

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE
FAKULTA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2021

Gabriela Müllerová

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE
FAKULTA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

KATEDRA GEOENVIRONMENTÁLNÍCH VĚD



**VYUŽITÍ BIOCHARU K ODSTRAŇOVÁNÍ
VYBRANÝCH KONTAMINANTŮ Z ŠEDÝCH
VOD**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Vedoucí práce: doc. Mgr. Lukáš Trakal, pH.D.

Diplomant: Bc. Gabriela Müllerová

2021

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Bc. Gabriela Müllerová

Krajinné inženýrství
Voda v krajině

Název práce

Využití biocharu k odstraňování vybraných kontaminantů z šedých vod

Název anglicky

Biochar utilization for removing selected contaminants of grey waters

Cíle práce

Cílem práce je určení adsorpčních vlastností vybraných kontaminantů na různé typy biocharu. Porovnání sorpčních vlastností jednotlivých druhů biocharu na základě jejich vstupní suroviny a pyrolýzní teploty, a určení vlivů tenzidů a teploty na adsorpční schopnost biocharu.

Metodika

Posouzení adsorpčních schopností různých typů biocharu pomocí vsádkového a kolonového laboratorního testu. Na základě získaných dat bude určena kinetika a izotermy pro sorpční procesy. Konkrétně budou sledovány bor, fosforečnany, dusičnany a amoniakální ionty a tenzid SIDS. Následně bude také sledován vliv přítomného tenzidu na sorpci methylparabenu, diklofenaku a benzotriazolu včetně vlivu teploty na výslednou sorpci.

Doporučený rozsah práce

50 – 60

Klíčová slova

biochar, šedé vody, organické mikropolutanty, anorganické kontaminanty, adsorpce

Doporučené zdroje informací

- Boyjoo Y., Pareek V. K., Ang M., 2013: A review of greywater characteristics and treatment processes. Water Science and Technology 67 (7): 1403–1424
- Lehmann J., Joseph S., 2009: Biochar for Environmental Management. Science and Technology. London Earthscan, London, 449 s.
- Pohořelý M., Sedmíhradská A., Trakal L., Jevíč P., 2019: Biochar – výroba, vlastnosti, certifikace, použití. Waste forum 3: 197 – 210

Předběžný termín obhajoby

2020/21 LS – FŽP

Vedoucí práce

doc. Mgr. Lukáš Trakal, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra geoenvironmentálních věd

Konzultant

Adam Jan Sochackí Ph.D.

Elektronicky schváleno dne 1. 3. 2021

prof. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 2. 3. 2021

prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.

Děkan

V Praze dne 07. 03. 2021

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci na téma „Využití biocharu k odstraňování vybraných kontaminantů z šedých vod“ vypracovala samostatně pod vedením doc. Mgr. Lukáše Trakala, Ph.D. a že jsem uvedla všechny literární prameny a publikace, ze kterých jsem čerpala.

Prohlašuji, že tištěná verze se shoduje s verzí odevzdanou přes Univerzitní informační systém.

V Praze, dne 15. 04. 2019

.....

Poděkování

Ráda bych poděkovala svému vedoucímu diplomové práce doc. Mgr. Lukášovi Trakalovi, Ph.D. za odborné vedení, za pomoc a rady při zpracování této práce. Děkuji také Dr. Eng. Adamovi Sochackimu za spolupráci při získávání údajů pro praktickou část práce.

Abstrakt

Tato diplomová práce se zaměřuje na sorpci anorganických a organických kontaminantů běžně se vyskytujících v šedých vodách na biouhel ze smrku a typhy (pyrolyzované při 350°C a 600°C). Pro experimenty byly vybrány kontaminanty bor, fosforečnany, dusičnany, amonné ionty, methylparaben, diklofenak, benzotriazol a tenzid dekan-1-sulfonan sodný. První teoretická část práce zahrnuje základní informace o šedých vodách, jejich složení, fyzikálně-chemické a biologické vlastnosti a způsoby čištění šedých vod. Dále je zde vysvětlen pojem biochar, popsány jsou technické způsoby výroby a jeho vlastnosti. Poslední kapitola teoretické části je věnována adsorpci, adsorpčním izotermám a využití biocharu jako adsorbentu k odstraňování kontaminantů z šedých vod.

