády č. 401/2015 Sb. [30]. Ve Vodním zákoně č. 544/2020 Sb., vyhláškách ani v nařízeních nejsou ovšem stanoveny podmínky na vypouštění látek, které mění barevnost vodního toku. Ovšem tato problematika by měla být též korigována pomocí zákonodárných dokumentů. Ze všech dosud uvedených důvodů je důležité nacházet vhodné a účinné postupy pro odstraňování znečištění z technologických vod vznikajících při výrobě barviv [29].

1.3 Možnosti odstraňování barviv z vod adsorpcí

Jak je popsáno výše v předchozí kapitole, přesto, že není žádoucí, aby docházelo k produkci odpadních vod s obsahem barviv, je textilní průmysl jejich zdrojem. Tyto vody následně pronikají do jednotlivých složek životního prostředí a mohou způsobovat závažné následky i na lidském zdraví [36]. Pro snížení znečištění je aplikována celá řada metod zahrnující nejrůznější fyzikálně-chemické postupy, ale i postupy biologické [37].

Možné aplikovatelné procesy pro odstranění syntetických barviv jsou fotokatalytické metody nebo využití polymerních hydrogelů [31], dále uplatnění elektrokoagulace [32], membránové separační procesy [33], v některých studiích jsou zmíněné degradační postupy založené na biologické činnosti speciálních kmenů bakterií [34] a v neposlední řadě aplikace adsorpce pomocí širokého spektra sorbentů [35].

Většina aplikovaných metod je ovšem často limitována ekonomickými náklady na daný proces, a to zejména v případě, pokud se jedná o menší výrobní závody. V některých degradačních procesech může například docházet ke tvorbě nechtěných vedlejších toxických sloučenin. Proto jsou adsorpční procesy velmi často aplikované při čištění vod s obsahem barviv, ale i při čištění odpadních vod s obsahem jiných znečišťujících látek [38]. Mezi důvody časté aplikace adsorpce lze zařadit například dostupnost či vyšší účinnost [39]. Adsorpce dále umožňuje zpracovávání větších objemů vod oproti jiným metodám [40]. Nicméně je důležité brát v potaz, že při nasycení daného sorbentu je nutné, aby byl následně zpracován, a to například regenerací pyrolytickou desorpčí či spálením, a to jako nebezpečný odpad. V současné době se hledají ale i jiné inovativnější postupy využití či recyklace použitých sorbentů, čímž se zároveň prodlužuje doba jejich životnosti [41].

V posledních desetiletích stále roste zájem o hledání nových, vhodných, ekonomicky přijatelných sorbentů, které budou mít zároveň dostatečnou adsorpční kapacitu a vhodné mechanické vlastnosti [42]. Jedním z nejvíce používaným, účinným a zároveň testovaným sorbentem je aktivní uhlí. Nevýhoda aplikace aktivního uhlí je však jeho vysoká pořizovací cena. Z tohoto důvodu se hledají alternativní sorbenty jako jsou přírodní materiály. Příkladem mohou být vedlejší produkty nebo odpady vznikající v různých průmyslových odvětvích či v domácnostech. Jejich využití přispívá ke snížení nákladů na jednotlivé sorpční procesy a zároveň k ochraně životního prostředí [43].

1.3.1 Aktivní uhlí

Aktivní uhlí je obecný termín, který označuje celé skupiny amorfních uhlíkatých adsorbentů. Tyto adsorbenty mají významně rozvinutou svoji vnitřní pórovitou strukturu. Jedná se o sorbent, který má nepolární charakter a adsorbuje tedy zejména látky nepolární organické a neelektrolyty [44]. Vlastnosti aktivního uhlí jsou především závislé na způsobu jeho výroby, dále na charakteru vstupních surovin, doby a teploty aktivačního procesu. O jeho adsorpčních schopnostech následně rozhoduje velikost pórů a měrný povrch atd. [45].

Výroba aktivního uhlí je založena na karbonizaci vstupních surovin. Nejčastějšími vstupními surovinami jsou materiály rostlinného původu jako je rašelina, dřevo, skořápky, pecky či kukuřičné klasy aj. Tyto materiály jsou následně karbonizovány pyrolyticky bez přístupu vzduchu. Prvním krokem je zbavení materiálu vody při 170 °C a následně se teplota zvyšuje až na 280 °C, kde probíhá již exotermní rozklad. Posledním krokem je žíhání při teplotách do 600 °C. V tomto bodě je z materiálu odstraňován zejména kyslík a vodík. Jednotlivé atomy uhlíku se postupně seskupují do útvarů, mezi nimiž vznikají štěrbin, které se následně vyplňují uhlíkem v amorfni podobě nebo zplodinami z dehtu z pyrolýzy. Tento materiál se v následujícím kroku musí aktivovat například vodní párou, oxidem uhličitým aj [46]. Tento proces je označován jako fyzikální aktivace. Pokud by na materiál za daných teplot působilo dehydratační činidlo jako je chlorid zinečnatý nebo kyselina fosforečná, jednalo by se o chemickou aktivaci [47].

Aktivní uhlí je považováno za všestranný a komerčně dodávaný adsorbent využívaný pro separaci řady látek (např. organické polutanty) z odpadních vod, ale i ze spalín a plynů. Jak již bylo uvedeno výše, nevýhodou samotného aktivního uhlí je jeho vyšší pořizovací cena. V roce 2020 se průměrná cena aktivního uhlí pohybovala okolo 3 968 dolarů za tunu [48]. Proto se v současné době klade důraz na nalezení nejvhodnější a nejekonomičtější metody pro jeho přípravu a jeho následnou aktivaci [49]. Dále jsou testovány vhodné (alternativní) vstupní suroviny pro výrobu uhlí jako jsou kukuřičné klasy, kokosové či jiné skořápky a mnoho dalších [50].

Adsorpce je vratný proces a po nasycení veškerého specifického povrchu aktivního uhlí danými polutanty lze provést proces desorpce, aby bylo aktivní uhlí možné opakovaně využít. Pokud není z technologického hlediska možné provést desorpci v místě potřeby, je možné odvést aktivní uhlí ke zpracování do k tomu určených zařízení. Zde dojde

k reaktivaci aktivního uhlí, a to je zpětně vráceno do procesu použití. V České republice není v současné době k dispozici provozovna, která by desorbovala aktivní uhlí pyrolyzním postupem. Tato technologie existuje a je využívána v Německu firmou Donau Carbon [51]. Aktivní uhlí je tedy jako nebezpečný odpad vyvážen přes hranice státu dle platné legislativy do Německa, kde dochází k regeneraci sorbentu. Jedná se o časově, finančně a legislativně nevýhodný postup [52].

Dosud nebyla publikována žádná práce týkající se sorpce reaktivních azobarviv kyseliny azobarbiturové a Ostazinové černi HN-Cr pomocí aktivního uhlí ani jiného alternativního sorbentu. Každopádně byly zveřejněny některé publikace zabývající se odstraňováním jiných reaktivních azobarviv z odpadních vod. Příkladem může být studie Al-Degs a kol. [21]. V této studii bylo testováno adsorpční chování jednotlivých reaktivních barviv C.I Reactive Blue 2, C.I Reactive Red 4 a C.I Reactive Yellow 2. Adsorpce byla prováděna z vodných roztoků na aktivní uhlí se zaměřením na hledání nejvhodnějších podmínek adsorpce. Ke 100 ml vybraných barviv o různých koncentracích od 1×10^{-5} – $1,2 \times 10^{-3}$ M bylo přidáno $0,250 \pm 0,001$ g aktivního uhlí. Adsorpce probíhala při teplotách 24,9 °C, 34,9 °C, 44,9 °C, 54,9 °C po dobu jednoho týdne, kdy byla ustavena rovnováha. Bylo zjištěno, že nejvhodnější podmínky pro sorpci na aktivní uhlí jsou při kyselém pH, kdy docházelo k navýšení adsorpční kapacity sorbentu. V publikaci uvádějí, že se jednalo o chemickou adsorpci. Maximální nasorbované množství barviv činilo 50 % z původního množství v roztoku a nedošlo k úplnému vytvoření monovrstvy. Popisované hodnoty odpovídaly Langmuirově modelu. Účinnost nebyla ovlivněna teplotou [21].

Ve studii Santhy a kol. [53] byla testována účinnost odstraňování barviv používaných v textilním průmyslu, konkrétně Reactive Orange 12, Reactive Red 2 a Reactive Blue 4 adsorpci na aktivní uhlí, které bylo připraveno z dřevě z kokosových ořechů. Sušená dřev byla zuhelnatěna a následně aktivována při teplotě 900 °C oxidem uhličitým po dobu 30 minut. Toto aktivní uhlí v násadě 2 g bylo následně přidáno ke 100 ml jednotlivých roztoků barviv o koncentracích od 20 – 100 mg/l. Bylo zjištěno, že významný vliv na účinnost adsorpce má hodnota pH. Ideální rozmezí hodnot se pohybuje při pH = 1 – 3. Z experimentů bylo dále zjištěno, že při poklesu koncentrace barviva, se zvyšovala účinnost sorpce při stejné násadě sorbentu. Proto byla optimální počáteční koncentrace barviva zvolena 20 mg/l. Jednalo se o fyzikální adsorpci, jelikož odpovídala Freundlichově modelu. Další parametr ovlivňující sorpci je množství

dávkovaného sorbentu. Byly testované různé hmotnosti násady pro nalezení optimální navážky se 100 % účinností. Pro barvivo Reactive Orange 12 a Reactive Red 2 o koncentraci 50 mg/l se jednalo o navážku 3 g/l aktivního uhlí a pro barvivo Reactive Blue 4 o koncentraci 50 mg/l byla potřebná dávka 4 g/l. Nasycené aktivní uhlí bylo následně efektivně regenerováno 1 M NaOH. Pro zachování sorpční kapacity aktivního uhlí bylo možné cyklus sorpce a desorpce zopakovat až třikrát [53].

1.3.2 Biochar

Biochar neboli biouhel je porézní uhlíkatý produkt pyrolýzy biomasy. V posledních letech nabývá tento materiál na popularitě v oblasti čištění vod, jelikož vykazuje relativně vhodné sorpční vlastnosti pro některé polutanty jako jsou barviva, léčiva, těžké kovy, pesticidy či jiné organické polutanty. Dalšími environmentálními aplikacemi může být jeho použití pro zkvalitnění půd, při čištění spalin a v neposlední řadě jako zachycovací médium pro oxid uhličitý aj [54]. Potenciál jeho využití závisí zejména na vlastnostech této karbonizované biomasy, tedy na charakteru vstupních surovin a na podmínkách výrobního procesu [55].

Biochar se vyrábí zuhelnatěním biomasy pomocí tepelného rozkladu při teplotě 300-600 °C za malého přístupu vzduchu nebo úplně bez přístupu vzduchu (pyrolýza). Výsledný produkt se od uhlí liší nejen svojí strukturou, ale i dalšími vlastnostmi. Množství v něm přítomného fosforu a alkalických kovů je stejný jako v původní vstupní surovině – biomase. Živiny se z biocharu postupně uvolňují, ale uhlík, který je v něm navázaný, zůstane navázaný po staletí až tisíciletí. Z tohoto důvodu je vhodná jeho aplikace na zemědělské půdy, jelikož je v něm možné uložit velké zásoby uhlíku, což je zároveň způsob, jak snížit množství oxidu uhličitého unikajícího do ovzduší [56].

Pro účely diplomové práce byl v experimentech použit Biochar (UCHP) připravený na VŠCHT v Praze. Jeho výroba byla provedena ve čtyřech krocích, neboli v komplexním procesu zplyňování. První fází je sušení, kde je vstupní surovina dřevní biomasa zbavována vody při teplotě do 150 °C. Následně je proveden krok pyrolýzy při teplotě nad 250 °C v anaerobních podmínkách (bez přístupu kyslíku). V tomto kroku se postupně přemění vstupní surovina na uhlíkatý zbytek a těkavé látky. Ve třetí fázi se vzniklá popelovina a těkavé látky vystaví exotermické parciální oxidaci s oxidačním činidlem, kterým je nejčastěji vzduch, zároveň dochází k produkci tepla. Posledním čtvrtým stupněm je tzv. zplyňování uhlí na CO₂ a/nebo vodu za vzniku vodíku a oxidu uhelnatého. Jedná se

o endotermické reakce, které jsou poháněné vzniklým teplem ze 3. stupně výroby a zároveň se ke zplyňování využívá dvoustupňový zplyňovač [57].

Výše popisovaný biochar lze považovat za případný nový sorpční materiál nacházející své uplatnění při čištění odpadních vod. Za posledních deset let bylo publikováno mnoho článků zaměřujících se na využití biocharu jakožto alternativního sorbentu v procesu odstraňování barviv z odpadních vod. Například v práci Vijayaraghavanc a Ashokkumar [58], vědci využívali pro odstranění reaktivního barviva Remazol brilliant blue (RBB) biochar připravený mikrovlnou pyrolýzou z hnědé mořské řasy *Turbinaria conoides*. Bylo zjištěno, že nejlepšími podmínkami pro adsorpci je dosaženo při $\text{pH} = 2$ s maximální sorpční kapacitou barviva RBB 85,3 mg/g při násadě biocharu 0,2 g na 50 ml výchozího roztoku barviva RBB o koncentraci 1000 mg/l. Následně byly prováděny experimenty testující účinnost chemické desorpce RBB z připraveného biocharu s využitím různých činidel jako je 0,1 M HNO_3 , NaOH, Na_2CO_3 , EDTA či H_2SO_4 . Nejvyšší účinnosti odstranění navázaného barviva ze sorbentu bylo dosaženo 0,1 M NaOH, a to z 99,5 % [58].

Ve studii Dilek Angın a kol. byla testována efektivita odstranění reaktivního aniontového barviva Levafix Red používaného v textilním průmyslu z vodných roztoků pomocí biocharu. Ten byl pyrolyticky připraven ze semen světlice barvířské (poskytnutých z Eskisehir Anatolia Agricul-tural Research Institute (ATAEM)), který byl následně chemicky upraven pomocí KOH v poměru 1:1. Na modelech bylo zjištěno, že adsorpce reaktivního barviva je popsitelná pomocí pseudokinetického modelu druhého řádu. Dále bylo zkoumáno, zda má na adsorpci vliv počáteční hodnota pH , teplota, počáteční koncentrace roztoku reaktivního barviva a dávkování sorbentu. Z výsledků vyplývá, že po úpravě biocharu pomocí KOH došlo ke zvětšení specifického povrchu a zároveň došlo k vytvoření většího množství mikropórů, které byly dle výsledků skenovací elektronové mikroskopie rovnoměrné, homogenní, s jasně definovanou strukturou. Optimální hodnota pH pro efektivní odstranění reaktivního barviva se pohybovala okolo hodnoty $\text{pH} = \pm 2$. Účinnost adsorpce se dle výsledků experimentů zvyšuje se zvyšující se teplotou v reakční směsi. V článku dále uvádějí, že sorpce barviva na testovaném biocharu byla nejúčinnější při $\text{pH} = 2$ za zvýšené teploty 50 °C s optimální dávkou sorbentu 0,3 g biocharu na 50 ml vodného roztoku barviva Levafix Red o jeho koncentraci 50 mg/l [59].

1.3.3 Celulóza

Celulóza je obsažena v bavlně (v suchém stavu obsahuje 90 % celulózy) a dřevu (obsahuje 50 % celulózy). Jedná se o polysacharid rostlinných buněčných stěn, který je zároveň přírodním polymerem. Celulóza je netavitelná a také není rozpustná v běžných rozpouštědlech díky silným mezimolekulovým vazbám a ani ve vodě. Z tohoto důvodu se často celulóza chemicky přeměňuje na rozpustnou formu, resp. na její rozpustné deriváty. Tyto deriváty mohou být ve formě roztoku, který se následně může zpracovat na celulózová vlákna nebo fólie [60]. Celulóza je především produkována rostlinami, ale některé bakterie zejména z rodu *Gluconacetobacter* jsou schopny produkovat určitou formu celulózy, která má specifické mechanické a strukturální vlastnosti využitelné v řadě aplikací [61]. Celulóza je pokládána za materiál příznivý k životnímu prostředí, na druhé straně výroba papíru je považována za jeden z významných procesů, které znečišťují životní prostředí. Pro papírenský průmysl je charakteristická velká spotřeba vody, energetická náročnost, použití řady chemických látek a poměrně vysoká hlučnost při výrobě, na druhou stranu se do průmyslu neustále zařazují vybrané nejlepší dostupné techniky BAT(s) a tím se snižují dopady na životní prostředí [62].

Celulóza se může také uplatňovat jako sorbent pro barviva. Ve studii Jiang a kol. byly testovány ultralehké aerogely připravené z celulózových nanovláken uspořádaných do speciálních struktur. Tento sorbent se aplikoval pro odstraňování kationtového barviva Malachite green (MG) z vodných roztoků. Sorpční kapacita se zvyšovala s nárůstem koncentrace MG ve výchozích vodách. Nejvyšší adsorpční kapacita 212,7 mg/g odpovídala 0,059 mmol/g MG/aerogel. Účinné odstranění barviva, a to z 92 %, bylo provedeno pomocí čtyř za sebou opakujících se adsorpcí v koncentračním poměru aerogelu/MG 1:5 mg/ml při výchozí koncentraci MG 10 mg/l. Případně bylo dosaženo stejné účinnosti v jednom opakování, kde poměr aerogel/MG byl 10:5 mg/ml a výchozí koncentrace MG činila 100 mg/l. Vědci uvažují, že desorpce barviva ze sorbentu na bázi celulózy je snadný proces proveditelný zvýšením iontové síly v roztoku [63].

1.3.4 Hnědý sorbent ultra (Keramost) – bentonit

Bentonity použité v této diplomové práci byly těženy v severních Čechách. Tyto bentonity mají široké uplatnění od vysoušedel, po materiál vhodný k rekultivaci dolů, jako stelivo nebo k chovatelským účelům, dále jako stavební materiál a v neposlední řadě do čističek odpadních vod jako náplň sedimentačních nádrží [64]. Firma KERAMOST, a.s. je dlouholetý exportér bentonitu do řady evropských zemí [65]. K experimentům v této práci byly využity bentonity, které jsou určeny na čištění odpadních vod. Jedná se o přírodní a ekologicky nezávadné bentonity, které mají vhodnou sorpční schopnost pro odstraňování kontaminantů z vod jako jsou ropné látky, těžké kovy, barevné koloidy či emulze aj [66]. Hlavní složkou používaného bentonitu je montmorillonit, jehož obsah se pohybuje okolo 65 – 80 %. Vedlejší složkou je síran hlinitý v obsahu maximálně do 20 % [67].

Ve studii Anirudhan a kol. byla testována adsorpce barviv Methylenové modři (MB), Krystalové violeti (CV) a Rhodaminu B (RB), pomocí modifikovaného bentonitu. Bentonit byl nejprve předupraven mícháním s NaCl, sušením a rozmělněním na prášek. Následně byl impregnován kvarterní amoniovou sloučeninou HDTMA (cetrimonium bromid), a to v množství odpovídající 100 % kationt výměnné kapacitě Na⁺. Takto impregnovaný bentonit byl přidáván v násadě 0,1 g k testovaným barvivům. Z experimentů bylo zjištěno, že doba potřebná k dosažení rovnováhy byla 4 hodiny. Byly testovány různé koncentrace barviv v testovaných výchozích vodách od 200-1000 mol/l při počátečním pH = 9 a teplotě 30 °C. Z výsledků vyplývá, že při počáteční koncentraci barviv 1000 mol/l dochází k účinné adsorpci, a to z 99,9 % pro MB, 91 % pro CV a 84 % pro RB [68].

2 Experimentální část

2.1 Chemikálie a materiály

V experimentální části byly pro testování odstranění znečištění odpadních vod použity následující filtráty po výrobě barviv:

- Filtráty z výroby kyseliny azobarbiturové (op. BOR-7), Synthesia a.s.
- Filtráty z výroby Ostazinové Černi HN-Cr, Synthesia a.s.

Byla testována účinnost těchto sorbentů:

- Skládáný filtrační papír
- Celulózové odprašky
- Bentonit – ultra hnědý materiál, firma Keramost
- Impregnovaný bentonit
- Borovicové piliny
- Práškové aktivní uhlí CW20 Silcarbon obsahující kationaktivní tenzidy
- Granulované aktivní uhlí – kolona B, ozn. 506SY3
- Biochar UCHP

Pro provedené experimenty byly použity tyto další chemikálie:

- Hydroxid sodný (NaOH), čistý, Penta s.r.o., Praha
- Kyselina fosforečná, 85%, čistá, Penta s.r.o., Praha
- Impregnační roztok s označením 2602TW
- Kyvetové testy HACH LANGE – LCK 914 rozsah 5 - 60 g/l O₂ pro stanovení CHSK_{Cr}
- Kyvetové testy HACH LANGE – LCK 514 rozsah 100 - 2000 mg/l O₂ pro stanovení CHSK_{Cr}
- Kyvetové testy HACH LANGE – LCK 014 rozsah 1000 - 10 000 g/l O₂ pro stanovení CHSK_{Cr}
- Kyselina sírová, 96%, čistá, Penta s.r.o., Praha
- Hydroxid draselný (KOH), čistý, Penta s.r.o., Praha
- Peroxid vodíku, 30%, Sigma Aldrich Co., Praha
- Síran železnatý heptahydrát, Sigma Aldrich Co., Praha

2.2 Laboratorní sklo a potřeby

K experimentální části bylo použito běžné laboratorní sklo: kádinky, tyčinky, hodinová skla, Petriho misky, Erlenmeyerovy baňky, váženky, nálevky, Starfish nástavec, skládaný filtrační papír, tyčinky, pipety, kyvety, tyčinková míchadla, nůžky, lžice, pipetovací balónek, odměrné válce, trojhrdlé baňky s kulatým dnem, 250 ml kulaté baňky, teploměry, dělicí nálevka, uzávěry s GAC, frity, přikapávací nálevka

2.3 Přístroje a zařízení

- Elektromagnetická míchadla, Heidolph MR, Hei-Standard
- Analytické váhy, Kern 2200-2NM, Kern & Son
- Mineralizační termostat, LT200, Hach Lange
- Spektrofotometr, DR2800, Hach Lange
- Spektrofotometr, Spectroquant Prove 300, Merck
- pH metr (Orion Star 10, Maneko)

2.4 Charakterizace a analýza výchozích látek a produktů experimentů

2.4.1 Spektrofotometrické stanovení koncentrací barviv

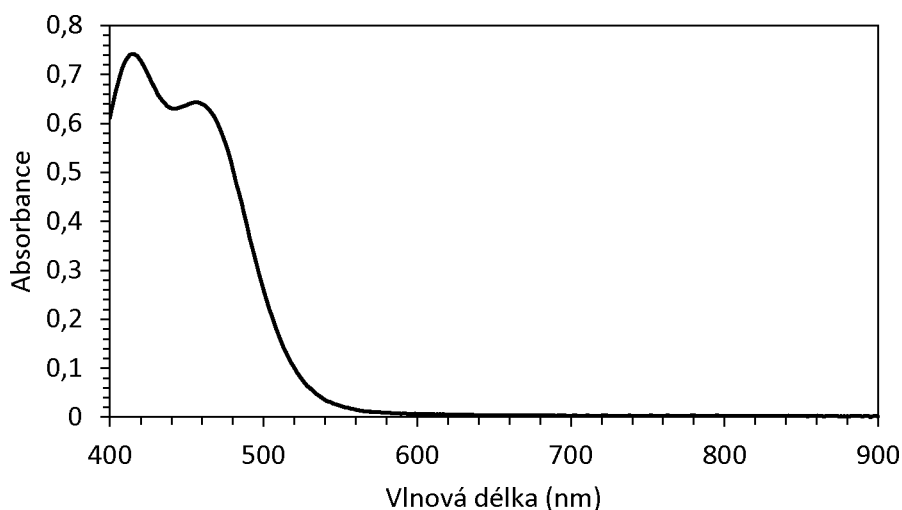
Byly testovány odpadní filtráty z výroby barviv dodané firmou Synthesia a.s. U popisovaných filtrátů bylo na spektrofotometru Merck změřeno absorpční spektrum (400 - 900 nm), ze kterého byla zjištěna vlnová délka maximální absorbance. Všechny roztoky s obsahem barviv byly následně měřeny při vlnové délce maximální absorbance s vhodným zředěním, případně bez ředění, tak aby výsledná hodnota absorbance nepřevyšovala hodnotu 1 a zároveň neměla hodnotu nižší než 0,1. Podle úbytku zabarvení roztoků v jednotlivých experimentech, byla stanovena účinnost odstranění barviva, a to pomocí vztahu (1):

$$\eta (\%) = [1 - (A/A_0)] \times 100 \quad (1)$$

kde A je naměřená absorbance u stanovovaného roztoku a A_0 je počáteční absorbance u výchozího roztoku. V případě ředění byl tento parametr zohledněn ve výpočtu. Tabulka 1 shrnuje zjištěné parametry u testovaných odpadních filtrátů z výroby barviv. Na obrázku 4 je absorpční spektrum filtrátů z výroby kyseliny azobarbiturové.

Tabulka 1 – Vyhodnocení absorpčních spekter a absorbancí testovaných filtrátů z výroby barviv

Filtráty z výroby barviva	λ_{\max}	Abrosbance při λ_{\max} / zředění x-krát
Azobarbiturovaá kyselina BOR-7	415	0,607 / bez zředění
Ostazinová čerň HN-Cr	571	/ 100



Obrázek 4 – Absorpční spektrum filtrátů z výroby kyseliny azobarbiturové

2.4.2 Chemická spotřeba kyslíku

U jednotlivých vzorků byla stanovena chemická spotřeba kyslíku pomocí kyvetových testů od firmy Hach Lange. Kyvetové testy mají různý rozsah měření, a proto se pro daný vzorek volí dle předpokladu vhodný test. Samotná příprava kyvety byla provedena dle přiloženého návodu. Původní obsah kyvety – aktivní složka s kyselinou chromovou byla promíchána, následně bylo napipetováno dané množství vzorku. Poté byla kyveta uzavřena a obsah důkladně protřepán a byla temperována při teplotě 148 °C po dobu dvou hodin v mineralizačním termostatu značky Hach Lange. Po ukončení temperace kyveta samovolně vychladla a byla na spektrofotometru DR2800 (Hach Lange) změřena hodnota $CHSK_{Cr}$. Ze stanovených hodnot $CHSK_{Cr}$ původního roztoku (filtráty z výroby barviv) a filtrátů po odstraňování barviv byla vypočítána účinnost odstranění organického znečištění pomocí vztahu (2):

$$\eta (\%) = [1 - (CHSK_{Cr}/CHSK_{Cr0})] \times 100 \quad (2)$$

kde $CHSK_{Cr}$ je hodnota chemické spotřeby kyslíku měřeného vzorku [mg/l] a $CHSK_{Cr0}$ je chemická spotřeba výchozího roztoku filtrátu [mg/l].