V druhé experimentální části byly pomocí kolonových a vsádkových testů pro každý biouhel a vybraný kontaminant zjišťovány ekvilibrační časy a prováděny adsorpční izotermické modely s cílem provést srovnání sorpční kapacity biouhlu. Dále byl těmito testy pozorován vliv pH na adsorpci amonných iontů a dusičnanů a vliv tenzidu dekan-1-sulfonanu sodného a teploty na adsorpční schopnost biocharu u kontaminantů benzotriazol, diklofenak a methylparaben. Výsledky ukázaly, že lepšími adsorbenty jsou biochary pyrolyzované při vyšších teplotách, avšak anorganické kontaminanty se lépe adsorbují na biochar z typhy a organické na biochar ze smrku.

Klíčová slova: biochar, šedé vody, organické mikropolutanty, anorganické kontaminanty, adsorpce

Abstract

This diploma thesis focuses on the sorption of inorganic and organic contaminants commonly found in gray waters on biochar from spruce and typha (pyrolyzed at 350°C and 600°C). For the experiments were selected contaminants boron, phosphates, nitrates, ammonium ions, methylparaben, diclofenac, benzotriazole and surfactant decane-1-sulfonic acid sodium salt. The first theoretical part of the work includes basic information about gray waters, their composition, physico-chemical and biological properties and methods of gray water treatment. Furthermore, isexplained the term biochar, the technical methods of production and its properties are described. The last chapter of the theoretical part is devoted to adsorption, adsorption isotherms and the use of biochar as an adsorbent to remove contaminants from gray waters.

In the second experimental part, we used column and batch tests for each biochar and selected contaminants ensured equilibration times and performed adsorption isothermal models in order to compare the sorption capacity of biochar. Further, the observed effect of pH on the adsorption of ammonium ions and nitrates and the effect of surfactant decane-1-sulfonic acid sodium salt and temperature on the adsorption capacity of biochar in the contaminants benzotriazole, diclofenac and methylparaben were tested. The results showed that the better adsorbents are biochars pyrolyzed at higher temperatures, but the inorganic substances were better adsorbed on the type biochar and the organic on the spruce biochar.

Key words: biochar, gray water, organic micropollutants, inorganic contaminants, adsorption

Obsah

1. Úvod.....	1
2. Cíle práce	2
3. Metodika práce.....	2
4. Literární přehled.....	3
4.1 Šedé vody	3
4.1.1 Charakteristika šedých vod	3
4.1.2 Fyzikálně-chemické a biologické vlastnosti	3
4.1.3 Požadavky na kvalitu	6
4.1.4 Čištění šedých vod	7
4.1.5 Kontaminanty šedých vod.....	9
4.2 Biochar	11
4.2.1 Základní informace o biocharu	11
4.2.2 Historie.....	12
4.2.3 Technický postup výroby.....	12
4.2.3.1 Systémy pro výrobu biouhlu.....	13
4.2.3.2 Kritéria pro pyrolýzní reaktory	14
4.2.3.3 Termochemické technologie pro transformaci biomasy.....	16
4.2.4 Základní vlastnosti biocharu	18
4.2.5 Fyzikálně-chemické vlastnosti biocharu	19
4.2.5.1 Struktura.....	20
4.2.5.2 Distribuce velikosti pórů a konektivita.....	20
4.2.5.3 Hustota a mechanická pevnost.....	21
4.2.5.4 Fyzikálně-chemické parametry (pH, CEC, EC)	22
4.2.5.5 Chemické složení.....	24
4.2.5.6 Povrchová aktivita	25
4.3 Adsorpce látek znečišťujících šedé vody na biochar	26
4.3.1 Základní informace o adsorpci.....	26
4.3.2 Parametry ovlivňující adsorpci	28
4.3.2.1 Teplota	28
4.3.2.2 pH a iontová síla roztoku	29
4.3.3 Adsorpční izotermy.....	30