2.5. Odstraňování organického znečištění z vodných filtrátů s obsahem kyseliny azobarbiturové

2.5.1 Sorpce na celulózu

Na elektromagnetické míchadlo byla umístěna 1000 ml kádinka. Do ní byl vložen pás filtračního papíru o hmotnosti 9,88 g tak, aby sahal pod hladinu přidaných filtrátů z výroby kyseliny azobarbiturové (op. BOR-7) s označením 110LS0 o objemu 500 ml a hmotnosti 510,51 g. U výchozího roztoku filtrátů z výroby kyseliny azobarbiturové s označením 110LS0 bylo stanoveno $CHSK_{Cr}$ pomocí kyvetových testů LCK914, dále byla stanovena TOC a TN viz Tabulka 2. Počáteční hodnota absorbance vzorku s označením 110LS0 bez ředění odpovídala hodnotě $A_{415} = 0,607$. Směs byla míchána (250 ot./min) po celkovou dobu 90 minut a každých 30 minut byl odebrán 5 ml vzorek, který byl zfiltrován a následně u něj byla vyhodnocena absorbance pro porovnání účinnosti odstranění barviva viz Tabulka 2. Po celkové době míchání (90 minut) byla změřena absorbance, která činila $A_{415} = 0,530$, což odpovídá 12,7 % odbarvení a roztok měl stále žluté zbarvení. Poté bylo odebráno 85 ml pro stanovení hodnot $CHSK_{Cr}$ pomocí LCK914, TOC a TN ze vzorku s označením 110LS3. Zbýlých 400 ml směsi s označením 110LS3 bylo použito pro sorpci pomocí bentonitu – ultra hnědého materiálu a uloženo do zásobní lahve. Použitý filtrační papír pro sorpci byl uložen do kádinky s označením 110LS4.

Tabulka 2 – Naměřené hodnoty absorpance, $CHSK_{Cr}$, TOC a TN u sorpce kyseliny azobarbiturové na celulózu

Doba sorpce (min)	Vzorek	Násada	Absorbance	Účinnost odstranění barviva (%)	CHSK (g/l)	TOC (g/l)	TN (g/l)
0	110LS0	Celulóza (filtrační papír) 9,88 g + 500 ml výchozího filtrátu z výroby kyseliny azobarbiturové	0,607	/	45,7	6,07	6,11
30	110LS1		0,536	11,7	/	/	/
60	110LS2		0,533	12,2	/	/	/
90	110LS3		0,530	12,7	45,2	6,69	6,44

2.5.2 Sorpce na bentonit

2.5.2.1 Testovací experiment

Zbýlých 400 ml směsi s označením 110LS3 ze sorpce pomocí filtračního papíru bylo použito pro sorpci s 8,01 g bentonitu firmy Keramost – ultra hnědého materiálu (viz Příloha A). Přidávané množství sorbentu odpovídalo 2 g na 100 ml reakční směsi s barvivem. Absorbance u reakční směsi s označením 110LS3 bez ředění činila $A_{415} = 0,530$. Směs byla míchána po dobu 30 minut. Následně bylo odebráno 100 ml vzorku s označením 110LS5, který byl zfiltrován a byla u něj stanovena absorbance $A_{415} = 0,494$, což odpovídá 6,8 % odbarvení. Dále byla stanovena hodnota $CHSK_{Cr}$ pomocí kyvetových testů LCK914, TOC a TN viz Tabulka 3. Zbýlá reakční směs byla uchována v zásobní lahvi pod označením 110LS6.

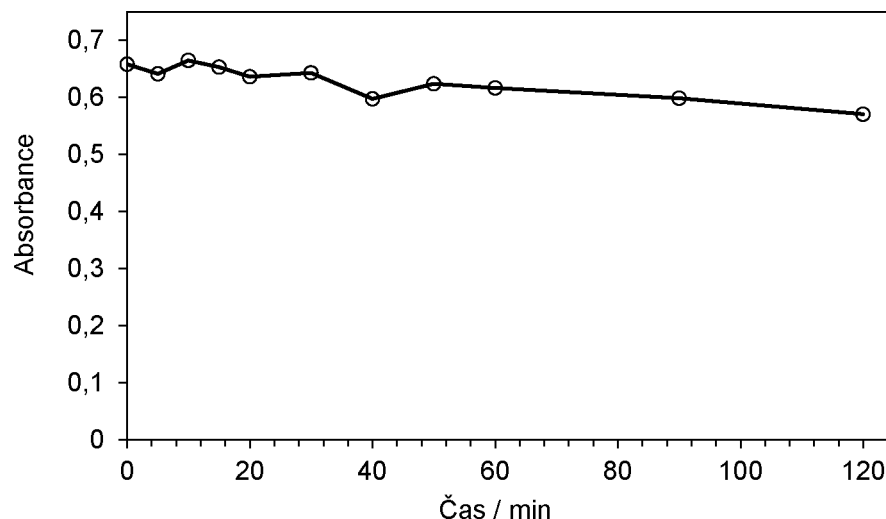
Tabulka 3 - Naměřené hodnoty absorpance, $CHSK_{Cr}$, TOC a TN u sorpce kyseliny azobarbiturové na bentonit

Doba sorpce (min)	Vzorek	Násada	Absorbance	Účinnost odstranění barviva (%)	$CHSK_{Cr}$ (g/l)	TOC (g/l)	TN (g/l)
0	110LS3	400 ml směsi s označením 110LS3 ze sorpce celulórou + 8,01 g hnědého sorbentu ultra (Keramost)	0,530		45,2	6,69	6,44
30	110LS5		0,494	6,8	41,2	7,23	6,44

2.5.2.2 Ověření kinetiky

Výchozí suspenze po separaci kyseliny azobarbiturové s označením 0810LS1 byla zfiltrována pomocí skládaného filtru a u filtrátu byla změřena absorbance $A_{415} = 0,658$ bez ředění.

Do kádinky o objemu 1000 ml opatřené velkou teflonovou tyčinkou bylo přilito 1000 ml filtrátů po separaci kyseliny azobarbiturové a 10 g hnědého sorbentu ultra (Keramost), tak aby byl veškerý sorbent ponořen pod hladinou. Směs byla umístěna na elektromagnetické míchadlo a byla míchána při konstantních 280 ot./min. Po přesně daných intervalech byly odebírány 10 ml vzorky, které byly zfiltrovány přes skládaný filtr a následně byla měřena jejich absorbance. Ze zjištěných hodnot byla vynesena závislost změny absorbance na čase viz Obrázek 5. Poslední vzorek byl odebrán přesně po 27 hodinách od počátku experimentu. Průměrná hodnota absorbance činila $A_{415} = 0,645$.



Obrázek 5 – Kinetika sorpce filtrátů po separaci kyseliny azobarbiturové s bentonitem – hnědý sorbent ultra (Keramost)

2.5.3 Sorpce na celulóзовé odprašky

2.5.3.1 Testovací experiment

Na elektromagnetické míchadlo byla umístěna 1000 ml kádinka. Do ní bylo vloženo 10 g celulóзовých odprašků (viz Příloha B) a následně přidáno 500 ml filtrátů z výroby kyseliny azobarbiturové (op. BOR-7) s označením 710LS0 o hmotnosti 514,11 g s naměřenou absorbancí bez ředění $A_{415} = 0,673$. Množství sorbentu – celulóзовých odprašku činilo 2 g na 100 ml směsi s barvivem. Reakční směs byla intenzivně míchána (550 ot./min) a každých 30 minut byl odebrán cca 5 ml vzorek, který byl zfiltrován přes skládaný filtr a byla u něj změřena absorbance pro porovnání účinnosti odstraňování barviva. Konečná doba míchání činila 90 minut a po této době bylo odebráno 50 ml pro stanovení absorbance a $CHSK_{Cr}$ pomocí LCK914 ze vzorku s označením 710LS3 viz Tabulka 4. Naměřená hodnota absorbance bez ředění činila $A_{415} = 0,527$, tedy došlo k 21,7 % odbarvení a směs měla stále žluté zbarvení. Zbylých 360 ml vzorku s označením 710LS3 bylo použito na sorpci pomocí borovicových pilin.

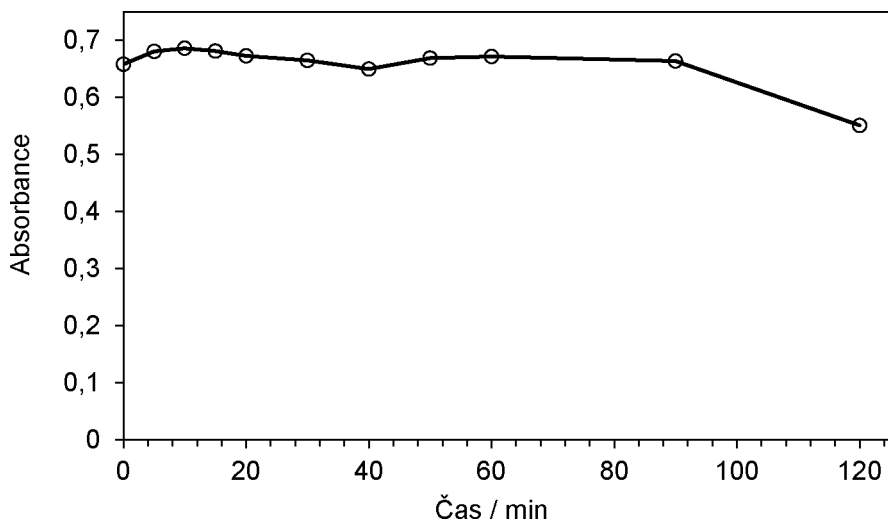
Tabulka 4 - Naměřené hodnoty absorbance a $CHSK_C$ u sorpce kyseliny azobarbiturové na celulóze odprašky

Doba sorpce (min)	Vzorek	Násada	A_{415}	Účinnost odstranění barviva (%)	$CHSK$ (g/l)
0	710LS0	Celulóze odprašky 10 g + 500 ml výchozího filtrátu z výroby kyseliny azobarbiturové	0,673		45,7
30	710LS1		0,560	16,8	
60	710LS2		0,559	16,9	
90	710LS3		0,527	21,7	37,3

2.5.3.2 Ověření kinetiky

Výchozí suspenze po separaci kyseliny azobarbiturové s označením 810LS0 byla zfiltrována pomocí skládaného filtru a u filtrátu byla změřena absorbance $A_{415} = 0,658$ bez ředění.

Do kádinky o objemu 1000 ml opatřené velkou teflonovou tyčinkou bylo přilito 1000 ml filtrátů po separaci kyseliny azobarbiturové a 20 g celulóze odprašků. Směs byla umístěna na elektromagnetické míchadlo a byla míchána při konstantních 360 ot./min. Po přesně daných intervalech byly odebírány 10 ml vzorky, které byly zfiltrovány přes skládaný filtr a následně byla měřena jejich absorbance. Ze zjištěných hodnot byla vynesena závislost změny absorbance na čase viz Obrázek 6. Poslední vzorek byl odebrán přesně po 24 hodinách od počátku experimentu. Průměrná hodnota absorbance činila $A_{415} = 0,681$.



Obrázek 6 – Kinetika sorpce vodných filtrátů po separaci kyseliny azobarbiturové s celulózovými odprašky

2.5.4 Sorpce na borovicové piliny

Zbylých 360 ml směsi s označením 710LS3 ze sorpce s celulózovými odprašky bylo použito pro sorpci pomocí 7,21 g pilin z borovice (viz Příloha C). Směs se ponechala míchat po dobu 30 minut na elektromagnetickém míchadle. Po této době došlo k filtraci reakční směsi přes skládaný filtr. Zde došlo k objemové ztrátě reakční směsi v důsledku navázání vodné fáze do pilin. Objemová ztráta činili 50 ml. Dále byl odebrán vzorek o objemu 50 ml pro stanovení absorbance, TOC, TN a $CHSK_{Cr}$ pomocí LCK914 s označením 1810LS1 viz Tabulka 5. Zbylá reakční směs byla umístěna do zásobní lahve s označením 1810LS1 a byla uchována pro následující experimenty.

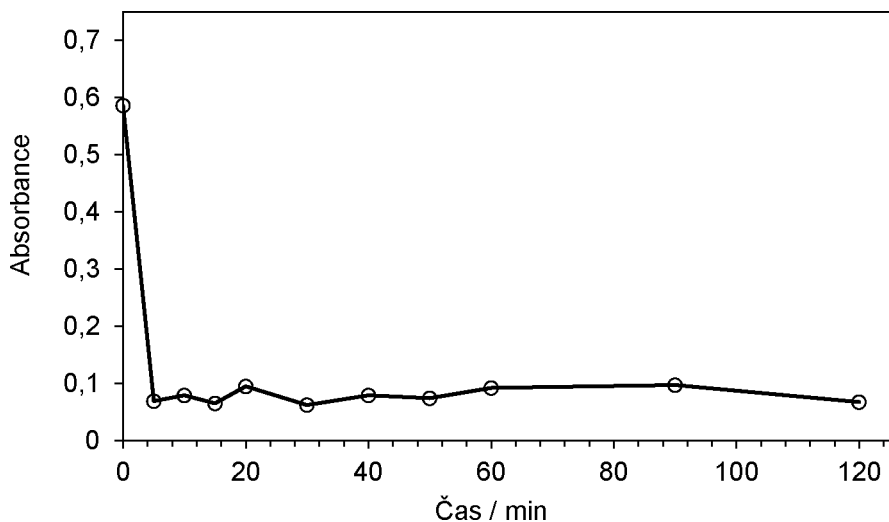
Tabulka 5 - Naměřené hodnoty absorbancí, $CHSK_{Cr}$, TOC a TN u sorpce kyseliny azobarbiturové na borovicové piliny

Doba sorpce (min)	Vzorek	Násada	A_{415}	Účinnost odstranění barviva (%)	$CHSK_{Cr}$ (g/l)	TOC (g/l)	TN (g/l)
0	710LS3	360 ml směsi s označením 710LS3 + 7,12 g borovicových pilin	0,527		37,3		
30	1810LS1		0,627	-19	50,5	7,45	5,64

2.5.5 Kinetika sorpce na aktivní uhlí

Výchozí suspenze po separaci kyseliny azobarbiturové s označením 2210LS0 byla zfiltrována pomocí skládaného filtru a u filtrátu byla změřena absorbance $A_{415} = 0,586$ bez ředění. Dále byla stanovena hodnota $\text{TOC} = 5,91 \text{ g/l}$ a $\text{TN} = 5,86 \text{ g/l}$. Filtrační papír se může chovat jako sorbent a částečně snižovat zabarvení, proto byl tento krok proveden, aby následná měření byla porovnatelná.

Do kádinky o objemu 2000 ml opatřené velkou magnetickou teflonovou tyčinkou bylo převedeno 1500 ml filtrátů po separaci kyseliny azobarbiturové a 15 g práškového uhlí CW20 Silcarbon. Množství sorbentu na 100 ml reakční směsi činilo 1 g. Směs byla umístěna na elektromagnetické míchadlo a byla míchána při konstantních 440 ot./min. Po přesně daných intervalech byly odebírány vzorky, které byly zfiltrovány přes skládaný filtr a následně byla měřena jejich absorbance. Ze zjištěných hodnot byla vynesena závislost změny absorbance na čase viz Obrázek 7. Celková doba míchání činila 2h. Po této době byl odebrán vzorek s označením 2210LS1 pro stanovení hodnot absorbance $A_{571} = 0,067$, $\text{CHSK}_{\text{Cr}} = 23,7 \text{ g/l}$ pomocí testů LCK914, dále byla stanovena hodnota $\text{TOC} = 8,49 \text{ g/l}$ a $\text{TN} = 5,86 \text{ mg/l}$.



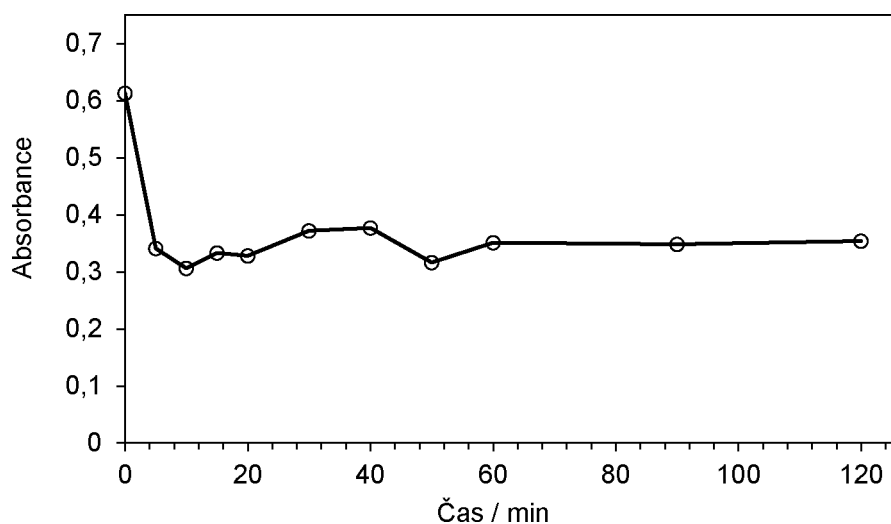
Obrázek 7 – Kinetika sorpce vodných filtrátů po separaci kyseliny azobarbiturové na aktivní uhlí

2.5.6 Kinetika sorpce na biochar

Výchozí suspenze po separaci kyseliny azobarbiturové s označením 2310LS0 byla zfiltrována pomocí skládaného filtru a u filtrátu byla změřena absorbance $A_{415} = 0,615$

bez ředění. Filtrační papír se může chovat jako sorbent a částečně snižovat zabarvení, proto byl tento krok proveden, aby následná měření byla porovnatelná.

Do kádinky o objemu 1000 ml opatřené velkou teflonovou magnetickou tyčinkou bylo převedeno 680 ml filtrátů po separaci kyseliny azobarbiturové a 6,8 g biocharu, tak aby na 100 ml filtrátu připadl 1 g biocharu. Směs byla umístěna na elektromagnetické míchadlo a byla míchána při konstantních 350 ot./min. Po přesně daných intervalech byly odebírány 10 ml vzorky pomocí pipety. Vzorky byly zfiltrány přes skládaný filtr a následně byla změřena jejich absorbance, a to třikrát. Opakované měření by mělo snížit experimentální chybu. Z naměřených hodnot byla stanovena průměrná hodnota a vypočítána účinnost, která byla vynesena do závislosti v grafu na čase viz Obrázek 8. Reakční směs byla ponechána na elektromagnetickém míchadla po celkovou dobu 75 hodin. Absorbance zfiltrovaného vzorku o objemu 10 ml po této době (75 hodin) činila $A_{415} = 0,410$ bez ředění.

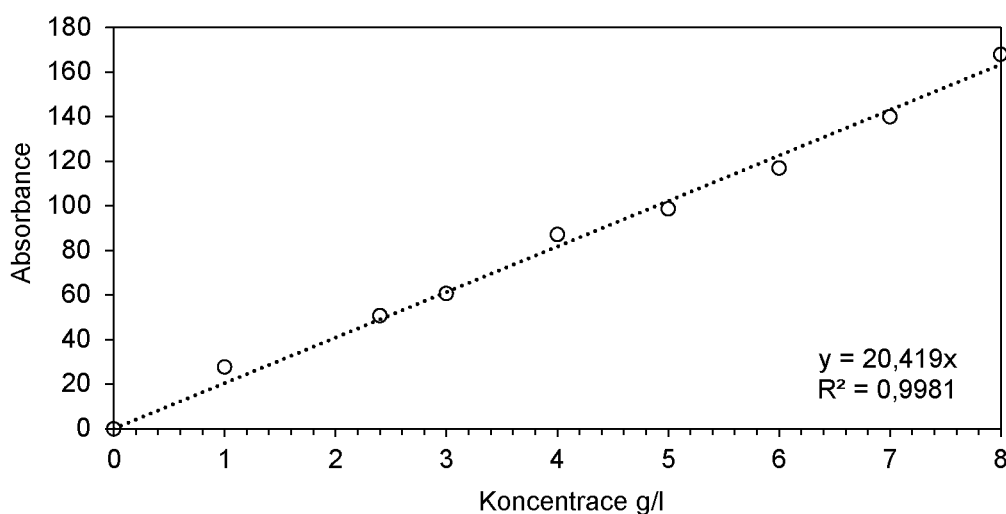


Obrázek 8 – Kinetika sorpce vodných filtrátů po separaci kyseliny azobarbiturové na biochar

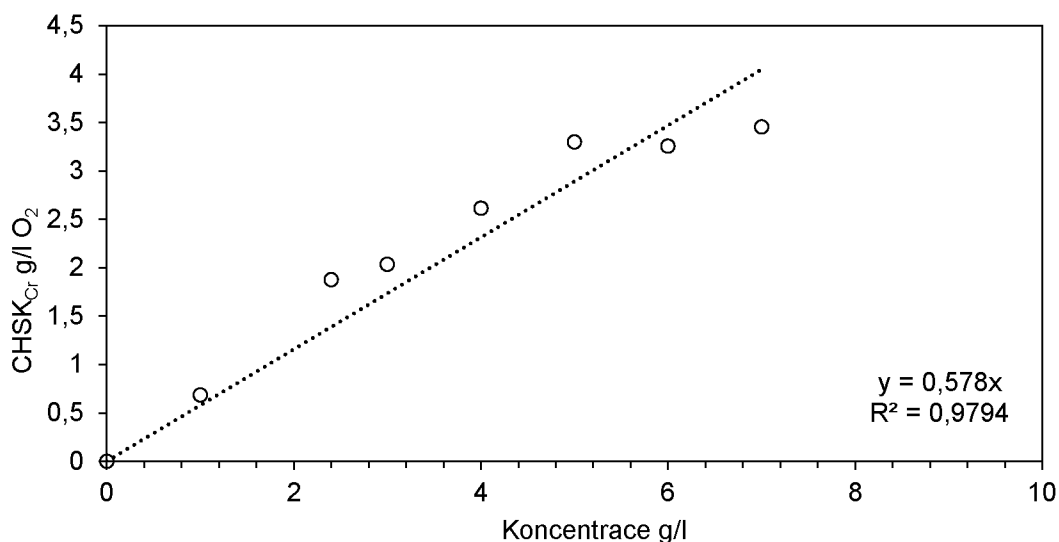
2.6 Odstraňování organického znečištění z vodných filtrátů s obsahem barviva Ostazinové černi HN-Cr

2.6.1 Kalibrační řada vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr

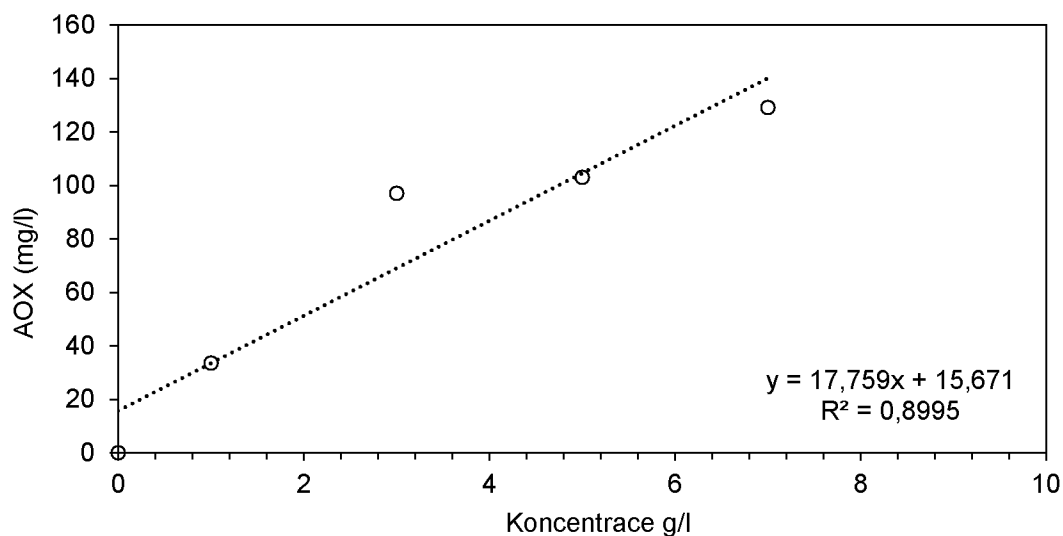
Byla připravena řada kalibračních roztoků vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr. Z práškového barviva Ostazinové černi HN-Cr byly připraveny roztoky o koncentracích 2,4 g/l, 3 g/l, 4 g/l, 5 g/l, 6 g/l, 7 g/l a 8 g/l, a to navážením 0,12 g, 0,15 g, 0,2 g, 0,25 g, 0,3 g, 0,35 g a 0,4 g do 50 ml odměrných baněk. Koncentrace 1 g/l byla připravena ředěním z výchozího roztoku o koncentraci 4 g/l. U všech vzorků byla změřena hodnota absorbance a hodnota CHSK_{Cr} pro zjištění jednotlivých závislostí. Závislost mezi hodnotou absorbance a koncentrací vodných roztoků barviva byla vynesena do Grafu viz Obrázek 9. Závislost mezi hodnotou CHSK_{Cr} a koncentrací vodných roztoků barviva byla vynesena do Grafu viz Obrázek 10. Naměřené hodnoty CHSK_{Cr} byly u koncentrace 1 g/l stanoveny pomocí kyvetového testu LCK514 a ostatní hodnoty CHSK_{Cr} byly stanoveny pomocí kyvetových testů LCK014. U reálného vzorku výchozího roztoku vodných filtrátů Ostazinové černi s označením 0504LS0 byla změřena hodnota absorbance při $A_{571} = 0,598$ při 100-násobném zředění a také byla stanovena hodnota CHSK_{Cr} = 147 mg/l O₂ při 100-násobném zředění výchozího vzorku pomocí kyvetového testu LCK514 a hodnota AOX při 1000-násobném zředění = 61,4 μg/l. Dále byly stanoveny hodnoty AOX pro roztoky o koncentracích: 1 g/l, 3 g/l, 5 g/l a 6 g/l viz Obrázek 11.



Obrázek 9 – Kalibrační graf pro vodné roztoky barviva Ostazinová čern HN-Cr



Obrázek 10 – Graf závislosti hodnoty CHSK_{Cr} na hodnotě koncentrace vodných roztoků barviva Ostazinová čern HN-Cr



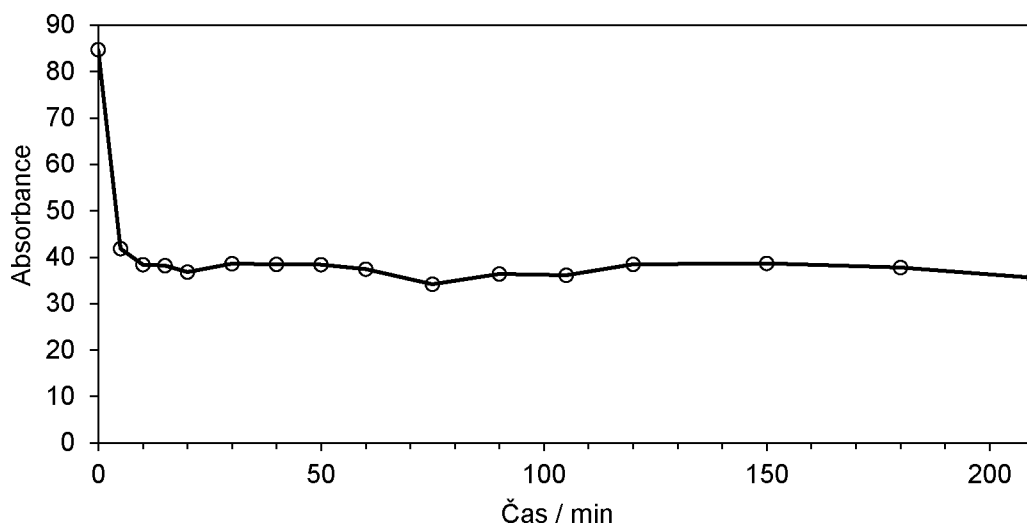
Obrázek 11 - Graf závislosti hodnoty AOX na hodnotě koncentrace vodných roztoků barviva Ostazinová čern HN-Cr

2.6.2 Kinetika sorpce na celulóзовé odprašky

Výchozí suspenze vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr s označením 0911LS0 byla zfiltrována pomocí skládaného filtru a následně byla změřena hodnota $A_{571} = 0,847/100$ při 100-násobném zředění.

Do kádinky o objemu 1000 ml opatřené velkou magnetickou teflonovou tyčinkou bylo převedeno 500 ml filtrátů Ostazinové černi HN-Cr a 10 g celulóзовých odprašků. Směs byla umístěna na elektromagnetické míchadlo a byla míchána při konstantních 400 ot./min. Po přesně daných intervalech byly odebrány 10 ml vzorky, které byly zfiltrovány přes skládaný filtr a následně byla třikrát měřena jejich absorbance.

Ze zjištěných zprůměrovaných hodnot byla vynesena závislost změny absorbance na čase viz Obrázek 12. Směs vodných filtrátů se sorbentem celulóзовých odprašků byla dále míchána na elektromagnetickém míchadle po dobu 77 h a 15 minut, kde po této době hodnota absorbance byla $A_{571} = 0,363$ při 100-násobném zředění.

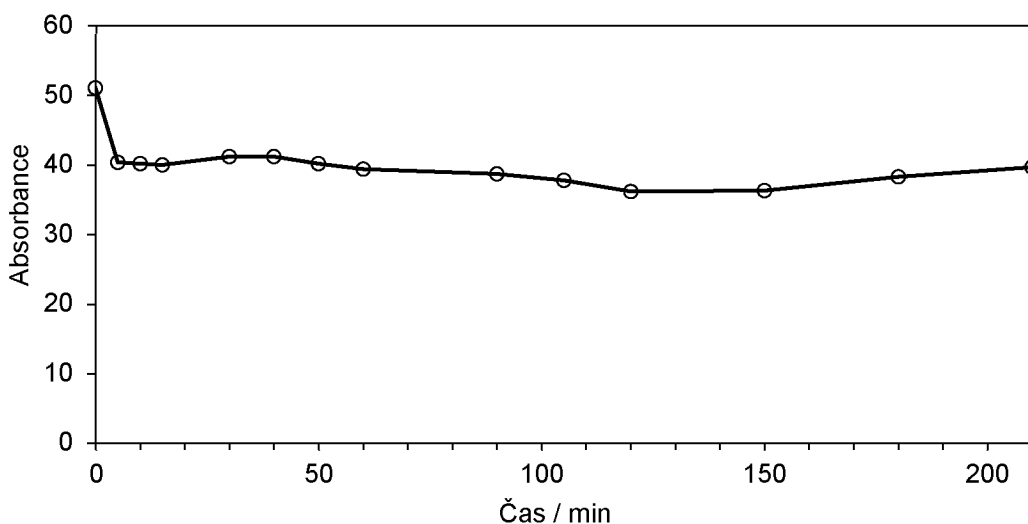


Obrázek 12 – Kinetika sorpce vodných filtrátů Ostazinové černí HN-Cr pomocí celulóзовých odprašků

2.6.3 Kinetika sorpce na hnědý sorbent ultra (Keramost)

Výchozí suspenze Ostazinové černí HN-Cr s označením 2511LS0 byla zfiltrována pomocí skládaného filtru a u filtrátu byla změřena absorbance $A_{571} = 0,511$ při 100-násobném zředění.

Do kádinky o objemu 1000 ml opatřené velkou magnetickou teflonovou tyčinkou bylo převedeno 1000 ml filtrátů Ostazinové černí HN-Cr a 10 g hnědého sorbentu ultra (Keramost). Směs byla umístěna na elektromagnetické míchadlo a byla míchána při konstantních 350 ot./min. Po přesně daných intervalech byly odebírány 10 ml vzorky, které byly zfiltrovány přes skládaný filtr a následně byla měřena jejich absorbance. Ze zjištěných hodnot byla vynesena závislost změny absorbance na čase viz Obrázek 13. Celková doba sorpce na bentonit probíhala po dobu 28 hodin a 10 minut, kde hodnota absorbance činila $A_{571} = 0,379$ při 100-násobném zředění.



Obrázek 13 – Kinetika sorpce výchozích vodných filtrátů Ostazinové černí HN-Cr s hnědým sorbentem Ultra (Keramost)

2.6.4 Sorpce na impregnovaný bentonit a možnost recyklace

Do velké kádinky bylo naváženo 50,07 g bentonitu hnědého ultra materiálu a k němu bylo přidáno 175 ml demi vody. Reakční směs byla umístěna na elektromagnetické míchadlo a míchána po dobu 25 minut při 400 otáčkách. V průběhu míchání nedocházelo k bobtnání směsi. Po uplynutí této doby bylo přidáno 25 ml (25,75 g) impregnačního roztoku s označením 2602TW (obsahující kationtové tenzidy připravený v rámci řešení projektu GAMA2_01/005) a směs byla míchána dalších 25 minut při navýšených 500 otáčkách, jelikož došlo k mírnému zhoustnutí směsi.

K reakční směsi bylo dále přidáno 100 ml, tedy 115,84 g diferenčně zvážených vodných filtrátů reaktivního barviva Ostazinová černí HN-Cr (Synthesia a.s., $M = 1\,274,86$ g/mol). Dále byla ke směsi postupně přidávána 85% kyselina fosforečná do dosažení optimální hodnoty $\text{pH} = 1-2$. Celkové množství přidávané kyseliny fosforečné z diferenčně zváženého dávkovaného množství činilo 56,33 g, což odpovídalo 36 ml. Konečné pH směsi bylo 1,91. Směs byla promíchávána dalších 22 minut. Po uplynutí této doby byla vzniklá suspenze zfiltrována přes širokou fritu pomocí vakuové pumpy. Byl odebrán vzorek s označením 0904LS2 z filtrátu pro stanovení absorbance, která činila $A_{571} = 0,256$ při 10-násobném zředění. Filtrát měl stále fialové zbarvení. Hmotnost vzniklého filtračního koláče činila 119,93 g.

Filtrační koláč byl kvantitativně převeden do velké kádinky pomocí 88,83 g demi vody, tedy 88,83 ml a byl umístěn na elektromagnetické míchadlo. Vzniklá suspenze měla zemitou až jílovitou strukturu. Do suspenze byl postupně přidáván 1M roztok NaOH k její

alkalizaci až do pH = 10, po každém jeho přidavku došlo ke změně zabarvení reakční směsi z fialově-černé do zelenošedé barvy. Celkové spotřebované množství hydroxidu sodného činilo 243 ml, tedy 245,62 g. Směs se ponechala míchat 20 minut a poté byla zfiltrována přes velkou fritu pomocí vakuové pumpy. Filtrace probíhala snadno, pouze ke konci filtrace docházelo k jejímu zpomalení v důsledku narůstajícího filtračního koláče. Hmotnost vzniklého filtračního koláče činila 111,41 g s označením 0904LSF3. Z filtrátu s označením 0904LS3 bylo odebráno 5 ml pro stanovení absorbance, kde $A_{571} = 0,714$ při 10-ti násobném zředění. Filtrát měl tmavě modrou barvu. Vzniklý filtrační koláč po desorpci s označením 0904LSF3 byl umístěn do digestoře a byl ponechán k vysušení. Celý postup sorpce a desorpce byl proveden celkem třikrát. Všechny naměřené hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 6.

Tabulka 6 - Absorbance vodných filtrátů barviva Ostazinová černá a účinnost odstranění barviva

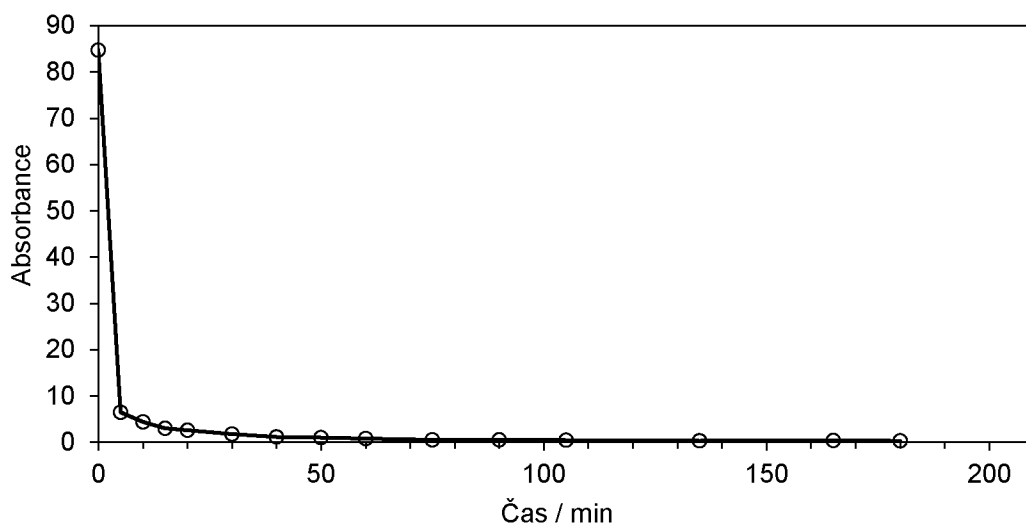
Vzorek č.	Násada	Absorbance / zředění x-krát	Účinnost sorpce/desorpce / %
0904LS1	Vodné filtráty Ostazinová černá : demi voda = 1:2	0,185 / 100	
0904LS2	50,07 g bentonitu + 175 ml demi vody + 25 ml 2602TW + 100 ml vodných filtrátů Ostazinové černí HN-Cr + 36 ml 85 % H ₃ PO ₄	0,256 / 10	1. opakování sorpce 86 %
0904LS3	Filtrační koláč 0904LSF2 + 243 ml 1M NaOH	0,714 / 10	desorpce 38,6 %
1904LS1	Vodné filtráty Ostazinová černá : demi voda = 1:2	0,204/100	
1904LS2	Filtrační koláč 0904LSF3 + 100 ml vodných filtrátů Ostazinové černí + 34 ml 85 % kyseliny fosforečné + 165 ml demi vody	0,401/10	2.opakování sorpce 79,9 %
1904LS3	Filtrační koláč 1904LSF2 + 165 ml demi vody + 128 ml 1M NaOH	0,163/10	desorpce 8 %
2304LS1	Filtrační koláč 1904LSF3 + 150 ml demi vody + 150 ml 1M NaOH	0,232/100	desorpce 113,7 %

Vzorek č.	Násada	Absorbance / zředění x-krát	Účinnost sorpce/desorpce / %
2304LS2	Vodné filtráty Ostazinová černi : demi voda = 1:2	0,185/100	
2304LS3	Filtrační koláč 2304LSF1 + 100 ml vodné filtráty Ostazinová černi + 35 ml 85 % kyseliny fosforečné + 165 ml demi vody	0,475/10	3. opakování sorpce 74,3 %
2304LS4	Filtrační koláč 2304LSF3 + 300 ml 0,5M NaOH	0,371/10	desorpce 20 %

2.6.5 Ověření kinetiky sorpce na práškové aktivní uhlí

Výchozí suspenze vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr byla zfiltrována pomocí skládaného filtru a následně byla změřena hodnota $A_{571} = 0,847/100$ při 100-násobném zředění.

Do kádinky o objemu 1000 ml opatřené velkou magnetickou teflonovou tyčinkou bylo převedeno 1000 ml filtrátů Ostazinové černi HN-Cr a 10 g práškového aktivního uhlí. Směs byla umístěna na elektromagnetické míchadlo a byla míchána při konstantních 400 ot./min. Po přesně daných intervalech byly odebírány 10 ml vzorky, které byly zfiltrovány přes skládaný filtr a následně byla měřena jejich absorbance. Ze zjištěných hodnot byla vynesena závislost změny absorbance na čase viz Obrázek 14. Následně byla reakční směs ponechána na elektromagnetickém míchadle po dobu 24 hodin, kde hodnota absorbance byla $A_{571} = 0,078$ bez ředění.

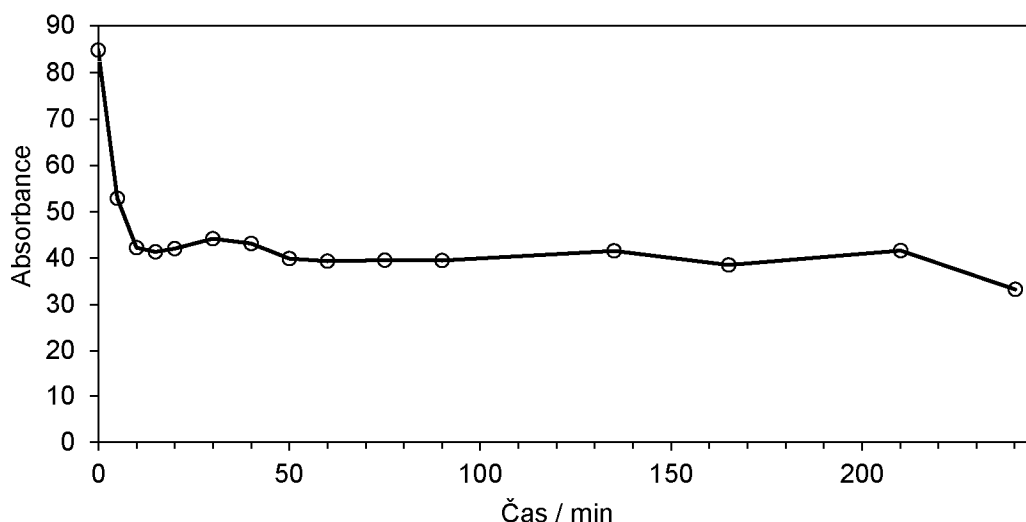


Obrázek 14 - Kinetika sorpce vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr na práškové aktivní uhlí

2.6.6 Ověření kinetiky sorpce na biochar

Výchozí suspenze vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr byla zfiltrována pomocí skládaného filtru a následně byla změřena hodnota $A_{571} = 0,847/100$ při 100 násobném zředění.

Do kádinky o objemu 1000 ml opatřené velkou magnetickou teflonovou tyčinkou bylo převedeno 1000 ml filtrátů Ostazinové černi HN-Cr a 10 g biocharu. Směs byla umístěna na elektromagnetické míchadlo a byla míchána. Jelikož se biochar obtížně promíchával do vodných filtrátů a zůstával na hladině, byly zvoleny vyšší otáčky pro míchání při konstatních 700 ot./min. Po přesně daných intervalech byly odebírány 10 ml vzorky, které byly zfiltrovány přes skládaný filtr a následně byla měřena jejich absorbance. Ze zjištěných hodnot byla vynesena závislost změny absorbance na čase viz Obrázek 15. Reakční sorpční směs byla dále míchána na elektromagnetickém míchadlo po 74 hodin a 45 minut, kde byla hodnota absorbance rovna $A_{571} = 0,365/100$.



Obrázek 15 - Kinetika sorpce vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr pomocí biocharu

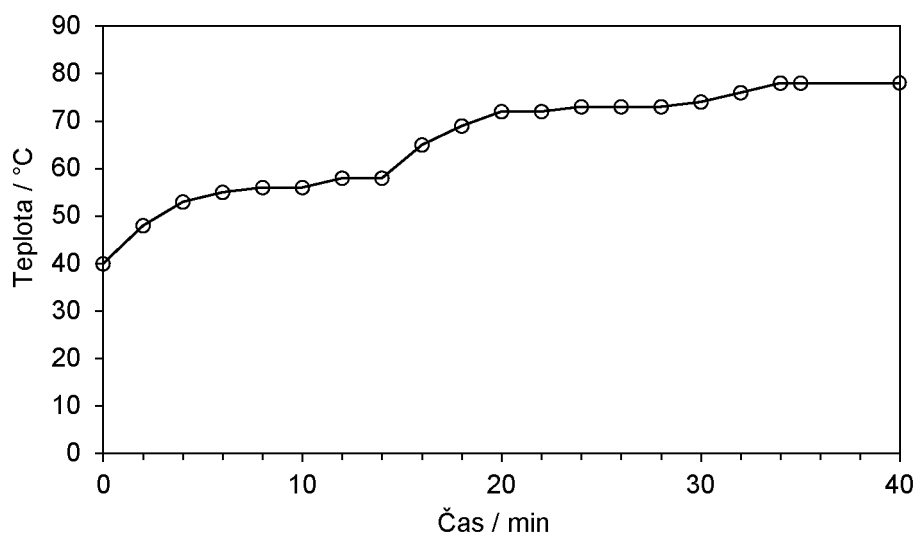
2.6.7 Opakovaná sorpce barviva z vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr pomocí alternativního sorbentu biocharu v násadě 10 g/l

U výchozí suspenze vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr s označením 2802LS0 byla stanovena hodnota $\text{pH} = 2,5$ a následně byla stanovena hodnota absorbance pomocí spektrofotometru, kde $A_{571} = 0,457$ při 100-násobném zředění.

Do kádinky bylo převedeno 500 ml těchto vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr a k tomu bylo přidáno 5 g biocharu. Směs byla umístěna na elektromagnetické míchadlo a míchána při 750 ot./min. po dobu 50 minut, aby docházelo k postupné sorpci. Po této době byla provedena filtrace reakční směsi přes fritu S4 a ve vodných filtrátech s označením 2802LS1 byla stanovena hodnota absorbance pro porovnání účinností sorpce pomocí biocharu, kde $A_{571} = 0,323$ při 100-násobném zředění. Vzniklý filtrační koláč byl propláchnut na fritě pomocí 500 ml vody a byla stanovena hodnota absorbance filtrátů po proplachu s označením 2802LS2, kde $A_{571} = 0,417$ při 10-ti násobném zředění.

Filtrační koláč s nasorbovaným barvivem byl převeden do kádinky obsahující 0,1M roztok hydroxidu sodného připraveného z 2,1 g pecičkového NaOH a 500 ml vody pro alkalizaci celé reakční směsi a následně byla směs opětovně míchána po dobu 50 minut na elektromagnetickém míchadle při 300 ot./min., kde docházelo k desorpci. Po této době byla provedena filtrace přes fritu S4 a byla stanovena hodnota absorbance vzorku s označením 2802LS3, kde $A_{571} = 0,777$ bez ředění a dále byla stanovena hodnota $\text{pH} = 11,4$.

Odseparovaný biochar byl převeden do 500 ml 1M NaOH, který byl připraven z 21 g pecičkového hydroxidu sodného a 500 ml vody. Tato reakční směs byla umístěna do vodní lázně na elektromagnetické míchadlo a lázeň byla zahřívána. Byl zapisován teplotní průběh a reakční směs byla míchána při 350 ot./min. po celkovou dobu 40 minut, kdy po dobu 20-ti minut dosahovala teplota reakční směsi nad 70 °C, viz Obrázek 16. Po provedené tepelné desorpci byla reakční směs zfiltrována přes fritu S4. U filtrátů s označením 0103LS1 byla stanovena hodnota absorbance na spektrofotometru, která činila $A_{571} = 0,346$ bez ředění.



Obrázek 16 – Časový průběh nárůstu teploty reakční směsi při provádění desorpcce za horka s použitím 1M NaOH

Filtrační koláč biocharu po proběhlé desorpci byl převeden do kádinky k 500 ml vodným filtrátům barviva Ostazinová čern HN-Cr. U těchto filtrátů s označením 0103LS2 byla nejprve stanovena hodnota absorbance, kde $A_{571} = 0,509$ při 100-násobném zředění a po přidavku biocharu byla stanovena hodnota pH = 6,8. Pro okyselení celé reakční směsi bylo přidáno 1,6 ml 16% kyseliny sírové, kde následná hodnota pH byla 2,1. Směs byla umístěna na elektromagnetické míchadlo a míchána po dobu 50-ti minut. Po této době byla provedena filtrace přes fritu S4 a stanovena hodnota absorbance u vzniklých filtrátů s označením 0103LS3 pro porovnání účinnosti sorpce recyklovaného biocharu, kde $A_{571} = 0,404$ při 100-násobném zředění. Filtrační koláč byl promyt 500 ml vody a u vzniklých filtrátů po proplachu s označením 0103LS4 byla stanovena hodnota absorbance, kde $A_{571} = 0,141$ při 100-násobném zředění. Následoval proces desorpcce s 0,1M NaOH a následně desorpcce s 1M NaOH při zahřevu.

Tento cyklus zahrnující sorpci, proplach vodou, následnou desorpci pomocí 0,1M NaOH a poté 1M NaOH s tepelným záhřevem byl celkem 7x zopakován.

Po třetím opakování se na povrchu sorbentu umístěném na fritě, který byl volně sušen na vzduchu, objevila vrstva uhličitanu sodného. Z tohoto důvodu docházelo při úpravě pH pomocí kyseliny sírové k pění reakční směsi a vývoji oxidu uhličitého. Po čtvrtém opakování začal sorbent měnit svoji strukturu podobnou dehtu. Uvedené zřejmě nastalo z důvodu navázání velkého množství barviva do struktury biocharu. Po pátém opakování byl ještě navíc filtrační koláč se sorbentem propláchnut 200 ml vody.

Při sedmém opakování sorpce došlo k velkému nabytí objemu biocharu s barvivem. Biochar měl lepkavou strukturu a vytvářel mazlavou soudržnou hmotu, přes kterou probíhala filtrace velmi pomalu. Oproti předešlým experimentům trvala přes hodinu. Proplach filtračního koláče byl proveden pomocí 300 ml vody na fritě S4. Nakonec došlo k významnému poklesu množství filtračního koláče. Ten byl převeden do kádinky s 0,1 M NaOH a byla provedena desorpce. Po 45 minutách byla reakční směs zfiltrována, ale sorbent měl stále stejnou soudržnou strukturu, a i zde probíhala filtrace velmi pomalu. Poslední krok desorpce pomocí 1M NaOH při záhřevu nebyl proveden, jelikož došlo k významnému poklesu množství u sorbentu.

Pro odstranění vzniklých anorganických nečistot na filtračním koláči po provedených 7 cyklech opakování, byl proveden proplach pomocí 200 ml demi vody přes fritu. U vzniklých filtrátů s označením 3103LS3 byla stanovena hodnota absorbance, kde $A_{571} = 0,542$ při 100-násobném zředění.

Všechny výše popisované výsledky jsou shrnuty v Tabulce 7.