4.3.4	Využití biocharu jako adsorbentu k odstraňování kontaminantů z šedých vod	32
5.	Metodika experimentu	35
5.1	Charakteristika materiálu	35
5.2	Analýza vzorků.....	36
5.2.1	Analýza anorganických kontaminantů.....	36
5.2.2	Analýza organických kontaminantů.....	36
5.3	Stanovení doby ekvilibrace	37
5.3.1	Anorganické kontaminanty	37
5.3.2	Organické kontaminanty	37
5.4	Stanovení adsorpčních izoterm.....	37
5.4.1	Anorganické kontaminanty	37
5.4.2	Organické kontaminanty	38
5.5	Vliv pH na sorpci NH_4^+ a NO_3^-	38
5.6	Dynamický test.....	39
5.7	Vliv tenzidu S1DS na sorpci BTR, DCF, MPB	39
5.8	Vliv teploty na sorpci BTR, DCF, MPB	40
6.	Výsledky	41
6.1	Stanovení doby ekvilibrace	41
6.2	Adsorpční kapacita biouhlu.....	42
6.3	Stanovení adsorpčních izoterm.....	45
6.4	Vliv pH na sorpci NH_4^+ a NO_3^-	46
6.5	Dynamický test.....	47
6.6	Vliv S1DS na sorpci BTR, DCF, MPB	47
6.7	Vliv teploty na sorpci BTR, DCF, MPB	49
7.	Diskuze.....	52
8.	Závěr	57
9.	Přehled literatury a použitých zdrojů	58
10.	Seznam obrázků a tabulek.....	75

Seznam použitých zkratek a symbolů

AO	Barvivo Acid Orange II
b	konstanta Langmuirovy adsorpční izotermu
BCHSH	Biochar ze smrkové biomasy pyrolyzovaný při 600°C
BCHSL	Biochar ze smrkové biomasy pyrolyzovaný při 350°C
BCHTH	Biochar z typhy pyrolyzovaný při 600°C
BCHTL	Biochar z typhy pyrolyzovaný při 350°C
BSK	Biochemická spotřeba kyslíku
BTR	Benzotriazol
C	Koncentrace
C ^d	Obsah uhlíku
C _{eq}	Rovnovážná koncentrace látky v roztoku
CEC	Kationtová výměnná kapacita
DCF	Diklofenak
DR	Barvivo Direct Red 4BS
EC	Elektrická vodivost
EPs	Emerging pollutants
FC	Fekální koliformní bakterie
FC ^d	Obsah fixního uhlíku
h ^d	Hořlavina
H ^d	Obsah vodíku
HPLC	Vysoce účinná kapalinová chromatografie
CHSK	Chemická spotřeba kyslíku
K _f	Parametr adsorpční kapacity
K _p	Rozdělovací koeficient (C/C ₀)
LOD	Mez detekce
LOQ	Limit kvantifikace
m	Hmotnost
MB	Barvivo Methylenová modř
MBAS	Povrchově aktivní látky
MPB	Methylparaben
n	Konstanta Freundlichovy adsorpční izotermu
N ^d	Obsah dusíku
N _{celk}	Celkový dusík
O ^d	Obsah kyslíku
O&G	Oleje a tuky
P _{celk}	Celkový fosfor
q _e	Množství adsorbované látky na jednotku hmotnosti adsorbentu
R	Odpor
RB	Barvivo Reactive Blue 19
RT	Retenční čas
S _{BET}	Specifický povrch
S _{mesa}	Specifický povrch mesopórů
SIDS	Dekan – 1 – sulfonan sodný
T	Teplota
TC	Celkový obsah koliformních bakterií
TDS	Celkový obsah rozpuštěných pevných látek
TOC	Celkový organický uhlík