Tabulka 7 – Hodnoty absorpční a vypočtené hodnoty obsahu barviva při sorpcích a desorpčních pomocí alternativního sorbentu biocharu v násadě 10g/l vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr

Vzorek č.	Násada	Absorbance / zředění x-krát	Účinnost sorpce/ desorpce / %	Koncentrace obsaženého barviva / g/l
2802LS0	Vodné filtráty Ostazinová čeří 500 ml	0,457 / 100		2,24
2802LS1	Vodné filtráty Ostazinová čeří 500 ml + 5 g biocharu	0,323 / 100	sorpce 29 %	1,58
2802LS2	Filtrační koláč 2802LS1 + 500 ml vody	0,417/10	desorpce 9 %	0,20
2802LS3	Filtrační koláč 2802LS2 + 500 ml 0,1M NaOH	0,777	desorpce 1,7 %	0,04
0103LS1	Filtrační koláč 2802LS3 + 500 ml 1M NaOH + tepelný záhřev	0,346	desorpce 0,78 %	0,02
0103LS2	Vodné filtráty Ostazinová čeří 500 ml	0,509/100		2,49
0103LS3	Vodné filtráty Ostazinová čeří 500 ml + filtrační koláč 0103LS1 + 1,6 ml 16% H ₂ SO ₄	0,404/100	2. opakování sorpce 20,6 %	1,98
0103LS4	Filtrační koláč 0103LS3 + 500 ml vody	0,141/100	desorpce 27,7 %	0,69
0103LS5	Filtrační koláč 0103LS4 + 500 ml 0,1M NaOH	0,665/2	desorpce 2,6 %	0,06
0103LS6	Filtrační koláč 0103LS5 + 500 ml 1M NaOH + tepelná záhřev	0,493	desorpce 1 %	0,02
0203LS1	Vodné filtráty Ostazinová čeří 500 ml	0,664/100		3,25

Vzorek č.	Násada	Absorbance / zředění x-krát	Účinnost sorpce/ desorpce / %	Koncentrace obsaženého barviva / g/l
0203LS2	Filtrační koláč 0103LS6 + vodné filtráty Ostazinová čerň 500 ml + 1,8 ml 16% H ₂ SO ₄	0,398/100	3. opakování sorpce 40,1 %	1,95
0203LS3	Filtrační koláč 0203LS2 + 500 ml vody	0,808/2	desorpce 2,43 %	0,08
0203LS4	Filtrační koláč 0203LS3 + 500 ml 0,1M NaOH	0,605	desorpce 0,9 %	0,03
0203LS5	Filtrační koláč 0203LS4 + 500 ml 1M NaOH + tepelný záhřev	0,323	desorpce 0,5 %	0,02
0703LS1	Vodné filtráty Ostazinová čerň 500 ml	0,850/100		4,16
0703LS10	Vodné filtráty Ostazinová čerň 500 ml + Filtrační koláč 0203LS5 + 2,2 ml 16% H ₂ SO ₄	0,738/100	4. opakování sorpce 13,2 %	3,61
0703LS11	Filtrační koláč 0703LS10 + 500 ml vody	0,513/100	desorpce 60,4 %	2,51
0703LS12	Filtrační koláč 0703LS11 + 500 ml 0,1M NaOH	0,184/20	desorpce 4,3 %	0,18
0703LS13	Filtrační koláč 0703LS12 + 500 ml 1M NaOH + tepelný záhřev	0,292	desorpce 0,3 %	0,01
0703LS1	Vodné filtráty Ostazinová čerň 500 ml	0,850/100		4,16
0703LS14	Vodné filtráty Ostazinová čerň 500 ml + Filtrační koláč 0703LS13 + 0,9 ml 16% H ₂ SO ₄	0,749/100	5. opakování sorpce 12 %	3,67

Vzorek č.	Násada	Absorbance / zředění x-krát	Účinnost sorpce/ desorpce / %	Koncentrace obsaženého barviva / g/l
0703LS15	Filtrační koláč 0703LS14 + 500 ml vody	0,372/100	desorpce 43,8 %	1,82
0703LS16	Filtrační koláč 0703LS15 + 500 ml 0,1M NaOH	0,632/100	desorpce 74,4 %	3,1
0703LS17	Filtrační koláč 0703LS16 + 500 ml 1M NaOH + tepelný záhřev	0,685/2	desorpce 1,6 %	0,07
0803LS1	Filtrační koláč 0703LS17 + 200 ml demi vody	0,098	desorpce 0,1 %	0,00
0703LS1	Vodné filtráty Ostazinová čerň 500 ml	0,850/100		4,16
1403LS1	Vodné filtráty Ostazinová čerň 500 ml + Filtrační koláč 0803LS1 + 0,2 ml 16% H ₂ SO ₄	0,436/100	6. opakování sorpce 48,7 %	2,14
1403LS2	Filtrační koláč 1403LS1 + 500 ml vody	0,156/10	desorpce 1,83 %	0,08
1403LS3	Filtrační koláč 1403LS2 + 500 ml 0,1M NaOH	0,235	desorpce 0,2 %	0,01
1403LS4	Filtrační koláč 1403LS3 + 500 ml 1M NaOH + tepelný záhřev	0,203	desorpce 0,2 %	0,01
0703LS1	Vodné filtráty Ostazinová čerň 500 ml	0,850/100		4,16
1403LS5	Vodné filtráty Ostazinová čerň 500 ml + Filtrační koláč 1403LS4 + 0,3 ml 16% H ₂ SO ₄	0,863/50	7. opakování sorpce 49,2 %	2,11

Vzorek č.	Násada	Absorbance / zředění x-krát	Účinnost sorpce/ desorpce / %	Koncentrace obsaženého barviva / g/l
1403LS6	Filtrační koláč 1403LS5 + 300 ml vody	0,828/200	desorpce 194 %	8,11
1403LS7	Filtrační koláč 1403LS6 + 500 ml 0,1M NaOH	0,361/1000	desorpce 424 %	17,68
1403LS8	Filtrační koláč 1403LS7 + 500 ml 1M NaOH + tepelný záhřev			
3103LS3	Filtrační koláč 1403LS8 + 200 ml demi vody	0,542/100	desorpce 63,8 %	2,65

Uchování vodných filtrátů pro další experimenty:

Filtráty s označením 0703LS11, 0703LS16 a 0703LS7 (viz Kapitola 2.6.8) byly převedeny do jedné zásobní lahve, která měla označení 0703LSD1. Filtráty 1403LS7 byly převedeny do zásobní lahve a pojmenovány 1403LSD1. Dále byly smíseny vodné filtráty s označením 1403LS6, 1403LS15 a 1403LS16 (viz Kapitola 2.6.8.) a převedeny do zásobní lahve s označením 1403LSD2. Zvlášť byly ponechány vodné filtráty s označením 3103LS3 po proplachu 200 ml demi vody pro následující měření. Shrnutí a stanovené hodnoty u vodných roztoků vzniklých smísením jednotlivých filtrátů jsou uvedeny a shrnuty v Tabulce 8. Následující experimenty s popisovanými filtráty jsou uvedeny v Kapitole 2.6.10 a 2.6.11.

Zbýlý filtrační koláč s označením 3103LS3 o hmotnosti 0,45 g byl po vysušení převeden do váženky s označením 0505LSB5g a byl uchován pro následné analýzy

Tabulka 8 – Hodnoty absorbančí, $CHSK_{Cr}$ a vypočtené hodnoty obsahu barviva ve směsných vzorcích po desorpcích z biocharu v násadě 10 g/l a 20g/l

Vzorek č.	Násada	Absorbance / zředění x-krát	Koncentrace obsaženého barviva / g/l	$CHSK_{Cr}$ (mg/l)	AOX (mg/l)
0703LSD1	Filtráty po desorpci s označením 0703LS11 + 0703LS16 + 0703LS7 o celkovém objemu 1500 ml	0,638/100	3,12	823	
1403LSD1	Filtráty po desorpci s označením 1403LS7 o objemu 500 ml	0,679/500	16,63	9780	114
1403LSD2	Filtráty po desorpci s označením 1403LS6 + 1403LS15 + 200 ml 1403LS16 o celkovém objemu 1200 ml	0,239/500	5,85	5310	69,2
3103LS3	Filtráty po proplachu filtračního koláče biocharu v násadě 10 g/l s označením 3103LS3 demi vodou o objemu 200 ml	0,524/100	2,57	1609	87

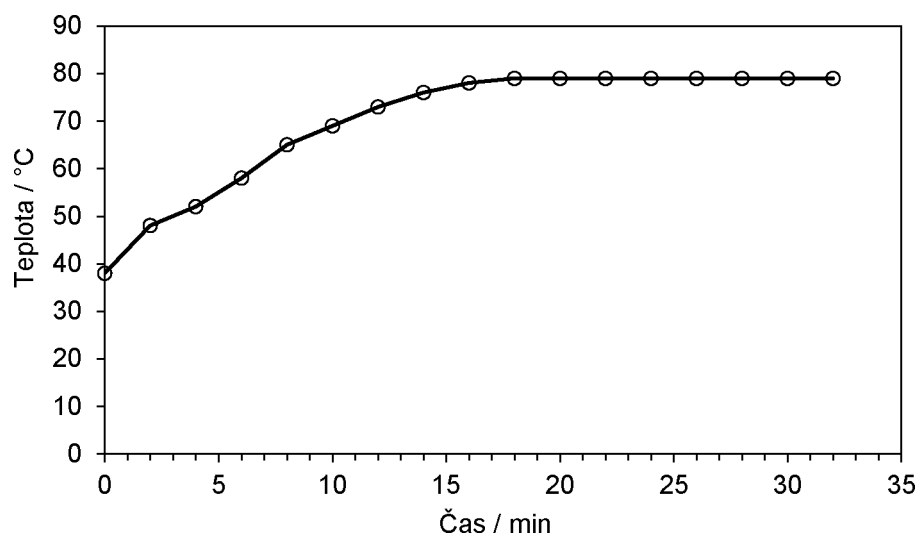
2.6.8 Opakovaná sorpce barviva z vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr pomocí alternativního sorbentu biocharu v násadě 20 g/l

U výchozí suspenze vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr s označením 0103LS7 byla stanovena hodnota $\text{pH} = 2,9$ a následně byla stanovena hodnota absorbance pomocí spektrofotometru, kde $A_{571} = 0,509$ při 100-násobném zředění.

Do kádinky bylo převedeno 500 ml těchto vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr a bylo přidáno 10 g biocharu. Směs byla umístěna na elektromagnetické míchadlo a míchána při 750 ot./min. po dobu 50 minut, aby docházelo k postupné sorpci. Po této době byla provedena filtrace přes fritu S4 a ve vodných filtrátech s označením 0103LS8 byla stanovena hodnota absorbance pro porovnání účinností sorpce pomocí biocharu, kde $A_{571} = 0,317$ při 100-násobném zředění. Vzniklý filtrační koláč byl propláchnut na fritě S4 pomocí 500 ml vody a byla stanovena hodnota absorbance filtrátů s označením 0103LS9, kde $A_{571} = 0,228$ při 50-ti násobném zředění.

Filtrační koláč biocharu s nasorbovaným barvivem byl převeden do kádinky obsahující 1M roztok hydroxidu sodného, který byl připraven z 20,1 g pecičkového NaOH a 500 ml vody, pro alkalizaci celé reakční směsi a následně. Směs byla umístěna na elektromagnetické míchadlo a míchána po dobu 50-ti minut při 300 ot./min., aby docházelo k desorpci. Po této době byla stanovena hodnota absorbance vzorku s označením 0103LS10, kde $A_{571} = 0,540$ při 2-násobném ředění.

Odseparovaný biochar byl převeden do kádinky s 500 ml 1M NaOH, který byl připraven z 21 g pecičkového hydroxidu sodného a 500 ml vody. Tato reakční směs byla umístěna do vodní lázně na elektromagnetické míchadlo a lázeň byla zahřívána. Byl zapisován teplotní průběh viz Obrázek 17 a reakční směs byla míchána při 350 ot./min. po celkovou dobu 32 minut, kdy po dobu 20-ti minut dosahovala teplota reakční směsi nad $70\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Obrázek 17 – Časový průběh nárůstu teploty reakční směsi při provádění desorpce za horka s použitím 1M NaOH

Po provedené tepelné desorpci byla provedena filtrace pomocí frity S4 a hodnota absorbance vzniklých filtrátů s označením 0103LS11 byla $A_{571} = 0,395$ při 2-násobném ředění.

Filtrační koláč biocharu po proběhlé desorpci byl převeden do kádinky k 500 ml vodným filtrátům barviva Ostazinová čern HN-Cr. U těchto filtrátů s označením 0203LS1 byla nejprve stanovena hodnota absorbance, kde $A_{571} = 0,509$ při 100-násobném zředění a po přidavku biocharu byla stanovena hodnota pH = 6,8. Pro okyselení celé reakční směsi bylo přidáno 1,6 ml 16 % kyseliny sírové, kde následná hodnota pH byla 2,1. Směs byla umístěna na elektromagnetické míchadlo a míchána po dobu 50-ti minut. Po této době byla provedena filtrace přes fritu S4 a stanovena hodnota absorbance u vzniklých filtrátů s označením 0203LS6 pro porovnání účinnosti sorpce recyklovaného biocharu, kde $A_{571} = 0,404$ při 100-násobném zředění. Tento cyklus zahrnující sorpci, proplach vodou, následnou desorpci pomocí 1M NaOH a poté 1M NaOH s tepelným záhřevem byl celkem 7x zopakován.

Po čtvrtém opakování se na povrchu sorbentu umístěném na fritě, který byl volně sušen na vzduchu, objevila vrstva uhličitany sodného a reakční směs pěnila po přidavku kyseliny sírové přidávané kvůli změně pH. Při pátém opakování došlo k významnému nárůstu účinnosti při desorpci. Také od té doby docházelo k významnému pění reakční směsi po přidavku kyseliny sírové pro úpravu pH, a to tak, že pěna měla objem až 200 ml dle rysky na kádince, kde tato reakce je připisována zmíněné vrstvě uhličitany sodného. Při sedmém opakování se výrazně zvýšila účinnost desorpce, a to řádově a stovky procent.

Zároveň sorbent změnil strukturu na jílovitou až kašovitou a vytvářel s barvivem zvláštní homogenní útvary (viz Příloha D). Po jejich rozpuštění pomocí 1M NaOH došlo k mírnému poklesu obsahu biocharu na fritě.

Pro odstranění vzniklých anorganických nečistot na filtračním koláči po 7 cyklu opakování byl proveden proplach pomocí 750 ml demi vody přes fritu. U vzniklých filtrátů s označením 3103LS2 byla stanovena hodnota absorbance, kde $A_{571} = 0,541$ při 2-násobném zředění a $\text{CHSK}_{\text{Cr}} = 121 \text{ mg/l}$.

Všechny výše popisované výsledky jsou shrnuty v Tabulce 9.

Tabulka 9 – Hodnoty absorpční a vypočtené hodnoty obsahu barviva při sorpcích a desorpčních pomocí alternativního sorbentu biocharu v násadě 20g/l vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr

Vzorek č.	Násada	Absorbance / zředění x-krát	Účinnost sorpce/ desorpce %	Koncentrace obsaženého barviva / g/l
01032LS7	Vodné filtráty Ostazinová čern 500 ml	0,509 / 100		2,49
01032LS8	Vodné filtráty Ostazinová čern 500 ml + 10 g biocharu	0,317 / 100	sorpce 37,7 %	1,55
01032LS9	Filtrační koláč 01032LS8 + 500 ml vody	0,228/50	desorpce 22,4 %	0,56
01032LS10	Filtrační koláč 01032LS9 + 500 ml 1M NaOH	0,540/2	desorpce 2,1 %	0,05
01032LS11	Filtrační koláč 01032LS10 + 500 ml 1M NaOH + tepelný záhřev	0,395/2	desorpce 1,6 %	0,04
0203LS1	Vodné filtráty Ostazinová čern 500 ml	0,664/100		3,25
0203LS6	Vodné filtráty Ostazinová čern 500 ml + filtrační koláč 01032LS11 + 3,7 ml 16% H ₂ SO ₄	0,354/100	2. opakování sorpce 53,3 %	1,73
0203LS7	Filtrační koláč 02032LS6 + 500 ml vody	0,301/50	desorpce 22,7 %	0,74
0203LS8	Filtrační koláč 02032LS7 + 500 ml 1M NaOH	0,420/5	desorpce 3,16 %	0,10
0203LS9	Filtrační koláč 02032LS8 + 500 ml 1M NaOH + tepelná záhřev	0,687/2	desorpce 2,1 %	0,07
0203LS1	Vodné filtráty Ostazinová čern 500 ml	0,664/100		3,25

Vzorek č.	Násada	Absorbance / zředění x-krát	Účinnost sorpce/ desorpce %	Koncentrace obsaženého barviva / g/l
0203LS10	Vodné filtráty Ostazinová čerň 500 ml + filtrační koláč 02032LS9 + 3,1 ml 16% H ₂ SO ₄	0,403/100	3. opakování sorpce 39,3 %	1,97
0203LS11	Filtrační koláč 02032LS10 + 500 ml vody	0,302/50	desorpce 22,7 %	0,74
0203LS12	Filtrační koláč 02032LS11 + 500 ml 1M NaOH	0,620/5	desorpce 4,6 %	0,15
0203LS13	Filtrační koláč 02032LS12 + 500 ml 1M NaOH + tepelný záhřev	0,301/5	desorpce 2,27 %	0,07
0703LS1	Vodné filtráty Ostazinová čerň 500 ml	0,850/100		4,16
0703LS2	Vodné filtráty Ostazinová čerň 500 ml + Filtrační koláč 0203LS13 + 5,6 ml 16% H ₂ SO ₄	0,710/100	4. opakování sorpce 16,5 %	3,48
0703LS3	Filtrační koláč 0703LS2 + 500 ml vody	0,542/100	desorpce 36 %	2,65
0703LS4	Filtrační koláč 0703LS3 + 500 ml 1M NaOH	0,129/50	desorpce 7,6 %	0,32
0703LS5	Filtrační koláč 0703LS4 + 500 ml 1M NaOH + tepelný záhřev	0,586/2	desorpce 1,4 %	0,06
0703LS1	Vodné filtráty Ostazinová čerň 500 ml	0,850/100		4,16
0703LS6	Vodné filtráty Ostazinová čerň 500 ml + Filtrační koláč 0703LS5 + 2,1 ml 16% H ₂ SO ₄	0,732/100	5. opakování sorpce 13,9 %	3,58

Vzorek č.	Násada	Absorbance / zředění x-krát	Účinnost sorpce/ desorpce %	Koncentrace obsaženého barviva / g/l
0703LS7	Filtrační koláč 0703LS6 + 500 ml vody	0,565/100	desorpce 66,5 %	2,77
0703LS8	Filtrační koláč 0703LS7 + 500 ml 1M NaOH	0,228/25	desorpce 6,7 %	0,28
0703LS9	Filtrační koláč 0703LS8 + 500 ml 1M NaOH + tepelný záhřev	0,450/2	desorpce 1,1 %	0,04
0703LS1	Vodné filtráty Ostazinová čerň 500 ml	0,850/100		4,16
1403LS9	Vodné filtráty Ostazinová čerň 500 ml + Filtrační koláč 0703LS9 + 4 ml 16% H ₂ SO ₄	0,379/100	6. opakování sorpce 55,4 %	1,86
1403LS10	Filtrační koláč 1403LS9 + 500 ml vody	0,257/100	desorpce 30,2 %	1,26
1403LS11	Filtrační koláč 1403LS10 + 500 ml 1M NaOH	0,146/50	desorpce 8,6 %	0,36
1403LS12	Filtrační koláč 1403LS11 + 500 ml 1M NaOH + tepelný záhřev	0,303/5	desorpce 1,8 %	0,07
0703LS1	Vodné filtráty Ostazinová čerň 500 ml	0,850/100		4,16
1403LS13	Vodné filtráty Ostazinová čerň 500 ml + Filtrační koláč 1403LS12 + 2,4 ml 16% H ₂ SO ₄	0,521/100	7. opakování sorpce 38,7 %	2,55
1403LS14	Filtrační koláč 1403LS13 + 500 ml vody	0,474/100	desorpce 55,8 %	2,32

Vzorek č.	Násada	Absorbance / zředění x-krát	Účinnost sorpce/ desorpce %	Koncentrace obsaženého barviva / g/l
1403LS15	Filtrační koláč 1403LS14 + 500 ml 1M NaOH	0,711/500	desorpce 417,6 %	17,41
1403LS16	Filtrační koláč 1403LS15 + 500 ml 1M NaOH + tepelný záhřev	0,270/100	desorpce 31,8 %	1,32
3103LS2	Filtrační koláč 1403LS16 + 750 ml demi vody	0,541/2	desorpce 1,27 %	0,05

Uchování vodných filtrátů pro další experimenty:

Filtráty s označením 0703LS11, 0703LS16 a 0703LS7 (viz Kapitola 2.6.8) byly převedeny do jedné zásobní lahve, která měla označení 0703LSD1. Dále byly smíseny vodné filtráty s označením 1403LS6, 1403LS15 a 1403LS16 (viz Kapitola 2.6.8.) a převedeny do zásobní lahve s označením 1403LSD2. Zvláště byly ponechány vodné filtráty s označením 3103LS2 po proplachu 750 ml demi vody pro následující měření. Shrnutí a stanovené hodnoty u vodných roztoků vzniklých smísením jednotlivých filtrátů jsou uvedeny a shrnuty v Tabulce 8. Následující experimenty s popisovanými filtráty jsou uvedeny v Kapitole 2.6.10 a 2.6.11

Zbýlý filtrační koláč s označením 3103LS2 o hmotnosti 9,73 g byl po vysušení převeden do váženky s označením 0505LSB10g a byl uchován pro následné analýzy.

Tabulka 10 – Hodnoty absorpance, $CHSK_{Cr}$ a vypočtené hodnoty obsahu barviva ve směsných vzorcích po desorpcích z biocharu v násadě 10 g/l a 20g/l

Vzorek č.	Násada	Absorbance / zředění x- krát	Koncentrace obsaženého barviva / g/l	$CHSK_{Cr}$ (mg/l)	AOX (mg/l)
0703LSD1	Filtráty po desorpci s označením 0703LS11 + 0703LS16 + 0703LS7 o celkovém objemu 1500 ml	0,638/100	3,12	823	
1403LSD2	Filtráty po desorpci s označením 1403LS6 + 1403LS15 + 200 ml 1403LS16 o celkovém objemu 1200 ml	0,239/500	5,85	5310	69,2
3103LS2	Filtráty po proplachu filtračního koláče biocharu v násadě 20g/l s označením 3103LS2 750 ml demi vody	0,541/2	0,05	121	

2.6.9 Opakovaná sorpce barviva z vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr pomocí sorbentu granulovaného aktivního uhlí v násadě 10 g/l

U výchozí suspenze vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr s označením 1503LS0 byla stanovena hodnota $\text{pH} = 2,3$ a následně byla stanovena hodnota absorbance pomocí spektrofotometru, kde $A_{571} = 0,542$ při 100-násobném zředění.

Do kádinky bylo převedeno 500 ml těchto vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr a k tomu bylo přidáno 5 g granulovaného aktivního uhlí – kolona B, ozn. 506SY3. Směs byla umístěna na elektromagnetické míchadlo a míchána při 750 ot./min. po dobu 50 minut, aby docházelo k postupné sorpci. Po této době byla provedena filtrace reakční směsi přes fritu S4 a ve vodných filtrátech s označením 1503LS1 byla stanovena hodnota absorbance, kde $A_{571} = 0,425$ při 100-násobném zředění. Vzniklý filtrační koláč byl propláchnut na fritě pomocí 500 ml vody a byla stanovena hodnota absorbance filtrátů po proplachu s označením 1503LS2, kde $A_{571} = 0,427$.

Filtrační koláč s granulovaným aktivním uhlím a s nasorbovaným barvivem byl převeden do kádinky obsahující 0,1M roztok hydroxidu sodného, který byl připraven z 2,1 g pecičkového NaOH a 500 ml vody. Směs byla míchána na elektromagnetickém míchadle po dobu 50-ti minut při 300 ot./min., kde docházelo k desorpci. Po této době byla reakční směs zfiltrovaná přes fritu S4 a byla stanovena hodnota absorbance vzorku s označením 1503LS3, kde $A_{571} = 0,749$.

Odseparované GAC bylo převedeno do kádinky s 500 ml 1M NaOH, který byl připraven z 21 g pecičkového hydroxidu sodného a 500 ml vody. Tato reakční směs byla umístěna do vodní lázně na elektromagnetické míchadlo a lázeň byla zahřívána a míchána při 350 ot./min. po celkovou dobu 35 minut, kdy po dobu 20-ti minut dosahovala teplota reakční směsi nad 70 °C. Poté byla provedena filtrace přes fritu S4 a změřena hodnota absorbance u vzniklých filtrátů, kde $A_{571} = 0,196$.

Filtrační koláč s granulovaným aktivním uhlím po proběhlé desorpci byl převeden do kádinky k 500 ml vodným filtrátům barviva Ostazinová čern HN-Cr s označením 1503LS0. U této reakční směsi byla stanovena hodnota $\text{pH} = 5,9$. Pro okyselení celé reakční směsi bylo přidáno 1,2 ml 16% kyseliny sírové, kde následná hodnota pH byla 2,1. Směs byla umístěna na elektromagnetické míchadlo a míchána po dobu 50-ti minut. Po této době byla provedena filtrace přes fritu S4 a stanovena hodnota

absorbance u vzniklých filtrátů s označením 1503LS5 pro porovnání účinnosti sorpce recyklovaného granulovaného aktivního uhlí, kde $A_{571} = 0,427$ při 100-násobném zředění

Tento cyklus zahrnující sorpci, proplach vodou, následnou desorpci pomocí 0,1M NaOH a poté 1M NaOH s tepelným záhřevem byl celkem 7x zopakován.

Při čtvrtém opakování procesu začalo aktivní granulované uhlí měnit svoji strukturu na dehtovitou hmotu. Filtrace trvala po delší časový úsek oproti předešlým cyklům, a proto byl zbytek reakční směsi zfiltrován pomocí skládaného filtračního papíru. Následně byl filtrační papír propláchnut louhem a granulované aktivní uhlí bylo tak převedeno do reakční směsi.

Výše popsané výsledky jsou uvedeny v Tabulce 11.

Tabulka 11 – Hodnoty absorpční a vypočtené hodnoty obsahu barviva při sorpcích a desorpcích pomocí sorbentu granulovaného aktivního uhlí v násadě 10g/l vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr

Vzorek č.	Násada	Absorbance / zředění x-krát	Účinnost sorpce/ desorpce / %	Koncentrace obsaženého barviva / g/l
1503LS0	Vodné filtráty Ostazinová čern 500 ml	0,542 / 100		2,65
1503LS1	Vodné filtráty Ostazinová čern 500 ml + 5 g granulovaného aktivního uhlí	0,425 / 100	sorpce 21,6 %	2,08
1503LS2	Filtrační koláč 1503LS1 + 500 ml vody	0,427	desorpce 0,8 %	0,02
1503LS3	Filtrační koláč 1503LS2 + 500 ml 0,1M NaOH	0,749	desorpce 1,4 %	0,04
1503LS4	Filtrační koláč 1503LS3 + 500 ml 1M NaOH + tepelný záhřev	0,196	desorpce 0,4 %	0,01
1503LS0	Vodné filtráty Ostazinová čern 500 ml	0,542 / 100		2,65
1503LS5	Vodné filtráty Ostazinová čern 500 ml + filtrační koláč 1503LS4 + 1,2 ml 16% H ₂ SO ₄	0,427/100	2. opakování sorpce 21,2 %	2,09
1503LS6	Filtrační koláč 1503LS5 + 500 ml vody	0,624/100	desorpce 115 %	3,06
1503LS7	Filtrační koláč 1503LS6 + 500 ml 0,1M NaOH	0,657/2	desorpce 2,4 %	0,06
1503LS8	Filtrační koláč 1503LS7+ 500 ml 1M NaOH + tepelný záhřev	0,624	desorpce 1,2 %	0,03
1503LS0	Vodné filtráty Ostazinová čern 500 ml	0,542 / 100		2,65

Vzorek č.	Násada	Absorbance / zředění x-krát	Účinnost sorpce/ desorpce / %	Koncentrace obsaženého barviva / g/l
1803LS1	Vodné filtráty Ostazinová čeň 500 ml + filtrační koláč 1503LS8 + 1,1 ml 16% H ₂ SO ₄	0,483/100	3. opakování sorpce 10,9 %	2,37
1803LS2	Filtrační koláč 1803LS1 + 500 ml vody	0,341	desorpce 0,63 %	0,02
1803LS3	Filtrační koláč 1803LS2 + 500 ml 0,1M NaOH	0,695/2	desorpce 2,6 %	0,07
1803LS4	Filtrační koláč 1803LS3 + 500 ml 1M NaOH + tepelný záhřev	0,377	desorpce 0,7 %	0,02
1503LS0	Vodné filtráty Ostazinová čeň 500 ml	0,542 / 100		2,65
1803LS5	Vodné filtráty Ostazinová čeň 500 ml + filtrační koláč 1803LS4 + 1,1 ml 16% H ₂ SO ₄	0,433/100	4. opakování sorpce 20,1 %	2,12
1803LS6	Filtrační koláč 1803LS5 + 500 ml vody	0,213/25	desorpce 9,8 %	0,26
1803LS7	Filtrační koláč 1803LS6 + 500 ml 0,1M NaOH	0,244/50	desorpce 22,5 %	0,60
1803LS8	Filtrační koláč 1803LS7+ 500 ml 1M NaOH + tepelný záhřev	0,414	desorpce 0,76 %	0,02
2303LS0	Vodné filtráty Ostazinová čeň 500 ml	0,720/100		3,53
2303LS1	Vodné filtráty Ostazinová čeň 500 ml + filtrační koláč 1803LS8 + 0,4 ml 16% H ₂ SO ₄	0,438/100	5. opakování sorpce 39,2 %	2,15

Vzorek č.	Násada	Absorbance / zředění x-krát	Účinnost sorpce/ desorpce / %	Koncentrace obsaženého barviva / g/l
2303LS2	Filtrační koláč 2303LS1 + 500 ml vody	0,437/2	desorpce 1,2 %	0,04
2303LS3	Filtrační koláč 2303LS2 + 500 ml 0,1M NaOH	0,765	desorpce 1,1 %	0,04
2303LS4	Filtrační koláč 2303LS3 + 500 ml 1M NaOH + tepelný záhřev	0,381	desorpce 0,5 %	0,02
2303LS0	Vodné filtráty Ostazinová čeň 500 ml	0,720/100		3,53
2303LS5	Vodné filtráty Ostazinová čeň 500 ml + filtrační koláč 2303LS4 + 0,4 ml 16% H ₂ SO ₄	0,500/100	6. opakování sorpce 44 %	2,45
2303LS6	Filtrační koláč 2303LS5 + 500 ml vody	0,182/100	desorpce 25,2 %	0,89
2303LS7	Filtrační koláč 2303LS6 + 500 ml 0,1M NaOH	0,142/100	desorpce 19,7 %	0,70
2303LS8	Filtrační koláč 2303LS7 + 500 ml 1M NaOH + tepelný záhřev	0,351/100	desorpce 48,8 %	1,72
2503LS0	Vodné filtráty Ostazinová čeň 500 ml	0,834/100		4,08
2503LS1	Vodné filtráty Ostazinová čeň 500 ml + filtrační koláč 2303LS8 + 0,4 ml 16% H ₂ SO ₄	0,296/100	7. opakování sorpce 64,5 %	1,45
2503LS2	Filtrační koláč 2503LS1 + 500 ml vody	0,948/100	desorpce 113,7 %	4,64

Vzorek č.	Násada	Absorbance / zředění x-krát	Účinnost sorpce/ desorpce / %	Koncentrace obsaženého barviva / g/l
2503LS3	Filtrační koláč 2503LS2 + 500 ml 0,1M NaOH	0,995/4	desorpce 4,8 %	0,19
2503LS4	Filtrační koláč 2503LS3 + 500 ml 1M NaOH + tepelný záhřev	0,504	desorpce 0,6 %	0,02

Uchování vodných filtrátů pro další experimenty:

Filtráty s označením 1803LS6 a 1803LS7 byly převedeny do jedné zásobní lahve, která měla označení 1803LSD1. Dále byly smíseny vodné filtráty s označením 2303LS3 a 2303LS6 a převedeny do zásobní lahve s označením 2303LSD2. Zvlášť byly také smíseny vodné filtráty s označením 2303LS7 a 2303LS8 v zásobní lahvi s označením 2303LSD1 pro následující měření. Shrnutí a stanovené hodnoty u vodných roztoků vzniklých smísením jednotlivých filtrátů jsou uvedeny a shrnuty v Tabulce 12.

Zbýlý filtrační koláč s označením 3103LS2 o hmotnosti 9,73 g byl po vysušení převeden do váženky s označením 0505LSB10g a byl uchován pro následné analýzy.

Tabulka 12 – Hodnoty absorbancí, $CHSK_{Cr}$ a vypočtené hodnoty obsahu barviva ve vzorcích po desorpcích z granulovaného aktivního uhlí v násadě 10 g/l

Vzorek č.	Násada	Absorbance / zředění x-krát	Koncentrace obsaženého barviva / g/l	$CHSK_{Cr}$ (mg/l)	AOX (mg/l)
1803LSD1	Filtráty po desorpci s označením 1803LS6 + 1803LS7 o celkovém objemu 1000 ml	0,153/50	0,37	509	
2303LSD1	Filtráty po desorpci s označením 2303LS7 + 2303LS8 o celkovém objemu 1000 ml	0,347/50	0,85	46190	84,5
2303LSD2	Filtráty po desorpci s označením 2303LS3 + 2303LS6 o celkovém objemu 1000 ml	0,137/50	0,34	469	

2.6.10 Využití chemické redukce pro odstranění znečištění u vzniklých vodných filtrátů po desorpci

U vzniklých vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr po desorpcích s označením 0703LSD1 (viz Kapitola 2.6.7 a Kapitola 2.6.8) byla provedena redukce těchto odpadních vod. U těchto filtrátů byla stanovena hodnota absorbance pomocí spektrofotometru, kde $A_{571} = 0,638$ při 100-násobném zředění ($\text{CHSK}_{\text{Cr}} = 823 \text{ mg/l}$ pomocí kyvetového testu LCK514 bez ředění). Do velké kádinky o objemu 1000 ml bylo převedeno 900 ml těchto filtrátů a k nim bylo přidáno 5,6 g pecičkového KOH. Následně bylo ve druhé kádince rozpuštěno 10 g FeSO_4 v 90 ml destilované vody. Tento roztok byl přilít k vodným filtrátům Ostazinové černi po desorpci a směs byla míchána na elektromagnetickém míchadle. V pravidelných intervalech byly odebírány vzorky pro měření absorbance. Naměřené hodnoty jsou uvedené viz Tabulka 13. U získaných filtrátů po redukci s označením 3103LS1 byla stanovena hodnota $\text{CHSK}_{\text{Cr}} = 561 \text{ mg O}_2/\text{l}$ pomocí kyvetového testu LCK514 s rozsahem 100 – 2000 mg O_2/l a hodnota $\text{AOX} = 75,3 \text{ mg/l}$.

Tabulka 13– Porovnání účinnosti redukce odpadních filtrátů po desorpci Ostazinové černi HN-Cr z biocharu v závislosti na době reakce redukčního činidla

Vzorek č.	Čas / min	Násada	Absorbance / zředění x-krát	Účinnost redukce
0703LSD1	0	Vodné filtráty Ostazinové černi po desorpcích s označením 0703LSD1 o objemu 900 ml + 5,6 g KOH + 90 ml H ₂ O + 10 g FeSO ₄	0,638/100	
2103LS1	15		0,199/2	99,4 %
2103LS2	30		0,198/2	99,4 %
2103LS3	60		0,167/2	99,5 %
2103LS4	90		0,167/2	99,5 %
2103LS5	120		0,235/2	99,3 %
3103LS1	14400		0,292/2	99,1 %

2.6.11 Využití Fentonovy reakce pro odstranění znečištění vzniklých vodných filtrátů po desorpci

U vzniklých vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr po desorpcích s označením 0703LSD1 byla stanovena hodnota absorbance pomocí spektrofotometru, kde $A_{571} = 0,638$ při 100-násobném zředění ($\text{CHSK}_{\text{Cr}} = 823 \text{ mg/l}$ pomocí kyvetového testu LCK514 bez ředění). U těchto filtrátů byla následně provedena Fentonova oxidace těchto odpadních vod. Do velké kádinky o objemu 1000 ml bylo převedeno 600 ml těchto filtrátů a byla změřena hodnota $\text{pH} = 12,76$. Aby mohla být provedena Fentonova oxidace, byla upravena hodnota pH pomocí 34 ml 16% H₂SO₄ a 31 ml 96% H₂SO₄ na $\text{pH} = 3,0$. Poté byla stanovena hodnota absorbance, která činila $A_{571} = 0,602$ při 100-násobném zředění. Následně byl odebrán vzorek pro stanovení hodnoty CHSK_{Cr} a stanoven pomocí kyvetového testu LCK514, kde $\text{CHSK}_{\text{Cr}} = 627 \text{ mg/l}$.

Z těchto okyselených vodných filtrátů 0703LSD1 bylo odebráno 200 ml pro přípravu roztoku FeSO_4 z 10,8 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Tato směs byla umístěna na elektromagnetické míchadlo a míchána při 250 ot./min do rozpuštění veškerého síranu železnatého.

Ke zbylým předloženým 400 ml okyselených vodných filtrátů 0703LSD1 o teplotě 32 °C zahřátých v důsledku neutralizace bylo přidáno 40 ml 30% H_2O_2 a směs byla intenzivně míchána při 350 ot./min na elektromagnetickém míchadle po dobu 15-ti minut. Poté byla změřena teplota na 31 °C a stanovena hodnota absorpance u vzorku s označením 1104LS0, kde $A_{571} = 0,193$ při 50-ti násobném zředění.

Následně byl za míchání postupně přidán k 400 ml vzorku s označením 1104LS0 připravený roztok FeSO_4 . V přesně daných intervalech byla měřena teplota a pokles hodnoty absorpance viz Tabulka 14. Reakční směs byla následně míchána po dobu 24 hodin a byla stanovena hodnota absorpance $A_{571} = 1,13$ u vzorku s označením 1204LS00, dále byla stanovena hodnota $\text{AOX} = 93,9$ mg/l a poté byl odebrán vzorek pro stanovení CHSK_{Cr} pomocí kyvetového testu LCK014, kde byla výsledná hodnota rovna 4 029 mg/l. Následně byl zjištěn objem vzniklých reakčních vod, který činil 700 ml a následně bylo přidáno 0,1 g oxidu manganičitého. Směs byla míchána do té doby, dokud nevznikala pěna v důsledku uvolňování kyslíku (120 minut). Následně byl postupně přidáván 1M NaOH, tak aby se vysrážely hydratované oxidy železa. Jeho přidávaný objem činil 550 ml, ale stále nedocházelo k vysrážení kalu, tak byl postupně dávkován šupinkový hydroxid sodný. Jeho celkově přidávané množství činilo 44,5 g. Po vysrážení oxidu železitého byla reakční směs zfiltrována přes skládaný filtr a byla stanovena hodnota absorpance u vzorku s označením 2904LS1 $A_{571} = 0,249$ a CHSK_{Cr} , která činila 127 mg/l pomocí kyvetového testu LCK514. Výsledný objem reakční směsi byl 1012 ml.

Tabulka 14 – Naměřené hodnoty absorbance a teplot při Fentonově oxidaci vodných filtrátů po desorpci Ostazinové černi HN-Cr

Název vzorku	Čas/min	Absorbance / zředění x-krát	Teplota/°C
0703LSD1		0,638/100	22
1104LS0	0	0,193/50	32
1104LS1	15	0,153/25	31
1104LS2	30	0,137/25	31
1104LS3	60	0,413/5	30
1204LS00	1440	0,226/5	22
2904LS1	1440	0,249	22

2.6.12 Využití Fentonovy reakce pro odstranění znečištění výchozích vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr

U výchozích vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr s označením 0504LS0 byla stanovena hodnota absorbance pomocí spektrofotometru, kde $A_{571} = 0,598$ při 100-násobném zředění ($\text{CHSK}_{\text{Cr}} = 147 \text{ mg/l}$ při 100-násobném zředění pomocí kyvetového testu LCK514 a $\text{AOX} = 61,4 \text{ mg/l}$). U těchto filtrátů byla následně provedena Fentonova oxidace. U těchto filtrátů do velké kádinky o objemu 1000 ml bylo převedeno 300 ml těchto filtrátů a byla změřena hodnota $\text{pH} = 3,1$, která byla následně upravena na $\text{pH} = 2,74$ pomocí 3 ml 16% H_2SO_4 . Poté byla stanovena hodnota absorbance, která činila $A_{571} = 0,596$ při 100-násobném zředění.

Z těchto okyselených výchozích vodných filtrátů s označením 0504LS0 bylo odebráno 100 ml pro přípravu roztoku FeSO_4 z 5,4 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Tato směs byla umístěna na elektromagnetické míchadlo a míchána při 250 ot./min do rozpuštění veškerého síranu železnatého.

Ke zbylým předloženým 200 ml okyselených vodných filtrátů s označením 0504LS0 při teplotě 20 °C bylo přidáno 20 ml 30% H_2O_2 a směs byla intenzivně míchána při 350 ot./min na elektromagnetickém míchadle po dobu 15-ti minut. Poté byla změřena teplota na 22 °C a byla stanovena hodnota absorbance ve vzorku s označením 1204LS0, kde $A_{571} = 0,634$ při 50-ti násobném zředění.

Následně bylo za míchání postupně přidáno k 200 ml vzorku s označením 1204LS0 připravený roztok FeSO_4 . V přesně daných intervalech byla měřena teplota a pokles hodnoty absorbance viz Tabulka 15. Reakční směs byla následně míchána po dobu 168 hodin. Po této době byla u vzorku s označením 1204LS4 stanovena hodnota absorbance $A_{571} = 2,42$ a hodnota AOX = 280 mg/l a následně byl odebrán vzorek pro stanovení CHSK_{Cr} pomocí kyvetového testu LCK914, kde byla výsledná hodnota rovna 53,37 g/l. Poté byl zjištěn objem vzniklých reakčních vod, který činil 310 ml a následně bylo přidáno 0,1 g oxidu manganičitého. Směs byla míchána do té doby, dokud nevznikala pěna v důsledku uvolňování kyslíku (120 minut). Následně byl postupně přidáván 1M NaOH, tak aby se vysrážely hydratované oxidy železa. Jeho přidávaný objem činil 200 ml. Po vysrážení oxidu železitého byla reakční směs zfiltrována přes skládaný filtr a byla stanovena hodnota absorbance u vzorku s označením 2904LS2 $A_{571} = 0,754$ při 2-násobném zředění a hodnota $\text{CHSK}_{\text{Cr}} = 113$ mg/l při 50-násobném zředění pomocí kyvetového testu LCK514. Výsledný objem reakční směsi byl 480 ml.

Tabulka 15 - Naměřené hodnoty absorbancí a teplot při Fentonově oxidaci výchozích filtrátů Ostazinové černi HN-Cr

Název vzorku	Čas/min	Absorbance / zředění x-krát	Teplota/°C
0504LS0		0,598/100	22
1204LS0	0	0,634/50	25
1204LS1	15	0,618/50	25
1204LS2	30	0,553/50	22
1204LS3	60	0,548/50	22
1204LS4	10 080	0,605/4	22
2904LS2	10080	0,754/2	22

3 Výsledky a diskuze

Cílem experimentální části bylo ověření možnosti odstranění zbytků barviv případně dalších organických kontaminantů z vodných filtrátů produkovaných při výrobě a izolaci azobarviv ve firmě Synthesia, a.s., Pardubice (dále označované jako odpadní vody) pomocí sorpce na alternativní i komerční sorbenty. Použité odpadní vody byly vodné filtráty produkované kyseliny azobarbiturové a Ostazinové černi HN-Cr. Jako vybrané alternativní sorbenty byly použity celulóza z odprašků nebo filtračního papíru, bentonit a biochar. Pro srovnání byla sorpce testována i na běžně používaném aktivním uhlí. Účinnost odstranění daných barviv z odpadních vod byla hodnocena na základě stanovení hodnoty absorbance pomocí spektrofotometru a dále i stanovením hodnoty CHSK_{Cr} , TOC, TN a AOX.

3.1 Sorpce kyseliny azobarbiturové z odpadních vodných filtrátů

Z experimentů týkající se sorpce kyseliny azobarbiturové (vzorek s označením 110LS0) na celulózu filtračního papíru v násadě 20 g/l bylo zjištěno, že nejvyšší účinnost odstranění barviva byla 12,7 % po 90 minutách viz Tabulka 16. Dále došlo ke snížení hodnoty CHSK_{Cr} pouze o 1,1 %. Naopak došlo k nárustu hodnoty TOC o 10 %, a stejně tak došlo ke zvýšení hodnoty TN, a to o 5,4 % (viz Kapitola 2.5.1, Tabulka 2). Navýšení hodnot TOC a TN bylo zřejmě způsobeno charakterem sorbentu, tedy filtračního papíru, který není zpracováván pouze ze dřevních materiálů. Při výrobě se používají i vstupní suroviny jako křemelina, obnovitelná vlákna, pojivová vlákna aj. [69]. Z důvodu malé efektivity odstranění barviva pomocí tohoto sorbentu z vod byl tento koncový vzorek vodných filtrátů (s označením 110LS3) o objemu 400 ml dále testován s jiným sorbentem (bentonitem) pro vyšší efektivity odstranění znečištění a pro snížení ostatních naměřených parametrů (viz Tabulka 16).

Tabulka 16 – Porovnání nejvyšších účinností odstranění znečištění z filtrátů kyseliny azobarbiturové s jednotlivými sorbenty

Sorbent	Násada (g/l)	Označení vzorku použitého do procesu separace	Doba míchání po přidavku sorbentu (min)	Účinnost odstranění barviva (%)	Účinnost snížení CHSK (%)	Účinnost snížení TOC (%)
Filtrační papír	20	110LS0	90	12,7	1,1	-10
Bentonit + 110LS0	20	110LS3	30	6,8	8,8	-8
Bentonit	20	0810LS1	180	19,4		
Celulózové odprašky	20	710LS0	90	21,7	18,4	
Celulózové odprašky	20	810LS0	120	16,26		
Borovicové piliny	24	710LS3	30	-18,9	-35	
Aktivní uhlí	10	2210LS0	30	89,4		-43
Biochar	10	2310LS0	30	50,1		

Při testování účinnosti odstranění barviva z koncového vzorku (s označením 110LS3) byl využit bentonit v násadě 20 g/l. Pro dočištění odpadní vody byl zvolen kratší časový úsek sorpce. Po 30 minutách byla účinnost sorpce 6,8 % (viz Tabulka 16). Dále došlo k mírnému poklesu hodnoty CHSK o 8,8 %. Naopak došlo ke zvýšení hodnoty TOC stejně jako u předešlého experimentu, a to o 8 %. Hodnota TN zůstala beze změny (viz Kapitola 2.5.2.1, Tabulka 3).

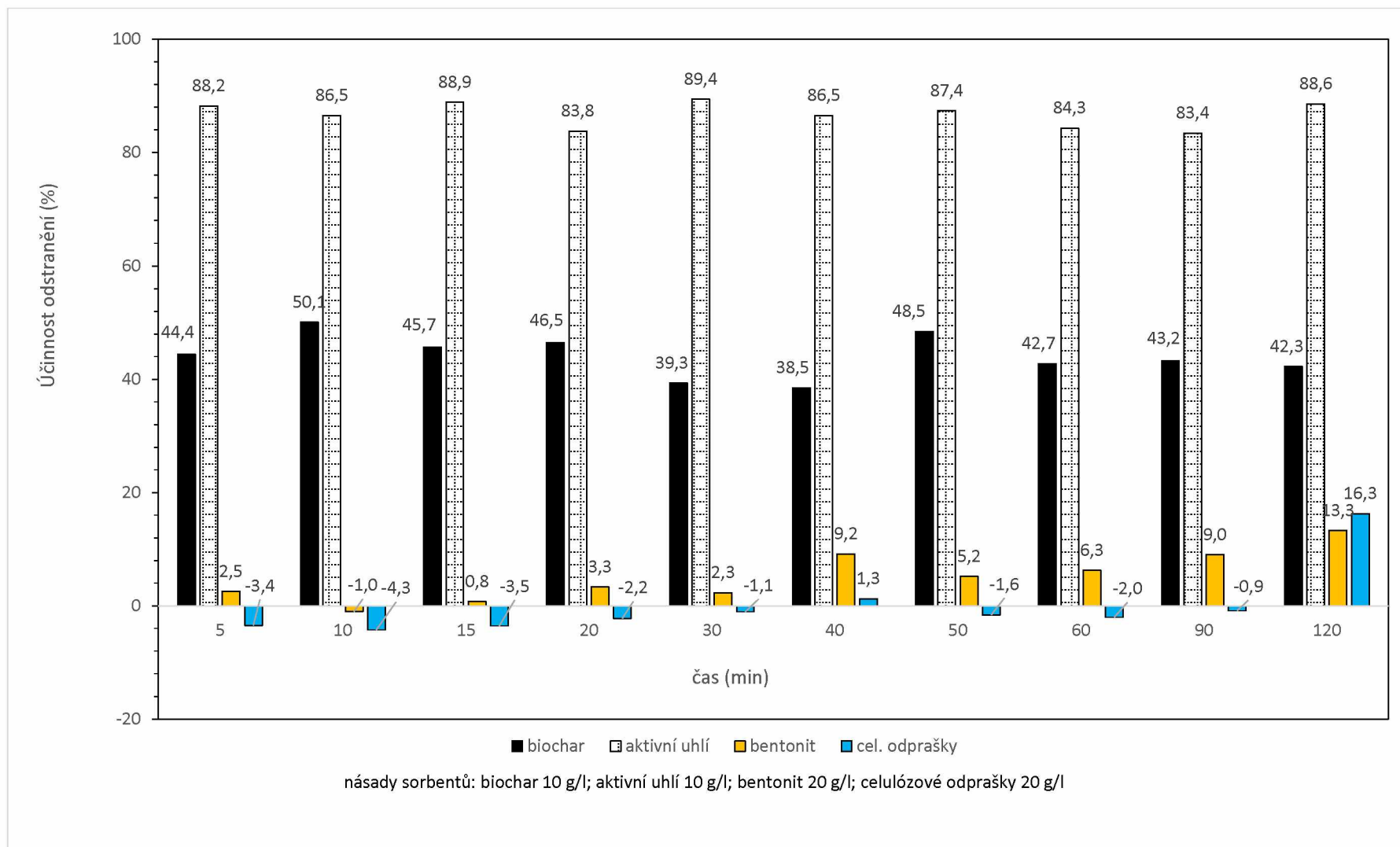
Pro další popsání adsorpčních dějů byla provedena kinetika sorpce organického znečištění vodných filtrátů po separaci kyseliny azobarbiturové s označením 0810LS1 s použitím hnědého sorbentu ultra (Keramost) v násadě 20 g/l viz Obrázek 18. V průběhu

kinetiky sorpce (viz Kapitola 2.5.2.2, Obrázek 5) bylo nejvyšší účinnosti dosaženo po 3 hodinách, a to 19,4 %. Poslední vzorek byl odebrán přesně po 27 hodinách od počátku experimentu. Po této době došlo naopak ke zvýšení hodnoty absorbance o 17,5 % oproti vzorku s nevyšší účinností odstranění (3 hodiny), došlo tedy pravděpodobně k desorpci. Dlouhodobá sorpce v případě hnědého materiálu ultra má nižší účinnost než sorpce v kratším časovém horizontu. V porovnání s kinetikami jiných použitých sorbentů se jedná o méně účinný sorbent viz Obrázek 18.

Z provedené sorpce pomocí celulóзовých odprašků v násadě 20g/l s výchozími filtráty (s označením 710LS0) vyplývá, že při delší době působení se sorbentem dochází ke zvýšení účinnosti. Sorpce na celulóзовé odprašky po 90 minutách (ve vzorku s označením 710LS3) dosahuje účinnosti odstranění 21,7 % viz Tabulka 16, zároveň dochází k poklesu $CHSK_{Cr}$ o 18,4 % (viz Kapitola 2.5.3.1, Tabulka 4). Tento vzorek byl následně ponechám pro dočištění pomocí borovicových pilin.