TS	Celkový obsah pevných látek
TSS	Celkový obsah nerozpuštěných pevných látek
V^d	Prchavá hořlavina
V_{micro}	Specifický objem mikropórů
V_{tot}	Specifický celkový objem pórů
X_m	Parametr adsorpční kapacity
XPS	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie
XRD	Rentgenová difrakční analýza
ΔG^0	Změna Gibbsovy volné energie
ΔG_{ads}	Volná adsorpční energie
ΔG_{el}	Elektrostatická interakce
$\Delta G_{\text{non-el}}$	Neelektrostatická interakce
ΔH^0	Změna entalpie
ΔS^0	Změna entropie

1. Úvod

Během minulého století došlo k rychlé urbanizaci, díky které dnes více než polovina světové populace žije v městských oblastech. Urbanizace má významné dopady na životní prostředí a zejména na hydrologický cyklus charakterizovaný snížením vegetačního pokrytí, zvýšením místní atmosférické teploty působením efektu tepelného ostrova, snížením doplňování podzemní vody tvorbou zvýšených nepropustných povrchů a zvýšením znečištění vody prostřednictvím povrchových odtoků. Na místní vodní zdroje panuje zvýšený tlak, aby splnily rostoucí poptávku populace (Gong a kol., 2012). Používání vysoce kvalitní pitné vody v městských oblastech k různým nepitným účelům, včetně zavlažování, splachování toalet, mytí vozidel a hašení požárů, klade další a zbytečné požadavky na místní vodní zdroje. Pro takové použití s nižšími nároky na kvalitu vody je šedá voda, která obvykle představuje přibližně dvě třetiny toku odpadních vod z domácností, slibným a udržitelným zdrojem vody (Masi a kol., 2016). Použití neupravených šedých vod však sebou nese mnoho rizik, proto je doporučováno šedou vodu před opětovným použitím alespoň minimálně ošetřit. Jednou z mnoha možností čištění šedých vod je adsorpce (Gross a kol., 2007a).

I přes dostupnost různých komerčních adsorbentů je jejich široké použití často omezeno kvůli vysokým pořizovacím nákladům, nedostatku univerzálnosti a omezené přístupnosti. Vědci se proto pokoušejí vyvinout alternativní levné, ale účinné adsorbenty využívající zemědělský a průmyslový odpad. Biochar, heterogenní uhlíkatý materiál, získaný termochemickým rozkladem biomasy, hraje velkou roli při řešení aktuálních požadavků adsorbentů pro různé aplikace. Ačkoli dostupnost a aplikace biocharu dosáhla svého vrcholu v této vědecké éře, jeho kořeny sahají do raných fází lidské historie (Thines a kol., 2017). Dnes se však biochar získává pomocí různých termochemických technologií, jako je pomalá a rychlá pyrolýza, torefikace, hydrotermální karbonizace, rychlá karbonizace a zplyňování. Biochar přitahoval pozornost po celém světě jako užitečný, levný a ekologický adsorbent pro sanaci různých znečišťujících látek díky své velké povrchové ploše, vysoké adsorpční kapacitě, mikroporozitě a iontoměničové kapacitě (Tareq a kol., 2019)

2. Cíle práce

Cílem první části této diplomové práce je zpracování literární rešerše, která shrnuje informace potřebné k bližšímu poznání adsorpce kontaminantů z šedých vod na biochar. V práci jsou charakterizovány šedé vody, jejich vlastnosti, složení, požadavky na kvalitu a metody čištění. Dále je zde představen biochar a jeho historický vývoj, podrobně budou probrány jeho vlastnosti a technologie, kterými se biochar získává. Dále je zde analyzován pojem adsorpce, její dělení a popsány parametry, které adsorpci ovlivňují. V neposlední řadě zde jsou představeny metody stanovení adsorpční kapacity potřebné pro zpracování experimentální části.