Dále byla provedena kinetika sorpce pro ověření účinnosti odstranění barviva z výchozích filtrátů s označením 810LS0 (viz Obrázek 18) pomocí celulóзовých odprašků v násadě 20 g/l. Při odběru vzorku docházelo k odebrání nestejného množství sorbentu z důvodu jeho soudržné struktury. Sorbent se nejvíce držel u dna a jen jeho malý podíl se nacházel pod hladinou, v horní části kádinky. Nejvyšší účinnosti bylo dosaženo po 120 minutách míchání reakční směsi, a to 16,26 %. Poslední vzorek byl odebrán přesně po 24 hodinách od počátku experimentu (viz Kapitola 2.5.3.2, Obrázek 6). Po této době došlo naopak ke zvýšení hodnoty absorbance o 1,13 % oproti odběru po 120 minutách. Dlouhodobá sorpce v případě celulóзовých odprašků není účinnější, vyšších hodnot účinnosti je dosahováno naopak v intervalu 2 hodin, kde je účinnost nejvyšší viz Obrázek 18. Celulóza se oproti jiným použitým sorbentům jeví jako nevhodný sorbent při kratší době sorpce, kde je spíše neúčinná.

Jako další možné alternativní či zelené sorbenty byly využity borovicové piliny v násadě 24 g na jeden litr vzorku s označením 710LS3 po sorpci barviva na celulóзовé odprašky viz Tabulka 16. Z výsledků po 30 minutách sorpce dle testované absorbance u vzorku (s označením 1810LS1) je patrné navýšení znečištění, zřejmě organického původu pocházející z pilin z borovicového dřeva viz Tabulka 16. Stejně tak došlo k nárůstu hodnoty $CHSK$ o 35 %, což uvedené potvrzuje (viz Kapitola 2.5.4, Tabulka 5). Tento sorbent se tedy jeví jako zcela nevhodný pro odstraňování znečištění tohoto barviva.

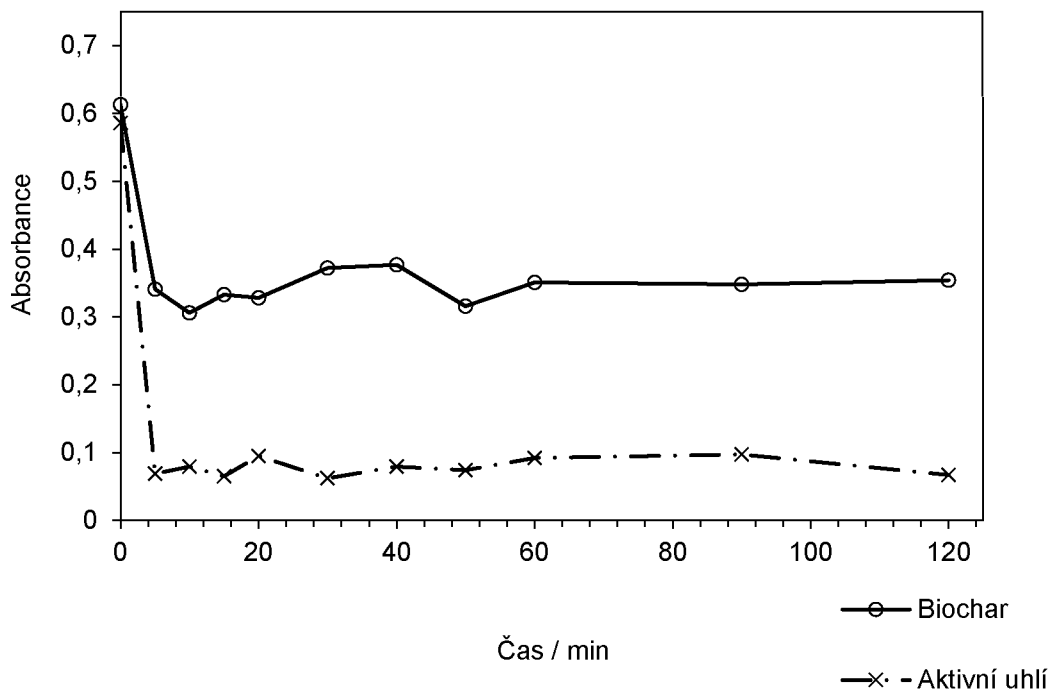


Obrázek 18 – Účinnosti odstranění znečištění z výchozích vodných filtrátů kyseliny azobarbiturové u kinetik sorpce s jednotlivými sorbenty

U ověření průběhu kinetiky sorpce u aktivního uhlí v násadě 10 g/l výchozího vzorku (s označením 2210LS0) bylo zjištěno, že dochází k okamžité sorpci barviva na aktivní uhlí viz Obrázek 18. Sorbent byl efektivnější, i když jeho nadávkované množství bylo poloviční než u ostatních sorbentů. Důvodem mohl být velký objem, ve kterém se sorbent okamžitě dokonale rozmíchal, dále jeho vysoká účinnost z důvodu přesně definované struktury a širokého komerčního uplatnění. Po prvních 5 minutách byla účinnost odbarvení 88,2 % viz Obrázek 18. Nejvyšší účinnosti odstranění s aktivním uhlím bylo dosaženo po 30 minutách míchání reakční směsi, a to 89,4 %. V průběhu experimentu docházelo ke kolísání hodnot (viz Kapitola 2.5.5, Obrázek 7) absorbance zřejmě z důvodu nerovnoměrného promíchávání reakční směsi. Po 2 hodinách sorpce byl u vzorku (s označením 2210LS1) zjištěn nárůst TOC o 43 % z důvodu použitého uhlíkatého sorbentu. Hodnota TN zůstala neměnná a sorbent je v tomto ohledu neúčinný. Jak se dalo očekávat, aktivní uhlí se jeví jako velmi účinný při odstraňování zbytkového barviva z odpadních vod s obsahem kyseliny azobarbiturové.

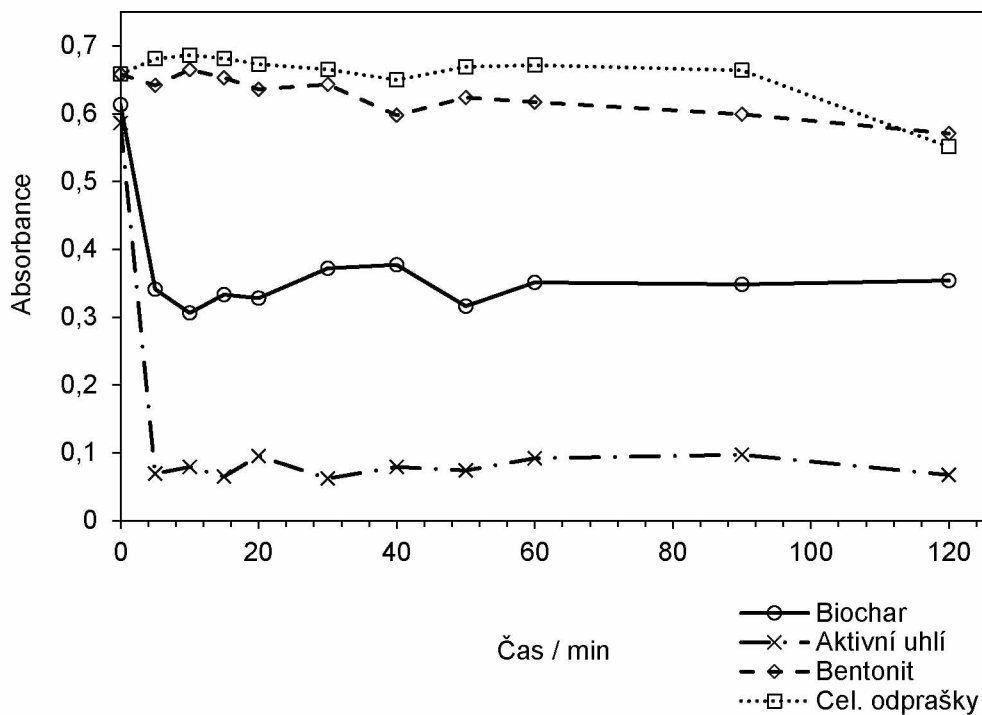
Posledním testovaným sorbentem byl biochar v násadě 10 g/l pro výchozí filtráty (s označením 2310LS0). Byla provedena kinetika sorpce, z které vyplývá, že v prvních 5 minutách experimentu došlo k účinnému odstranění 44,3 % zabarvení výchozího roztoku z výroby kyseliny azobarbiturové viz Obrázek 18. Účinnost odstranění kontaminantu po 75 hodinách sorpce činila 13,6 % (viz Kapitola 2.5.6). Znamená to, že došlo ke snížení účinnosti o 10 % oproti měření účinnosti po 120 minutách, kdy již docházelo k ustanovení rovnováhy. Je tedy patrné, že delší doba adsorpce barviva na biochar nezpůsobuje nárůst účinnosti jeho odstranění, ale naopak způsobuje snížení účinnosti, ke kterému patrně dochází v důsledku probíhající desorpce. Nejvyšší účinnosti odstranění bylo dosaženo po 10 minutách, a to 50,1 % viz Obrázek 18.

Následně byly porovnány kinetiky sorpce u uhlíkatých sorbentů – biocharu a aktivního uhlí. Z grafu (viz Obrázek 19) je zřejmé a jak se také dalo očekávat, že vyšší účinnosti odstranění znečištění z vodných filtrátů kyseliny azobarbiturové bylo dosaženo pomocí aktivního uhlí. Aktivní uhlí je účinnějším sorbentem, a to až o skoro 40 % než biochar. Oba uhlíkaté sorbenty mají stejný trend rychlosti sorpce, kdy je nejvýraznějšího účinku odstranění dosaženo po 5 minutách sorpce. Pro další kinetické modely by bylo vhodné snížit množství násady, aby bylo zřejmější sestupný pokles znečištění a průběh sorpce.



Obrázek 19 - Porovnání kinetiky sorpce aktivního uhlí vs. biocharu (v násadách 10 g/l) pro filtráty z výroby kyseliny azobarbiturové v závislosti na poklesu absorbance na čase

Z porovnání účinnosti všech použitých sorbentů, je zřejmé, že nejvyšší účinnosti odstranění znečištění dochází pomocí aktivního uhlí, který je komerčně využívaným sorbentem. Druhým efektivním sorbentem byl biochar, i když je jeho účinnost až o 40 % nižší, než je tomu u aktivního uhlí. Nejméně nevhodným sorbentem byly borovicové piliny, které naopak přispívaly k nárůstu organického znečištění. Bentonit dosahoval vyšší účinnosti odstranění barviva oproti celulózovým odpraškům. Filtrační papír jako sorbent též nedosahoval vysokých hodnot účinností a nebyl dále využíván k experimentům. Pro porovnání byly do grafu (viz Obrázek 20) vyneseny čtyři nejúčinnější sorbenty, a to aktivní uhlí, biochar, bentonit a celulózové odprašky.



Obrázek 20 – Porovnání účinnosti kinetik sorpce jednotlivých vhodných sorbentů pro výchozí vodné filtráty kyseliny azobarbiturové

3.2 Sorpce barviva Ostazinová černě HN-Cr z vodných filtrátů z výroby pomocí vybraných sorbentů

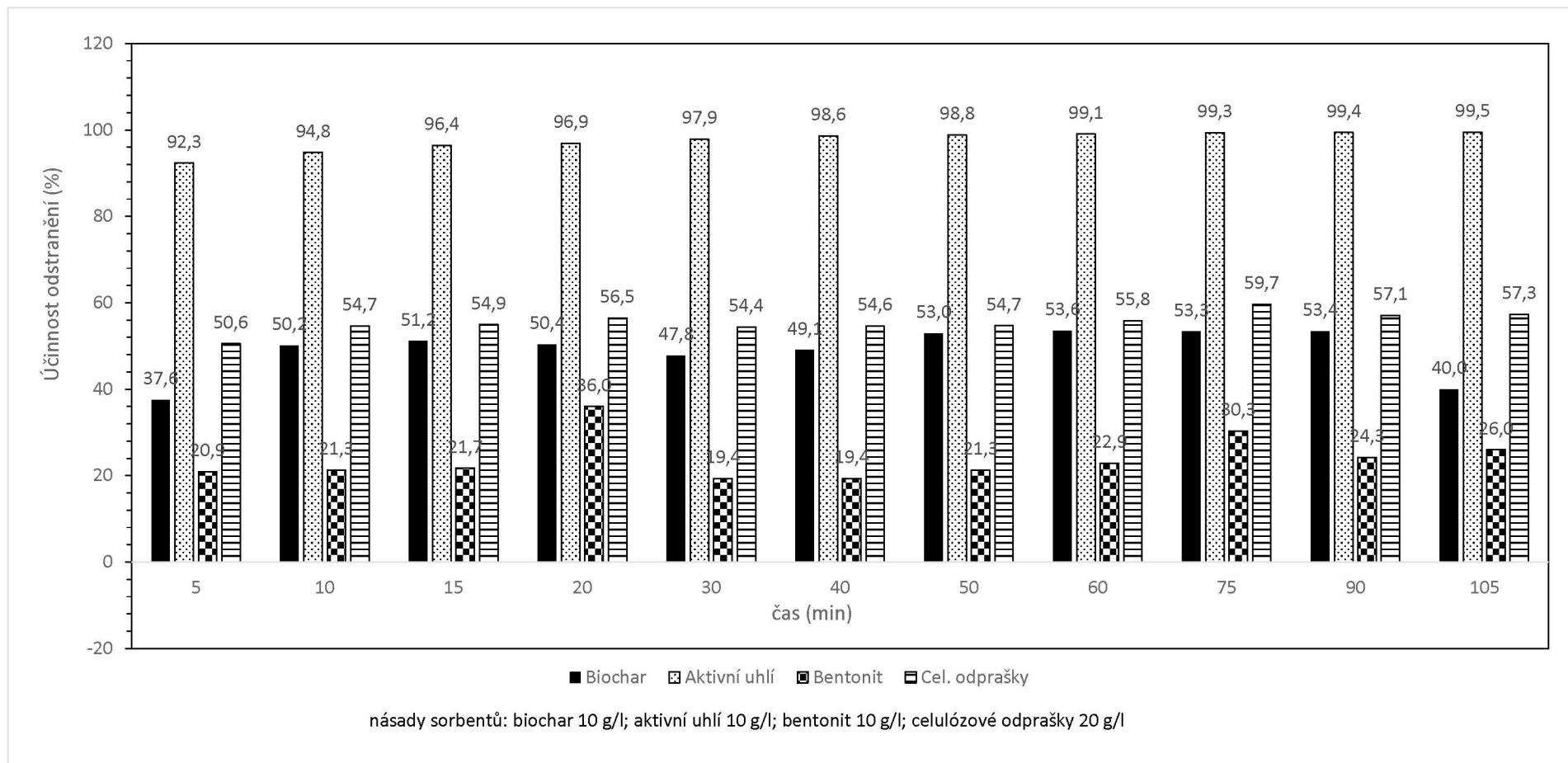
Pro vyhodnocení koncentrace reaktivního barviva Ostazinové černě HN-Cr v odpadních vodných filtrátech z výroby byla sestavena kalibrační závislost roztoků připravených z práškového barviva Ostazinové černě HN-Cr. Na základě Lambert-Beerova zákona byly ze závislosti absorbance na koncentraci vyhodnoceny veškeré stanovované vzorky viz Tabulka 17 a jejich hodnoty absorbance. Dále byly stanoveny hodnoty CHSK a u některých vzorků byla stanovena hodnota AOX (viz Kapitola 2.6.1).

Tabulka 17 – Stanovené hodnoty absorpance, CHSK a AOX u připravených vodných roztoků Ostazinové černi HN-Cr

Koncentrace barviva g/l	Absorbance	CHSK (mg/l)	AOX (mg/l)
1	27,8	685	33,5
2,4	50,8	1876	
3	60,8	2035	97
4	87,3	2614	
5	98,8	3298	103
6	117	3256	
7	140	3452	129

Při experimentech kinetiky sorpce Ostazinové černi HN-Cr na celulózové odprašky v násadě 20 g/l došlo k významnému poklesu znečištění již v prvních 5 minutách, kde byla účinnost odstranění rovna 50,6 % viz Obrázek 21. K nejvýznamnějšímu nasorbování barviva došlo po 75 minutách, kde hodnota účinnosti odstranění dosahovala 59,7%. Sorpce dále probíhala po dobu 77 h a 15 minut a hodnota účinnosti odstranění barviva dosahovala 57,1 % (viz Kapitola 2.6.2). Jednalo se tedy o ustálenou hodnotu, která se v delším časovém horizontu neměnila. Při porovnání účinnosti odstranění barviva oproti kinetice sorpce u kyseliny azobarbiturové, kde k jejímu nejvýznamnějšímu odstranění došlo po 2 h při účinnosti 16,26 % je tento sorbent vhodný spíše pro Ostazinovou čern, kde dosahuje poměrně vysoké účinnosti při stejném množství sorbentu, tedy 20 g/l.

Z experimentů týkající se sorpce Ostazinové černi HN-Cr z výchozích filtrátů (s označením 2511LS0) na bentonit (Keramost) v násadě 10 g/l vyplynulo, že rychlost odstranění barviva byla nejvýraznější hned na počátku kinetiky, a to 21 % po 5 minutách viz Obrázek 21. Nejvyššího účinku odstranění s bentonitem bylo dosaženo po 20 minutách, kde byla účinnost 36 %. Po 120 minutách kinetiky sorpce došlo k ustanovení rovnováhy a účinnost odstranění barviva byla 29 %. Po této době docházelo k pozvolné desorpci. Delší doba sorpce v rámci 28 hodin vede naopak k mírnému zvýšení desorpčního procesu, a to o 5 % (viz Kapitola 2.6.3). Sorbent byl při poloviční navázce 10 g/l u Ostazinové černi HN-Cr dvojnásobně účinný oproti sorpce s kyselinou azobarbiturovou.



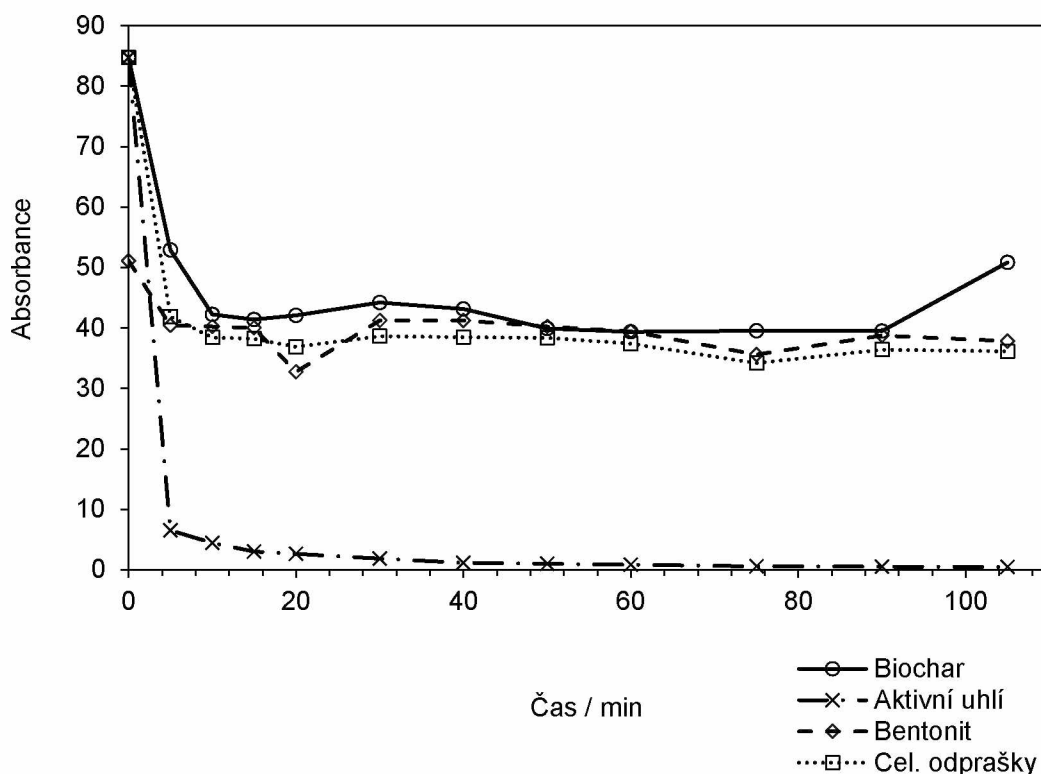
Obrázek 21 – Porovnání účinnosti odstranění znečištění z vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr pomocí jednotlivých testovaných sorbentů

Pro navýšení účinnosti odstranění barviva byl bentonit v násadě 500 g na litr vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr jakožto sorbent impregnován pomocí impregnačního roztoku s označením 2602TW. Účinnost odstranění reaktivního barviva byla 86 %. V důsledku impregnace došlo k navýšení sorpce barviva o 60 % oproti bentonitu bez přidávaného impregnačního roztoku, ale zároveň došlo k velké násadě sorbentu. Následně byl impregnovaný bentonit několikrát regenerován a využit k opakované sorpci daného barviva. Jeho účinnost postupně klesala při každém opakování, ale stále dosahovala vysokých hodnot účinností okolo 75 % (viz Kapitola 2.6.4, Tabulka 6).

Při experimentech sorpce s aktivním uhlím v násadě 10 g/l byla provedena kinetika, z které vyplývá, že je nejvyšší účinnosti odstranění 99,6 % reaktivního barviva Ostazinové černi dosaženo po 3 hodinách (viz Kapitola 2.6.5). K nejvýraznějšímu poklesu absorbance došlo ihned po 5 minutách sorpce viz Obrázek 21. Pro porovnání účinnosti odstranění v delším časovém horizontu byl ponechán sorbent s barvivem míchán po dobu 24 hodin. Zde bylo dosaženo 99,9 % účinnosti odstranění. Delší styk sorbentu s barvivem má nepatrně pozitivní vliv na účinnost.

Posledním sorbentem, který byl testován pro kinetiku byl biochar v násadě 10 g/l (viz Kapitola 2.6.6). I u tohoto sorbentu došlo k nejvýraznějšímu poklesu v prvních 5 minutách sorpce viz Obrázek 21. Nejvyšší účinnosti odstranění 60,7 % bylo dosaženo po 240 minutách sorpce. Účinnost odstranění se výrazně neliší při delším kontaktu sorbentu s barvivem, a naopak dochází k mírnému nárůstu absorbance. Účinnost odstranění po 105 minutách byla 57,3 % viz Obrázek 21. I zde je tedy nevýhodné provádět sorpci po delší časový úsek.

Jako nejvhodnější sorbent pro vodné filtráty Ostazinové černi HN-Cr je práškové aktivní uhlí (viz Obrázek 22). Pomocí něj došlo k odstranění z 99,5 %. Oproti tomu biochar a celulózové odprašky dosahují přibližně podobné účinnosti, a to kolem 55 %. Celulózové odprašky a biochar mají podobnou účinnost odstranění. Nejméně vhodným sorbentem je bentonit, ale jeho impregnací lze též dosáhnout vysoké hodnoty účinnosti, a to až 86 % (viz Kapitola 2.6.4). Volba vhodného alternativního sorbentu v případě Ostazinové černi HN-Cr bude tedy závislé na vstupní ceně surovin, dané technologie a dostupnosti jednotlivých sorbentů.



Obrázek 22 - Porovnání účinnosti sorpce jednotlivých použitých sorbentů pro odstranění barviva z vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr

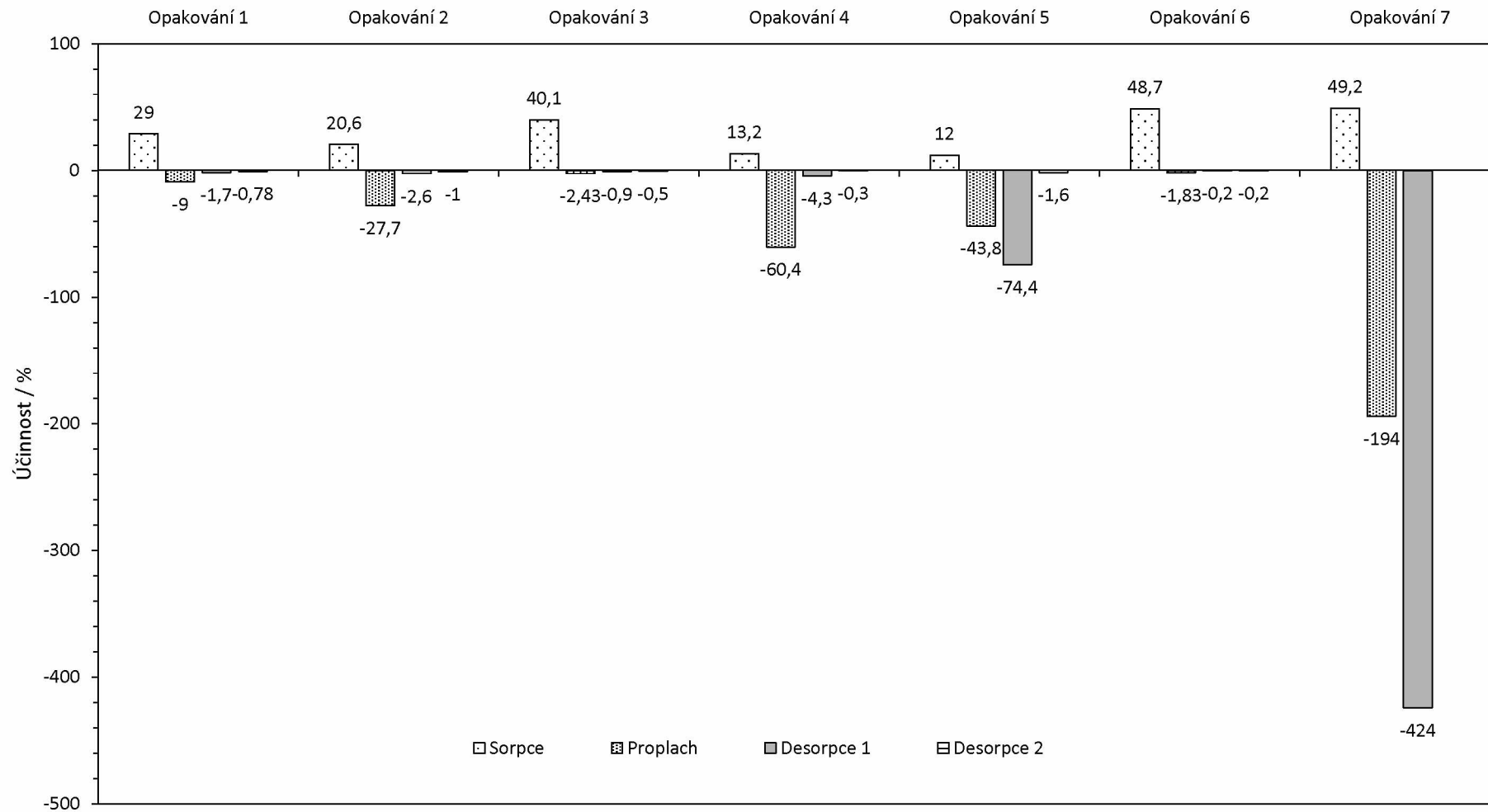
3.3 Opakovaná sorpce a desorpce barviva Ostazinová čern HN-Cr z vodných filtrátů pomocí biocharu v násadě 10 g/l

Pro porovnání opakované sorpce a desorpce byly vybrány uhlíkaté sorbenty. Prvním testovaným sorbentem byl biochar v násadě 10 g/l. Sorpce byla prováděna při optimálních kyselém pH okolo hodnoty 2,5 z důvodu snížené rozpustnosti barviva ve vodě. Byl opakován cyklus sorpce, po separaci použitého sorbentu jako proplach demi vodou, následovala desorpce pomocí vodného 0,1M NaOH a desorpce pomocí 1M NaOH za horka. U vzniklých filtrátů byly stanoveny hodnoty absorbance a byla porovnávána účinnost odstranění a množství nasorbovaného a desorbovaného barviva v jednotlivých krocích. Tento cyklus byl celkem 7x zopakován viz Obrázek 23. Sorpce barviva se od třetího opakování postupně zvyšovala a stejně tak i desorpce. Celkové teoretické množství přidaného barviva z výchozích vodných filtrátů bylo vypočteno dle vztahu (3) viz Kapitola 2.6.1 a (4), a to 12,32 g.

$$y = 20,419 \times x_1 \quad (3)$$

$$n = x_1 \times V \quad (4)$$

Celkové reálně nasorbované množství barviva z vodných filtrátů do sorbentu činilo 8,54 g (vypočteno dle vztahu (3) a (4) (viz Kapitola 2.6.7, Tabulka 7)). Celkové reálně desorbované množství z 7-krát použitého biocharu činilo 18,74 g (vypočteno na základě naměřených absorbancí, viz Kapitola 2.6.7, Tabulka 7). Z tohoto výsledku bilance je zřejmé, že nedocházelo pouze k desorpci barviva. Pravděpodobně došlo ke změně struktury biocharu, který přešel do výchozích filtrátů v důsledku významných a výrazných změn hodnot pH i teploty v přítomnosti reaktivního barviva, které vedly k jeho degradaci recyklovaného sorbentu. Celková hmotnostní ztráta sorbentu z původních navážených 5 g biocharu byla 4,55 g. Nejúčinnějším procesem desorpce v celém cyklu byl proplach vzniklého filtračního koláče přes fritu S4 pomocí demi vody (viz Obrázek 23). Filtráty po provedených desorpcích s vyšším obsahem znečištění byly zvláště uchovány v zásobních lahvích s označením 0703LSD1, 1403LSD1 a 1403LSD2 (viz Kapitola 2.6.7, Tabulka 8) a byla u nich provedena následná degradace pomocí chemické redukce nebo oxidace (viz Kapitola 2.6.10 a Kapitola 2.6.11).

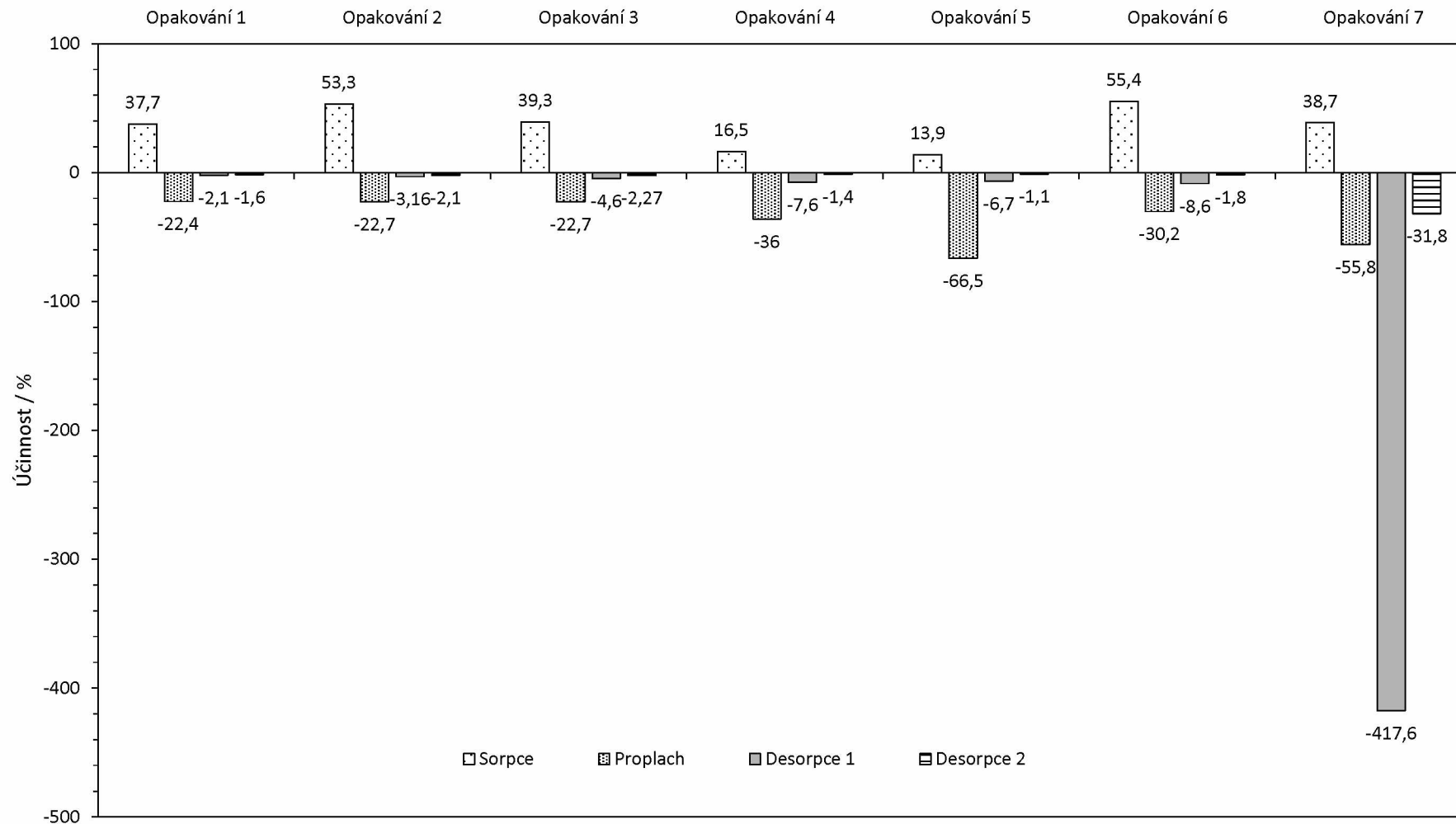


Proplach = 500 ml H₂O Desorpce 1 = 500 ml 0,1M NaOH Desorpce 2 = 500 ml 1M NaOH + záhřev (40-78 °C, 40 minut)

Obrázek 23 - Porovnání účinnosti jednotlivých cyklů opakování sorpce, proplachu a desorpce s biocharem v násadě 10 g/l (záporné hodnoty uvádějí účinnost desorpce)

3.4 Opakovaná sorpce a desorpce barviva Ostazinová čern HN-Cr z vodných filtrátů z výroby biocharu v násadě 20 g/l

Pro porovnání účinnosti biocharu byla zvolená dvojnásobná násada. Byly provedeny cykly sorpce, desorpce proplachem vodou, desorpce pomocí 1M NaOH a desorpce pomocí 1M NaOH za horka. Tento jeden cyklus byl celkem zopakován 7x. U vzniklých filtrátů byly stanoveny hodnoty absorbance a byla porovnávána účinnost odstranění a množství nasorbovaného a desorbovaného barviva v jednotlivých krocích viz Obrázek 24. Celkové teoretické množství přidaného barviva z výchozích vodných filtrátů činilo 12,83 g (ze vztahu (3) a (4) Kapitola 3.4). Celkové reálné nasorbované množství barviva z vodných filtrátů do sorbentu činilo 8,38 g (ze vztahu (3) a (4)). Celkové reálné desorbované množství z alternativního sorbentu činilo 15,76 g dle výpočtu založeném na měření absorbance (viz Kapitola 2.6.8, Tabulka 9 ze vztahu (3) a (4)). Z této bilance je též patrné, že i zde mohlo dojít k částečnému přechodu biocharu do vodných filtrátů. Pokles hmotnosti použitého biocharu oproti původnímu nadávkovanému množství v násadě 10 g činilo pouhých 0,27 g. Stejně tak jako u násady 10 g/l i zde došlo k abnormálnímu chování sorbentu u sedmého opakování, kde byla účinnost desorpce 417,6 %. Zřejmě se jedná o zlomový bod, kdy se struktura sorbentu mění. Uvedené bylo znatelné i na samotné konzistenci sorbentu, která byla dehtovitá v porovnání s předchozími filtračními koláči. Desorpce jsou v obou násadách sorbentu nejvýznamnější při proplachu demi vodou. Na desorpci filtračního koláče s násadou 20 g/l nemá ani vliv přidavek koncentrovanějšího louhu ve třetím kroku daného cyklu oproti 0,1M NaOH použitého při nižší násadě biocharu. Desorpce pomocí louhu za horka i za laboratorní teploty nedosahují významných účinností, kde výjimkou je 7. cyklus opakování (viz Obrázek 24). I zde byly koncentrovanější filtráty po desorpcích ponechány pro jejich následné odbourání pomocí chemické oxidace a redukce, a to vzorky s označením 0703LSD1 a 1403LSD2 (viz Kapitola 2.6.8, Tabulka 12).

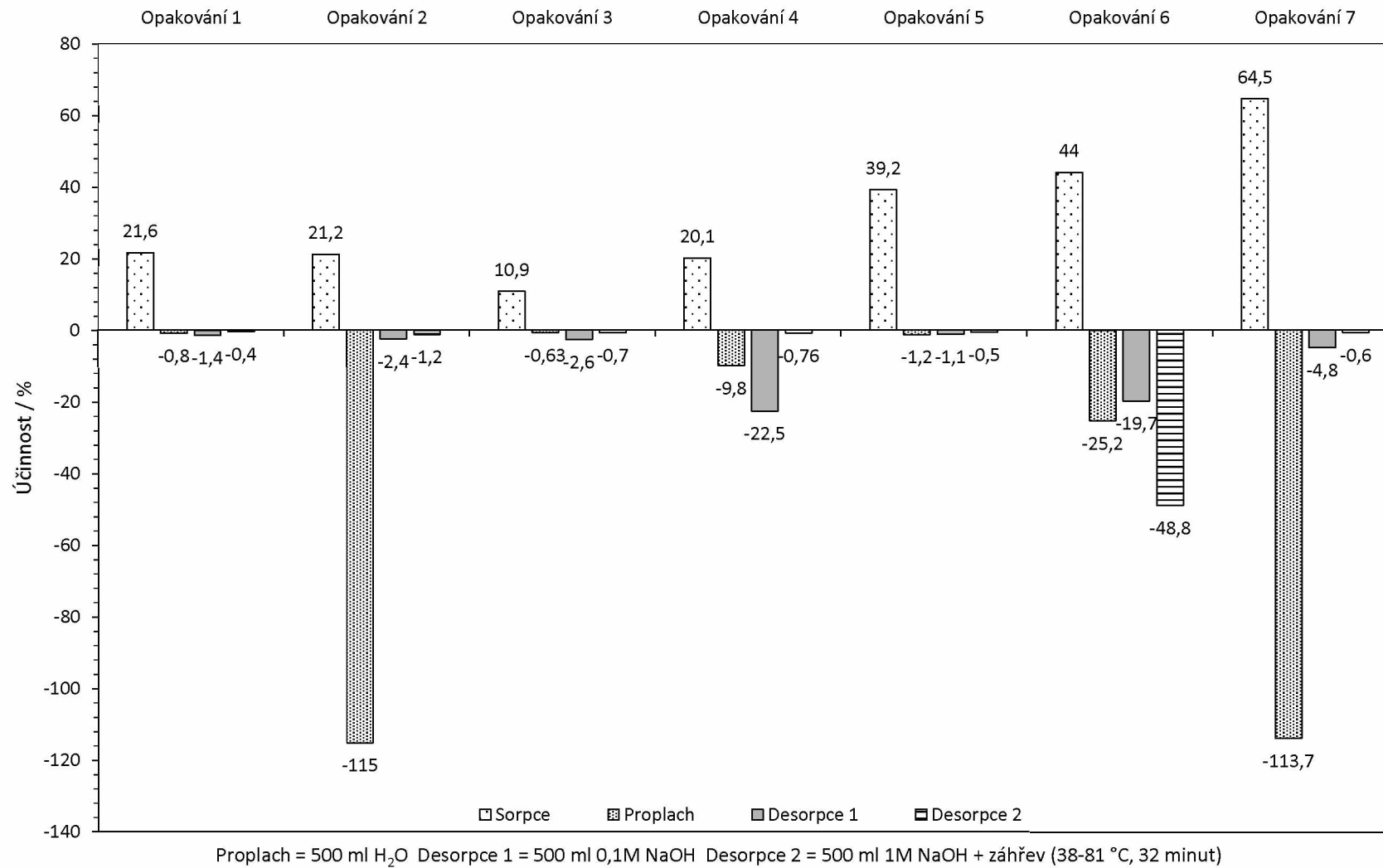


Proplach = 500 ml H₂O Desorpce 1 = 500 ml 0,1M NaOH Desorpce 2 = 500 ml 1M NaOH + záhřev (38-79 °C, 32 minut)

Obrázek 24 - Porovnání účinnosti jednotlivých cyklů opakování sorpce, proplachu a desorpce s bicoharem v násadě 20 g/l (záporné hodnoty uvádějí účinnost desorpce)

3.5 Opakovaná sorpce a desorpce barviva Ostazinová černě HN-Cr z vodných filtrátů z výroby pomocí GAC v násadě 10 g/l

Pro porovnání účinností opakovaných sorpcí a desorpcí uhlíkatých sorbentů bylo zvoleno granulované aktivního uhlí. Stejně jako u předchozích experimentů byl zde zvolen postup sorpce v kyselé oblasti pH a desorpce v zásadité oblasti pH. Cyklus se skládal ze sorpce, desorpce proplachem vodou, desorpce pomocí 0,1M NaOH a desorpce pomocí 1M NaOH za horka. Stejně jako u biocharu, začal postupně sorbent měnit svoji strukturu, a to již při 4. opakování. Filtrace tedy musela být provedena přes skládaný filtr místo frity S4 z důvodu neprostupné konzistence. K významným změnám naměřených hodnot absorbance ale nedocházelo. Stejně jako u předchozího alternativního sorbentu biocharu, došlo i zde u sedmého opakování k výraznější hodnotě desorpce při proplachu vodou, ale účinnost desorpce pouze mírně přesahovala 100 %, a to 113,7 % viz Obrázek 25. Účinnost sorpce zde postupně narůstala s počtem opakování cyklů. Nejvyšší účinnost sorpce byla dosaženo při sedmém opakování (viz Kapitola 2.6.9, Tabulka 11). Stejně tak jako výše zmíněná desorpce. Ostatní hodnoty desorpce dosahovaly řádově do 20 % původní koncentrace barviva v čištěném roztoku. Celkové teoretické množství přidaného barviva z výchozích vodných filtrátů činilo 10,9 g (viz rovnice (2) a (3) Kapitola 3.3) a celkové reálné nasorbované množství barviva z vodných filtrátů do sorbentu činilo 7,38 g. Celkové reálné desorbované množství z GAC pak bylo 6,26 g. Pokles hmotnosti sorbentu je možný z důvodu nekvantitativního převedení filtračního koláče. Filtráty po desorpci s vyšším obsahem barviva byly převedeny do zásobních lahví s označením 1803LSD1, 2303LSD1 a 2303LSD2 a byla provedena jejich rozklad pomocí redukce a oxidace (viz Kapitola 2.6.9, Tabulka 12). Nejvyšší účinnosti sorpce bylo dosaženo při sedmém cyklu opakování, a to 64,5 %.



Obrázek 25 - Porovnání účinnosti jednotlivých cyklů opakování sorpce, proplachu a desorpce s granulovaným aktivním uhlím v násadě 10 g/l (záporné hodnoty uvádějí účinnost desorpce)

3.6 Chemický rozklad kontaminantů ve vodných filtrátech po desorpcích barviva Ostazinové černi HN-Cr z biocharu redukcí hydroxidem železnatým

U vzorku získaného po desorpcích s označením 0703LSD1 (viz Tabulka 18) byla provedena redukce pomocí roztoku síranu železnatého s přídavkem KOH. Účinnost odstranění zbylého znečištění dosahovala účinnosti 99,4 % již pro 15 minutách reakce (viz Kapitola 2.6.10, Tabulka 13). Stejně tak došlo k poklesu CHSK_{Cr}, a to o 31 %. Dále byl zjištěn mírný nárůst hodnoty AOX u vzorku s označením 3103LS1, a to o 22,6 % v porovnání s původním výchozím vodným filtrátem z výroby barviva s označením 0504LS0. Z uvedeného vyplývá, že tato dočišťovací metoda je účinná pro odstranění zbylého obsaženého barviva a organického znečištění, ale na druhou stranu narůstá hodnota AOX.

Tabulka 18 – Účinnost odstranění znečištění vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr po desorpcích z biocharu chemickou redukcí hydroxidem železnatým

Vzorek č.	Čas / min	Násada	Účinnost redukce hodnocená dle poklesu absorbance (%)	CHSK (mg/l)	AOX (mg/l)
0504LS0		Výchozí odpadní vody s obsahem barviva Ostazinová černi HN-Cr		14700	61,4
0703LSD1	0	Vodné filtráty Ostazinové černi po desorpcích s označením 0703LSD1 o objemu 900 ml + 5,6 g KOH + 90 ml H ₂ O + 10 g FeSO ₄		823	
2103LS1	15		99,4		
3103LS1	14400		99,1	561	75,3

3.7 Fentonova oxidace pro odstranění znečištění z vod po desorpcích barviva Ostazinová černi HN-Cr z biocharu

U vzorku s označením 0703LSD1 (viz Kapitola 2.6.11, Tabulka 14) získaného smícháním vzorků po desorpcích z biocharu v násadě 10 g/l a 20 g/l (s označením 0703LS11, 0703LS16 a 0703LS7) byla pro porovnání provedena oxidace pomocí Fentonovy reakce. Pro správný průběh Fentonovy oxidace bylo zapotřebí kyselého pH.

Filtráty po proběhlých desorpcích měly hodnotu vysoce alkalickou. Úprava pH byla tedy provedena kyseliny sírové jak koncentrované (31 ml), tak i zředěné (34 ml). Po zahájení reakce přidavkem síranu železnatého došlo po 15 minutách míchání k poklesu absorbance, srovnáním hodnoty absorbance na počátku a po 15 minutách bylo dosaženo 60,4 % účinnosti odstranění barviva. Nejvyšší účinnosti bylo dosaženo za 1440 minut. Ve vzorku s označením 1204LS00 byla stanovena hodnota AOX = 93,9 mg/l, která vzrostla oproti výchozím vodám s označením 0504LS0 o 52 %. Poté byla stanovena hodnota CHSK pomocí kyvetového testu LCK014, která činila 4 029 mg/l. Jelikož byla tato hodnota CHSK výrazně vyšší, než počáteční hodnota u vzorku, bylo možné usuzovat, že nedošlo k úplnému rozkladu předloženého peroxidu vodíku. Proto bylo nutné provést katalytické odstranění peroxidu vodíku, který byl přítomný v reakční směsi přidavkem 0,1 g oxidu manganického. Po proběhlém rozkladu (uvolňování kyslíku) bylo následně provedeno vysrážení hydratovaných oxidů železa vyvolané neutralizací. Pro uvedenou neutralizaci bylo zapotřebí použít velké množství alkálie (šupinkového NaOH), a to 44,5 g. Poté byla u vzorku s označením 2904LS1 stanovena hodnota absorbance $A_{571} = 0,249$ bez ředění a CHSK = 127 mg/l bez ředění. Tato metoda odstranění zbylého znečištění oproti redukci je výrazně ekonomicky náročnější z hlediska vyšší spotřeby alkálií. Účinnost odstranění barviva činila 99,6 % a snížení hodnoty CHSK (odstranění organického znečištění) bylo o 72,4 % (viz Tabulka 19).

Stejný postup byl proveden i u výchozích vod vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr (viz Kapitola 2.6.12, Tabulka 15). Na okyselení bylo spotřebováno velmi malé množství, jelikož hodnota pH výchozího roztoku reaktivního barviva je kyselé povahy. Po provedené Fentonově oxidaci po 10 080 minutách u vzorku s označením 1204LS4 byla stanovena hodnota AOX = 280 mg/l a hodnota CHSK = 53,37 g/l. Dle velmi vysoké hodnoty CHSK oproti výchozí směsi nedošlo k odstranění přebytečného peroxidu vodíku. Přítomný peroxid vodíku byl katalyticky odstraněn přidavkem 0,1 g oxidu manganického a následně byla provedena neutralizace, tak aby došlo vysrážení hydratovaných oxidů železa přidavkem 200 ml 1M NaOH na 310 ml reakční směsi. Po vysrážení kalu a jeho filtraci byla stanovena hodnota absorbance u vzorku s označením 2904LS2, která činila $A_{571} = 0,754/2$ a účinnost odstranění barviva byla pomocí Fentonovy oxidace rovna 97,5 %. Dále byla stanovena hodnota CHSK = 113 mg/l pomocí kyvetového testu LCK514 při 50-násobném zředění, kde oproti výchozím vodám došlo ke snížení CHSK o 36,7 %.

Naopak došlo ke zvýšení hodnota AOX oproti výchozím vodám s označením 0504LS0, a to o 456 % (viz Tabulka 19).

Tabulka 19 – Účinnost odstranění znečištění vodných filtrátů Ostazinové čemi HN-Cr po desorpčních z biocharu a z výchozích vodných filtrátů Fentonovou oxidací

Označení vzorku	Účinnost odstranění barviva (%)	CHSK (mg/l)	AOX (mg)
0504LS0		14 700	61,4
0703LSD1		823	
1204LS00	98,2	4029	93,9
2904LS1	99,6	226,8	
1204LS4	95,95	55 370	280
2904LS2	97,5	9 295	

Závěr

Tato diplomová práce byla zaměřena na řešení problematiky odstraňování zbytků azobarbiturové a Ostazinové černi HN-Cr dodané firmou Synthesia a.s. V teoretické části byla popsána základní charakteristika azobarviv, ekologické dopady jejich vypouštění do odpadních vod na životní prostředí, dále možnosti odstranění barviv a popis sorbentů testovaných v této diplomové práci pro odstranění zmiňovaných barviv z dodaných kontaminovaných vod. V experimentální části diplomové práce byly testovány účinnosti jednotlivých sorbentů na odstraňování diskutovaných barviv. U vybraných sorbentů s nejlepší separační schopností pro separaci barviva Ostazinová černě HN-Cr (biochar a aktivní uhlí) byla ověřována možnost jejich regenerace alkalickou vypírkou a separační účinnost při jejich opakovaném použití. Dále byly aplikovány postupy chemické oxidace a chemické redukce pro dočištění vod po desorpci i pro možné použití na dekontaminaci výchozích vodných filtrátů pro porovnání jednotlivých účinností.

Nejúčinnějším sorbentem pro odstranění reaktivního barviva kyseliny azobarbiturové z vodných filtrátů z výroby bylo práškové aktivní uhlí CW20 Silcarbon (89 % při násadě 10 g/l po 120 minutách působení) . Jedná se o komerčně využívaný sorbent s přesně definovanou strukturou. Jeho nevýhodou je vysoká pořizovací cena oproti jiným alternativním sorbentům a dále je jeho regenerace velice ekonomicky i časově náročná, jelikož nejbližší možné zpracování se nachází mimo ČR. Účinnost biocharu po dosažení rovnováhy po 120 minutách působení je 42 % (při násadě 10 g/l) a nejvyšší účinnosti odstranění dosahuje tento sorbent již po 10 minutách sorpce. Biochar je levnější až o polovinu ceny [70], a i z tohoto ekonomického důvodu se jeví jako vhodný alternativní sorbent.

Podobně jako u kyseliny azobarbiturové, nejúčinnějším sorbentem pro odstranění reaktivního barviva Ostazinové černi HN-Cr z vodných filtrátů z výroby bylo též práškové aktivní uhlí CW20 Silcarbon (99,6 %). Pro stejné důvody vyšší pořizovací ceny a složitým procesem k dosažení regenerace aktivního uhlí byl hledán jiná alternativní sorbent. Vhodnou náhradou aktivního uhlí se jeví impregnovaný bentonit s účinností až 86 % a možnost jeho následné recyklace a tedy znovuvyužití. Dále jsou jako vhodný sorbent zvoleny celulózové odprašky, kde je jejich účinnost srovnatelná s biocharem, a to okolo

55 % (při násadě 10 g/l biocharu a době sorpce 60 minut a v násadě 20 g/l celulózových odprašku při době kontaktu 75 minut).