Druhá část práce se zaměřuje na samotné využití biocharu k odstraňování vybraných kontaminantů z šedých vod. Cílem experimentu bylo určit a porovnat adsorpční schopnosti čtyř vybraných biocharů, a to tak, že byly sledovány procesy adsorpce vybraných kontaminantů (bor, dusičnany, fosforečnany, amonné ionty a tenzid S1DS) na jednotlivé biochary. Dalším cílem bylo stanovit vliv pH na adsorpci amonných iontů a dusičnanů a vliv tenzidu S1DS a teploty na adsorpční schopnost biocharu u kontaminantů benzotriazol, diklofenak a methylparaben. Výsledky této práce by měly ukázat na nejvhodnější biochar pro čištění šedých vod, tak, aby tyto vody mohly být znovu použity např. pro závlahu.

3. Metodika práce

Tato diplomová práce je rozdělena na dvě hlavní sekce, a to literární a experimentální. Literární přehled byl vypracován na základě posuzování mnoha odborných textů a jejich následného zpracování v návaznosti na řešenou problematiku. V první kapitole této sekce je definován pojem šedé vody, je zde popsána charakteristika a vlastnosti šedých vod, požadavky na kvalitu a čištění šedých vod. Druhá kapitola se zabývá biocharem, jeho vlastnostmi a technickými postupy výroby. Třetí kapitola vysvětluje pojem adsorpce a je zde kladen důraz na parametry ovlivňující adsorpci.

Experimentální část je rozdělena na 4 části. V první části jsou představeny sledované biochary a jednotlivé kontaminanty. Ve druhé části je detailně popsána metodika experimentu, která vysvětluje postup práce při jednotlivých adsorpčních pokusech, a to při stanovení doby ekvilibrace, stanovení adsorpčních izoterm a vlivů pH, tenzidů a teploty na sorpci. Další části práce jsou věnovány výsledkům práce a diskuzi. Poslední kapitola závěrem shrnuje poznatky a výsledky práce.

4. Literární přehled

4.1 Šedé vody

4.1.1 Charakteristika šedých vod

Šedá voda je definována jako odpadní voda z koupelen, sprch, praček, myček na nádobí a kuchyňských dřezů, s výjimkou odpadních vod z toalet (Jefferson a kol., 2004; Birks a Hills, 2007). Dle ČSN EN 12 056 je šedá voda splašková odpadní voda neobsahující fekálie a moč. Šedé vody se mnohdy z důvodu různého množství znečištění dělí na světlé a tmavé šedé vody. Mezi světlé šedé vody řadíme odpadní vody z koupelen, sprch a van, zatímco odpadní vody z kuchyňských praček, dřezů nebo myček na nádobí řadíme do tmavých šedých vod. Složení šedých vod se velmi liší v závislosti na chování uživatele, vybavení domácnosti, používaných čisticích prostředcích, kvalitě pitné vody a obsazenosti domácnosti (pohlaví, věk, země, aj.) (Friedler a Hadari, 2006; Birks a Hills, 2007; Chaillou a kol., 2011). Šedé vody obsahují kovy, patogeny, organické (mikro)polutanty, farmaceutika, prostředky osobní hygieny, kosmetické přípravky, repelenty, vonné látky, tenzidy či konzervanty (Turner a kol., 2019).

Šedé vody produkované domácnostmi tvoří 50 - 70% z celkové spotřeby vody (Lazarova a kol., 2003; Fountoulakis a kol., 2016). Světlé šedé vody bývají jen mírně znečištěné a vzhledem ke snížené kvalitě a objemu povrchových a podzemních vod způsobené suchem a měnicími se klimatickými podmínkami je úprava a opakované využití takových vod ekologickým řešením. Po základních čisticích procesech jako je odmaštění, sedimentace, filtrace a dezinfekce, lze použít šedé vody např. na splachování toalet, závlahy zelených ploch či zahrad (Raclavský a kol., 2012).