Pro ověření možnosti recyklace sorbentů v rámci cirkulární ekonomiky byly dále testovány dva sorbenty na bázi uhlíku, a to aktivní uhlí a biochar při opakovaných cyklech sorpce a desorpce pro barvivo Ostazinovou černí HN-Cr a také byla testována regenerace impregnovaného bentonitu. Z celého procesu je patrné, že na účinnost má rozhodující vliv množství navážky přidávaného sorbentu. Při nižší navážce alternativního sorbentu biocharu docházelo k jeho větší hmotnostní ztrátě, zřejmě přechodem do vodných filtrátů. Účinnější násada biocharu v opakovaných cyklech sorpce a desorpce je 20 g/l, kde dochází k efektivnějšímu nasorbování barviva i jeho desorpci. Vhodný počet opakování je šest cyklů sorpce/desorpce, další cyklus způsobuje abnormální chování během desorpce a zjevné změny v mechanických vlastnostech sorbentu (gelovatění), čímž znemožňuje jeho další použití. Biochar lze tedy několikrát využít jako sorbent pro výchozí odpadní vody s obsahem barviva.

Tento cyklus opakování sorpce a desorpce byl porovnán s navážkou 10 g/l u granulovaného aktivního uhlí. Zde již při čtvrtém opakování došlo k výrazně zhoršené filtraci a proto se jevil jako méně vhodný pro opakovanou recyklaci testovanou metodou alkalické vypírky než biochar.

Vzniklé odpadní filtráty po desorpcích byly shromážděny k dalšímu zpracování pomocí chemické redukce nebo chemické oxidace. Redukce hydroxidem železnatým se jeví jako účinnější metoda, a to jak v rychlosti odstranění, tak v potřebném množství dávkovaných činidel. Na 900 ml filtrátů po desorpci bylo spotřebováno 5,6 g KOH a 10 g FeSO₄. Účinnost dekontaminace těchto vod metodou chemické redukce byla 99,4 % po 15 minutách reakce. Dále dochází ke snížení hodnoty CHSK o 31, % po 240 hodinách míchání reakční směsi, ale zároveň došlo k mírnému nárůstu AOX o 22,6 % oproti hodnotě u výchozích vod.

Proces účinné dekontaminace odpadních vod po desorpcích Ostazinové černí HN-Cr z biocharu pomocí Fentonovy oxidace vyžaduje přidavek velkého množství reakčních činidel (kyselin a alkálií), které by se přidávaly do odpadních vod. Konkrétně by se jednalo o 56,7 ml 16% H₂SO₄ a 51,2 ml 96% H₂SO₄, 785 ml 1M NaOH a 63,57 g šupinkového NaOH na 1 litr odpadních vod po desorpcích. Nejenom, že by se zvyšoval objem čištěných vod, ale i obsah dalších chemikálií. Odstranění přebytečného peroxidu vodíku bylo

provedeno katalytickou reakcí s oxidem manganičitým, dočištění bylo provedeno následnou neutralizací (viz výše spotřeba alkálií) odpadních vod doprovázenou vysrážením hydratovaných oxidů železa a jejich odstranění filtrací. Avšak významným problémem u této metody je výrazný nárůst hodnoty AOX. Tato metoda je tedy nevhodná z důvodu vzniku nechtěných halogenovaných vedlejších produktů, které jsou významným, většinou biologicky velmi obtížně degradovatelným kontaminantem odpadních vod.

Při odstraňování organického znečištění z výchozích vodných filtrátů Ostazinové černi HN-Cr Fentonovou oxidací dochází k vysoké účinnosti odstranění po 168 hodinách míchání reakční směsi. Tato metoda je sice účinná pro snížení zbylého obsahu barviv a hodnoty CHSK, ale časově i energeticky náročná s možnými nechtěnými vedlejšími reakcemi. Významným problémem této metody je enormní nárůst hodnoty AOX, a to řádově o stovky procent v důsledku chlorace vznikajících organických sloučenin a vzniku chloru. Jelikož je AOX hlídaným parametrem a halogenované sloučeniny jsou většinou biologicky velmi obtížně degradovatelným kontaminantem odpadních vod, je enormní nárůst AOX v odpadních vodách vyloženě nežádoucím jevem. Testovaný způsob Fentonovy oxidace je tedy nevhodný pro odstraňování znečištění z výchozích filtrátů barviva Ostazinová čern HN-Cr. Mimo jiné množství činidla (667 ml na 1 litr odpadních vod), které se musí dodat pro vysrážení kalu, odpovídá skoro celému objemu reakční směsi a též dochází k nárůstu objemu odpadních vod a reakčních činidel.

Odstraňování azobarviv pomocí alternativních sorbentů je účinná metoda, která nepřidává do odpadních vod žádné nadbytečné kontaminanty. Zároveň mohou některé materiály produkované v jiných procesech jako odpad nacházet své jiné další alternativní využití (např. celulózové odprašky) pro čištění barvivy kontaminovaných vod. V rámci řešení této diplomové práce bylo ověřeno, že biochar je možné využívat opakovaně při cyklu sorpce a desorpce. Následně je nutné odpadní vody v případě užití Ostazinové černi HN-Cr dočistit novým přídatkem sorbentu nebo využít reduktivní postup odstranění barviva. Na základě výsledků z této diplomové práce lze presumovat, že lze pomocí kombinace těchto metod založených na aplikaci alternativního sorbentu biocharu v násadě 10 g/l nebo 20 g/l a chemické redukce vod s navázkou 6,2 g pecičkového KOH a 11,1 g FeSO_4 a dosáhnout účinnosti odbarvení okolo 99 % a snížení hodnoty CHSK_{Cr} o 84,6 %. Ovšem oproti výchozím vodám dochází u vod po chemické redukci k nárůstu hodnoty AOX o 22,6 %. I přes tento fakt, při kombinaci popisovaných metod je toto navýšení

nejmenší oproti jiným (v této diplomové práci) aplikovaným procesům odstranění znečištění jako je Fentonova oxidace či samotná adsorpce.

Seznam literatury

- [1] YANG, Zhizhou, Lei ZOU, Jun XIA, Yunfeng QIAO, Fengpeng BAI, Qiang WANG a Diwen CAI. Spatiotemporal variation characteristics and source identification of water pollution: Insights from urban water system. *Ecological Indicators* [online]. 2022, 27 April 2022, (139) [cit. 2022-05-04]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2022.108892>
- [2] KOTYZA, Jan, Petr SOUDEK, Zdeněk KAVKA a Tomáš VANĚK. LÉČIVA – „NOVÝ“ ENVIROMENTÁLNÍ POLUTANT. *Chemické listy*. 2009, (103), 540-547. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2009_07_540-547.pdf.
- [3] CHEN, Lizhu, Felipe CARO, Charles J. CORBETT a Xuemei DING. Estimating the environmental and economic impacts of widespread adoption of potential technology solutions to reduce water use and pollution: Application to China's textile industry. *Environmental Impact Assessment Review* [online]. 2019, 11 September 2019, (79) [cit. 2022-05-04]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.eiar.2019.106293>
- [4] Ardila-Leal, L.D.; Poutou-Piñales, R.A.; Pedroza-Rodríguez, A.M.; Quevedo-Hidalgo, B.E. A Brief History of Colour, the Environmental Impact of Synthetic Dyes and Removal by Using Laccases. *Molecules* 2021, 26, 3813. <https://doi.org/10.3390/molecules26133813>
- [5] Herkommerová, K. a Pichová, I. 2017. Biodegradace textilních barviv v odpadních vodách pomocí lakas. *Chemické listy*. 111, 12 (pro. 2017), 798-803
- [6] UDDIN, Faheem. Environmental hazard in textile dyeing wastewater from local textile industry. *Cellulose* [online]. 2021, 02 October 2021, (28) [cit. 2022-05-04]. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10570-021-04228-4>
- [7] JANOŠ, Pavel, Stanislav HEJDA, Eva AGAPOVOVÁ a Jitka FIKAROVÁ. STANOVENÍ SULFONOVANÝCH AZOBARVIV METODOU IONTOVĚ INTERAKČNÍ CHROMATOGRAFIE V REVERZNÍM SYSTÉMU. *Chemické listy* [online]. 2011, 105, 943-947 [cit. 2022-04-21]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2011_12_943-947.pdf

- [8] VÁCLAVÍKOVÁ, Jana. Použití iontových kapalin pro odstraňování polutantů z vod [online]. Pardubice, 2018 [cit. 2022-04-01]. Dostupné z: <https://theses.cz/id/75tdum/>. Disertační práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická.
- [9] HAVLOVÁ, Hana. Využití vibrační spektroskopie pro analýzu výtvarných děl - žloutkové tempery a oleje obsahující azurit, indigo, pruskou modř, smalt a běloby. 2006. Diplomová práce. Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Katedra anorganické chemie. Vedoucí práce Němec, Ivan.
- [10] Obecná charakteristika barviv. Univerzita Pardubice [online]. [cit. 2022-04-21]. Dostupné z: https://www.upce.cz/sites/default/binary_www_old/fcht/uocht/spektrum/ktol-vlastnostib.pdf
- [11] SVOBODOVÁ M.: Nová kovokomplexní azobarviva na bázi kyseliny citrazinové, Diplomová práce, Pardubice, 2008
- [12] Reaktivní barviva. Univerzita Pardubice [online]. [cit. 2022-04-21]. Dostupné z: https://fcht.upce.cz/sites/default/binary_www_old/fcht/uocht/spektrum/ktol-reaktivnib.pdf
- [13] Převzato z: Reaktivní barviva. Univerzita Pardubice [online]. [cit. 2022-04-21]. Dostupné z: https://fcht.upce.cz/sites/default/binary_www_old/fcht/uocht/spektrum/ktol-reaktivnib.pdf
- [14] The EFSA Journal, 263, 1-71, (2005), [online]. [cit. 2022-05-03]. Dostupné z: https://dspace.cuni.cz/bitstream/handle/20.500.11956/26665/BPTX_2009_2_11310_0_17466_5_0_62783.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- [15] MILICHOVSKÝ, Jan. Vliv kancerogenního azobarviva Sudanu I na expresi biotransformačních enzymů [online]. Praha, 2009 [cit. 2022-04-21]. Dostupné z: https://dspace.cuni.cz/bitstream/handle/20.500.11956/24508/BPTX_2008_2_11310_MDIPL001_175233_0_62786.pdf?sequence=1. Bakalářská práce. Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta.
- [16] ŠKVARKA, Josef. Syntéza a charakterizace produktů kopulace na 3-aminonaft-2-ol [online]. Hradec Králové, 2016 [cit. 2022-04-21]. Dostupné z: <https://theses.cz/id/kfup2g/>. Bakalářská práce. Univerzita Hradec Králové, Faculty of Science. Vedoucí práce prof. Ing. Antonín Lyčka, DrSc.

- [17] Textilní barviva. Synthesia: Chemistry for the future [online]. [cit. 2022-04-21]. Dostupné z: [https://dyes.synthesia.eu/cze/organicka-barviva/textilni-barviva/\(offset\)/25/\(typ\)/36948](https://dyes.synthesia.eu/cze/organicka-barviva/textilni-barviva/(offset)/25/(typ)/36948)
- [18] WEIDLICH, Tomáš a Barbora KAMENICKÁ. Snížení znečištění vodných filtrátů z výroby reaktivního kyselého barviva Ostazinové černi HN-Cr: Ekologické aspekty chemických technologií, laboratorní úloha. Univerzita Pardubice.
- [19] MAIXNER, J.; ROHL ČEK, J.; FLORIÁN, Č.; VYŇUCHAL, J.; ALAFID, F.: X – ray powder diffraction data for monosodium salt azobarbituric acid dihydrate [C₈H₅N₆O₆Na. 2H₂O]. Zlibrary [online]. [cit. 2022-04-21]. Dostupné z: <https://af.booksc.eu/book/38271176/5920b0>
- [20] HRDINA, Radim a kol. Způsob výroby žlutého pigmentu na bázi komplexu nikelnatého kationu, melaminu a azobarbiturové kyseliny a nové krystalové modifikace tohoto pigmentu připravitelné tímto způsobem. Česká republika. CZ304515B6. Dostupné také z: <https://patents.google.com/patent/CZ304515B6/cs>
- [21] AL-DEGS, Yahya S., Musa I. EL-BARGHOUTH, Amjad H. EL-SHEIKH a Gavin M. WALKER. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments* [online]. 77, 16-23 [cit. 2022-04-21]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.03.001>
- [22] Chukwuebuka C. Okafor, Christian N. Madu, Charles C. Ajaero, Juliet C. Ibekwe, Chinelo A. Nzekwe. Sustainable management of textile and clothing[J]. *Clean Technologies and Recycling*, 2021, 1(1): 70-87. doi: 10.3934/ctr.2021004
- [23] LEE, Jae-Wook, et al. Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. *Dyes and pigments*, 2006, 69.3: 196-203.
- [24] SILLANPÄÄ, M., NCIBI, Ch., Chapter Four - Circular economy in action: Case studies about the transition from the linear economy in the chemical, mining, textile, agriculture, and water treatment industries, *The Circular Economy*, Academic Press, [online]. 2019, Str. 111-206, ISBN 9780128152676, [cit. 2022-05-02]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815267-6.00004-9>.

- [25] UDDIN, Faheem. Environmental hazard in textile dyeing wastewater from local textile industry. *Cellulose* [online]. 2021, 02 October 2021, (28) [cit. 2022-05-04]. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10570-021-04228-4>
- [26] ALTINBAS, U., DÖKMECI, S., & BARISTIRAN, A. (1995). Treability Study of Wastewater from Textile Industry. *Environmental Technology*, 16(4), 389–394. doi:10.1080/09593331608616280
- [27] KANT, Rita. Textile dyeing industry an environmental hazard. *Natural Science* [online]. 2012, 14 January 2012, 1(4) [cit. 2022-05-04]. Dostupné z: doi:doi:10.4236/ns.2012.41004
- [28] DEFRAWY, N.M.H.El a H.F. SHAALAN. Integrated membrane solutions for green textile industries. *Desalination* [online]. 2007, 31 January 2007, (204), 241-254 [cit. 2022-05-04]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.03.542>
- [29] RABIUL AWUAL, Sustainable toxic dyes removal with advanced materials for clean water production: A comprehensive review. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2022, 2022, (332) [cit. 2022-05-02]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.130039>
- [30] Najafi, H., Farajfaed, S., Zolgharnian, S., Mosavi Mirak, S. H., Asasian-Kolur, N., & Sharifian, S. (2021). A comprehensive study on modified-pillared clays as an adsorbent in wastewater treatment processes. *Process Safety and Environmental Protection*, 147, 8–36. doi:10.1016/j.psep.2020.09.028
- [31] AKTER, M., BHATTACHARJEE, M., DHAR, A. K., RAHMAN, F. B. A., HAQUE, S., RASHID, T. U., & KABIR, S. M. F. (2021). Cellulose-Based Hydrogels for Wastewater Treatment: A Concise Review. *Gels*, 7(1), 30. doi:10.3390/gels7010030
- [32] G.ASFAHA, Yemane, Andinet Kebede TEKILE a Feleke ZEWGE. Hybrid process of electrocoagulation and electrooxidation system for wastewater treatment: A review. *Cleaner Engineering and Technology* [online]. 2021, 24 August 2021, (4) [cit. 2022-05-07]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100261>

- [33] LIU, C., WU, J., CHIU, H., SUEN, S., & CHU, K. (2007). Removal of anionic reactive dyes from water using anion exchange membranes as adsorbers. *Water Research*, 41(7), 1491–1500. doi:10.1016/j.watres.2007.01.023
- [34] SINGH, Asha Lata, Sneha CHAUDHARY, Sunil KUMAR, Aniruddha KUMAR, Achuit SINGH a Akhilesh YADAV. Biodegradation of Reactive Yellow-145 azo dye using bacterial consortium: A deterministic analysis based on degradable Metabolite, phytotoxicity and genotoxicity study. *Chemosphere* [online]. 2022, 6 April 2022, (300) [cit. 2022-05-04]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134504>
- [35] ALENE, Adugna Nigatu a Tadele Assefa ARAGAW. A comparative study of acidic, basic, and reactive dyes adsorption from aqueous solution onto kaolin adsorbent: Effect of operating parameters, isotherms, kinetics, and thermodynamics. *Emerging Contaminants* [online]. 24 January 2022, 2022(8) [cit. 2022-05-04]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.emcon.2022.01.002>
- [36] HARIS, Muhammad, Muhammad Waqas KHAN, JorgePaz- FERREIRO, Nasir MAHMOOD a Nicky ESHTIAGHI. Synthesis of functional hydrochar from olive waste for simultaneous removal of azo and non-azo dyes from water. *Chemical Engineering Journal Advances* [online]. 2021, 17 December 2021, (9) [cit. 2022-05-04]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.ceja.2021.100233>
- [37] AL-ANSARI, Mysoon M., Zihan LI, Afshan MASOOD a Jayarajapazham RAJASELVAM. Decolourization of azo dye using a batch bioreactor by an indigenous bacterium *Enterobacter aerogenes* ES014 from the waste water dye effluent and toxicity analysis. *Environmental Research* [online]. 2021, 7 October 2021, (205) [cit. 2022-05-04]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112189>
- [38] PANIC, V., SESLIJA, S., NESIC, A., & VELICKOVIC, S. (2013). Adsorption of azo dyes on polymer materials. *Hemijaska Industrija*, 67(6), 881–900. doi:10.2298/hemind121203020p
- [39] Sirajudheen, P.; Karthikeyan, P.; Vigneshwaran, S.; Meenakshi, S. Synthesis and characterization of La(III) supported carboxymethylcellulose-clay composite for toxic dyes

removal: Evaluation of adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics. *Int. J. Biol. Macromol.* 2020, 161, 1117–112

[40] Saxena, M.; Sharma, N.; Saxena, R. Highly efficient and rapid removal of a toxic dye: Adsorption kinetics, isotherm, and mechanism studies on functionalized multiwalled carbon nanotubes. *Surf. Interfaces* 2020, 21, 100639

[41] SRIVATSAV, Prithvi, et al. Biochar as an eco-friendly and economical adsorbent for the removal of colorants (dyes) from aqueous environment: A review. *Water*, 2020, 12.12: 3561.

[42] Gómez, V., Larrechi, M. S., & Callao, M. P. (2007). Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon. *Chemosphere*, 69(7), 1151–1158. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.03

[43] Dawood, S., & Sen, T. K. (2012). Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water Research*, 46(6), 1933–1946. doi:10.1016/j.watres.2012.01.009

[44] KOPECKÁ, Ivana. Adsorpce pesticidů na granulovaném aktivním uhlí při úpravě vody. Praha, 2010. Diplomová práce. Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Ústav pro životní prostředí. Vedoucí práce Hnaňuková, Petra.

[45] PITTER, Pavel. *Hydrochemie* [Pitter, 1999]. 3. přeprac. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 1999. 568 s. ISBN 80-03-00525-62.

[46] NOVÁK, Jan. Adsorpce a desorpce u aktivního uhlí v závislosti na teplotě [online]. 2019-10-14T09:51:12Z [cit. 2022-04-17]. Dostupné z: <https://dspace.tul.cz/handle/15240/153936>. Diplomová práce.

[47] Aktivní uhlí. MultiPLY přístroje na úpravu vody [online]. [cit. 2022-04-21]. Dostupné z: <https://www.multiPLY.cz/technicke-informace/aktivni-uhli/>

[48] Global Activated Carbon Market: Rising Demand for Water Purification Drives U.S. Trade – IndexBox. *GlobeNewswire* [online]. IndexBox, December 16, 2021 [cit. 2022-05-05]. Dostupné z: <https://www.globenewswire.com/news-release/2021/12/16/2353239/0/en/Global->

Activated-Carbon-Market-Rising-Demand-for-Water-Purification-Drives-U-S-Trade-IndexBox.html

[49] ASHOKAN, P., M. ASAITHAMBI, V. SIVAKUMAR a P. SIVAKUMAR. Batch and column mode adsorption studies of reactive red 195 dye using Adenantha paronina L seed activated carbon. Groundwater for Sustainable Development [online]. 2021, 16 September 2021, (15) [cit. 2022-05-04]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.gsd.2021.100671>

[50] RATUITO, M.K.B., T. PANYATHANMAPORN, R.-A. CHUMNANKLANG, N. SIRINUNTAWITTAYA a A. DUTTA. Production of activated carbon from coconut shell: Optimization using response surface methodology. Bioresource Technology [online]. 2008, 13 November 2007, 11(99), 4887-4895 [cit. 2022-05-05]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852407007857>

[51] Donau Carbon [online]. [cit. 2022-05-04]. Dostupné z: <https://donau-carbon.com/?lang=en-US>

[52] KAMENICKÁ, Barbora. Využití kationaktivních tenzidů pro separaci chlorovaných biocidních kyselin a jejich solí z odpadních vod [online]. Pardubice, 2018 [cit. 2022-04-21]. Dostupné z: <https://dk.upce.cz/handle/10195/70607>. Diplomová práce. Univerzita Pardubice. Vedoucí práce Doc. Tomáš Weidlich, Ph.D.

[53] SANTHY, K a P. SELVAPATHY. Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon. Bioresour Technology [online]. 11(97), 1329-1336 [cit. 2022-05-05]. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2005.05.016

[54] GEMBALOVÁ, Lucie, Karel KLOUDA, Petra ROUPCOVÁ, Jiří RUSÍN, Adrian PRYSZCZ a Markéta WEISHEITLOVÁ. Biochar - ekologický produkt a jeho uplatnění v ochraně životního prostředí. Biouhel [online]. 2016 [cit. 2022-04-21]. Dostupné z: [https://dyes.synthesia.eu/cze/organicka-barviva/textilni-barviva/\(offset\)/25/\(typ\)/36948](https://dyes.synthesia.eu/cze/organicka-barviva/textilni-barviva/(offset)/25/(typ)/36948)

[55] DISSANAYAKE, Pavani Dulanja a kol. Biochar-based adsorbents for carbon dioxide capture: A critical review. Sciencedirect [online]. 2020, March 2020, (119), 1-14 [cit. 2022-04-21]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109582>

[56] Komplexní řešení pro zpracování kalů. Vodní hospodářství [online]. Praha, 2017, 67(5), 1-64 [cit. 2022-04-21]. Dostupné z: https://vodnihospodarstvi.cz/wp-content/uploads/2019/02/vh_05-2017.pdf

[57] B. Kamenická, P. Matějček, T. Weidlich, and M. Pohořelý, "Application of Biochar for Treating the Water Contaminated with Polar Halogenated Organic Pollutants", in Applications of Biochar for Environmental Safety. London, United Kingdom: IntechOpen, 2020 [Online]. Dostupné z: <https://www.intechopen.com/chapters/72500> doi: 10.5772/intechopen.92760

[58] Vijayaraghavan, K. & Ashokkumar, T. (2019). Characterization and evaluation of reactive dye adsorption onto Biochar Derived from Turbinaria conoides Biomass. Environmental Progress and Sustainable Energy. 38(4). Available from: 10.1002/ep.13143

[59] ANGIN, Dilek, T. Ennil KÖSE a Uğur SELENGİL. Production and characterization of activated carbon prepared from safflower seed cake biochar and its ability to absorb reactive dyestuff. Applied Surface Science [online]. September 2013, 280, 705-710 [cit. 2022-04-21]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.05.046>

[60] DUCHÁČEK, Vratislav. Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-7080-617-6.

[61] COSTA, Andrea F. S., Fabíola C. G. ALMEIDA, Glória M. VINHAS a Leonie A. SARUBBO. Production of Bacterial Cellulose by Gluconacetobacter hansenii Using Corn Steep Liquor As Nutrient Sources. Frontiers in Microbiology [online]. 17 October 2017 [cit. 2022-04-21]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.02027>

[62] MORAVEC, Milan. Použití vybraných nejlepších dostupných technik při ochraně životního prostředí v průmyslu papíru a celulózy - čištění odpadních vod [online]. Ostrava, 2011 [cit. 2022-04-20]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10084/89622>. Disertační práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.

[63] JIANG, Feng; DINH, Darren M.; HSIEH, You-Lo. Adsorption and desorption of cationic malachite green dye on cellulose nanofibril aerogels. *Carbohydrate polymers*, 2017, 173: 286-294.

[64] ROSA, Alexandr. REKONSTRUKCE ČOV – PRŮMYSLOVÝ AREÁL BŘEZHRAD [online]. In: . CENIA, 2006, prosinec 2006, s. 1-119 [cit. 2022-05-05]. Dostupné z: https://portal.cenia.cz/eiasea/download/RUIBX09WNjAzNl9kb2t1bWVudGFjZURPQ18xLnBkZg/OV6036_dokumentace.pdf

[65] Charakteristika / Bentonity: Severočeské bentonity. Keramost a.s. [online]. [cit. 2022-04-21]. Dostupné z: <http://www.keramost.cz/dokumenty/bl-bentonit-ba-03-cz.pdf>

[66] Bentonity na čištění odpadních vod. Keramost a.s. [online]. [cit. 2022-04-21]. Dostupné z: <http://www.keramost.cz/dokumenty/bl-bentonit-ba-03-cz.pdf>

[67] Bezpečnostní list: Bentonit mletý BA-03. Keramost a.s. [online]. 1. 12. 2018 [cit. 2022-04-21]. Dostupné z: <http://www.keramost.cz/dokumenty/bl-bentonit-ba-03-cz.pdf>

[68] ANIRUDHAN, T.S. a M. RAMACHANDRAN. Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm. *Process Safety and Environmental Protection* [online]. India, 2015, 14 March 2015, (95), 215-225 [cit. 2022-05-04]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.03.003>

[69] Filtrační papíry. PAPCEL [online]. [cit. 2022-05-07]. Dostupné z: <https://www.papcel.cz/produkty/papir/filtracni-papiry/>

[70] THOMPSON, Kyle A., Kyle K. SHIMABUKU, Joshua P. KEARNS, Detlef R. U. KNAPPE, R. Scott SUMMERS a Sherri M. COOK. Environmental Comparison of Biochar and Activated Carbon for Tertiary Wastewater Treatment. *Environ. Sci. Technol.* [online]. September 22, 2016, 50(20) [cit. 2022-05-08]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03239>

Příloha

Příloha A – Navážka bentonitu – ultra hnědého materiálu pro provedení adsorpce v experimentu



Příloha B – Navážka celulózových odpařků pro provedení adsorpce v experimentu



Příloha C – Navážka pilin pro provedení adsorpce v experimentu



Příloha D – Sorbent biochar v násadě 20 g/l po 7. opakování cyklu sorpce/desorpce