4.1.2 Fyzikálně-chemické a biologické vlastnosti

Před opětovným použitím je nutné šedé vody charakterizovat z hlediska jejich fyzikálních parametrů i obsahu chemických sloučenin a mikroorganismů (Eriksson a kol., 2002). Fyzikální parametry zahrnují teplotu, barvu, zákal, celkový obsah nerozpuštěných pevných látek (TSS) z potravinových částic, vlasů a vláken např. z oděvů a elektrickou vodivost. Chemické parametry zahrnují pH, rozpuštěnou organickou hmotu (BSK, CHSK a celkový organický uhlík (TOC)), živiny (celkový dusík (N_{celk}) a celkový fosfor (P_{celk})) a obsah těžkých kovů (Eriksson a kol., 2002) a jiné. Průměrné hodnoty vlastností jsou přehledně znázorněné v Tab. 1.

Parametr	Jednotky	Umyvadlo	Koupelna	Sprcha	Pračka	Dřez	Myčka
		Světlé šedé vody			Tmavé šedé vody		
pH		7,0 – 7,3	7,1 – 7,6	7,3 – 7,5	8,3 – 9,3	6,5 – 7,7	8,2 – 8,3
Zákal	NTU	164	59,8	84,8 - 375	328 - 444	133 - 211	-
EC	mS/m	-	43,7	1,4 – 89	2,9 - 703	1,4 - 97	90,61
TS	mg/l	835	777	520 - 1090	2021 - 2700	679 - 1272	2819
TSS	mg/l	153 – 259	58 – 78	89 - 353	188 - 315	134 - 625	525
TDS	mg/l	-	-	279 - 565	2140 - 2444	312 - 903	-
BSK₅	mg/l	155 -205	129 – 367	40,2 - 424	44,3 - 462	40,8 - 890	470 – 4450
CHSK	mg/l	386 – 587	230 – 367	77 - 645	58 - 1339	58 - 1340	1296
Zásaditost	mg/l	-	-	203	333,6	205,4	-
Chloridy	mg/l	237	166	147 - 284	205 - 450	158 - 223	716
MBAS	mg/l	3,3	15	14,9 - 61	42 – 118,3	41,9 - 59	11,1
O&G	mg/l	135	77	164	181	232	328
N_{celk}	mg/l	10,4	6,6	8,7 – 10,9	14,28	6,44	-
P_{celk}	mg/l	-	-	1,12	51,58	0,69	-
TC	MPN	9,43e3	6,4e3 – 5e6	2e2 – 6,8e3	2e2 – 4,2e6	2e2 – 5,3e6	4,3e6
FC	MPN	3,50e4	1,5e5 - 4e6	64 – 4e6	13 – 4e6	200,5 – 1,2e6	6e4 – 3,2e5
E. coli	MPN	10	82,7	2e2–1,5e3	-	2e2	-
Bor (B)	mg/l	0,44	0,41	0,35	0,4	0,02	3,8
Vápník (Ca)	mg/l	-	-	15,7–59,9	18,7 - 24	19,7–23,6	-
Hořčík (Mg)	mg/l	-	-	23 – 56,1	15,1–60,8	16,6 - 21	-
Sodík (Na)	mg/l	131	112	109,5 – 184,5	302,1 - 667	70,1 – 148,9	641
Arsen (As)	mg/l	-	-	0,03	-	0,015	-
Měď (Cu)	mg/l	-	-	0,01-0,0127	0,006-0,01	-	-
Olovo (Pb)	mg/l	-	-	0,1036	0,0829	0,0622	-
Nikl (Ni)	mg/l	-	-	0,035	0,035-0,12	0,035-0,04	-
Zinek (Zn)	mg/l	-	-	2,4	0,14	0,03-0,04	-

Tab. 1 - Vlastnosti šedých vod (Fridler, 2004; Jefferson a kol., 2004; Jamrah a kol., 2008; Jamrah a kol., 2011; Kotut a kol., 2011; Prathapar a kol., 2005, Eriksson a kol., 2002; Meinzinger a Oldenburg, 2009; Boyjoo a kol., 2013)

Elektrická vodivost a zákal je u šedých vod velice rozmanitá v závislosti na jejím původu, vyšší hodnoty mohou dosahovat vody z praček kvůli vysokému obsahu těžkých kovů a nečistot (vlasy, vlákna apod.), u vod z dřezů tyto hodnoty zvyšují částice z jídla. Je však nutné zdůraznit, že staré vodovodní potrubí a systémy mohou uvolňovanou korozi zvyšovat hodnoty elektrické vodivosti i zákalu (Boyjoo a kol., 2013).

Rozsahy pH pro tmavé šedé vody jsou obecně vyšší než u světlých šedých vod, pravděpodobně kvůli vyšším koncentracím detergentů (Boyjoo a kol., 2013). Vody z kuchyňských dřezů bývají spíše kyslejší oproti vodám z praní, které bývají obecně zásadité (Bartoník a kol., 2012).

BSK₅ a CHSK jsou pro tmavé šedé vody v rozmezí 41 – 4450 mg/l a pro světlé šedé vody 40 – 645 mg/l. Šedé vody z kuchyní obsahují velké množství biologicky

odbouratelných rozpuštěných částic z potravin, což přispívá k zvýšení hodnot BSK₅, zatímco vysoký obsah CHSK je pravděpodobně způsoben přítomností detergentů. Nutrienty N_{celk} a P_{celk} jsou také obecně vyšší u tmavých šedých vod ve srovnání se světlými šedými vodami v důsledku obsahu detergentů a pracích prášků (Boyjoo a kol., 2013).

Koncentrace prvků se budou lišit podle kvality vody a instalátérských podmínek. Je však dobře známo, že prací prostředky jsou zdrojem těžkých kovů, jako jsou Cd, Cu, Pb, Cr a Zn (Jenkins, 1998; Aonghusa a Gray, 2002).

Mikroorganismy mohou být zavedeny do šedých vod tělesným kontaktem. Někdy mohou být enterální patogenní bakterie, jako je Salmonella a Campylobacter, zavlečeny nedostatečně opatrným zacházením s potravinami v kuchyni, i když individuální riziko je vyšší při přímé manipulaci s kontaminovanými potravinami (Ottosson, 2003; WHO ©2006). Nejběžnějšími ukazateli pro hodnocení kontaminace stolicí jsou koliformní bakterie. Hodnoty celkového obsahu koliformních bakterií (TC), fekální koliformní bakterie (FC), a E. coli jsou uvedeny v Tab. 1 Šedé vody mohou obsahovat i další bakterie, např. bakterie spojené s kůží Staphylococcus aureus a Pseudomonas aeruginosa nebo spory Clostridium perfringens, které jsou přítomny ve fekálních hmotách lidí a zvířat (Ottosson, 2003).

Šedé vody obsahují také xenobiotické organické sloučeniny, které jsou přítomny ve farmaceutických a chemických přípravcích pro domácnost. Xenobiotické organické sloučeniny jsou nebezpečné v tom, že vzdorují procesům úpravy a mohou se hromadit v rostlinách nebo zvířatech a vyvolávat biologické účinky (Fatta-Kassinos a kol., 2010). Na druhou stranu mohou některá léčiva, jako jsou antibiotika, při uvolňování do životního prostředí vést k tvorbě nebo množení rezistentních kmenů bakterií (Le-Minh a kol., 2010). Vzhledem k velkému počtu těchto chemikálií není možné měřit všechny nebezpečné látky, které by mohly přispívat k chemickým rizikům spojeným s odpadními vodami (Palmquist a Hanæus, 2005). Společnost Palmquist a Hanæus (2005) objevila 46 nebezpečných organických látek v šedých vodách z výběru 81 měřených látek (nonylfenol a oktylfenol ethoxyláty, bromované zpomalovače hoření, organické sloučeniny cínu, polycyklické aromatické uhlovodíky, ftaláty, monocyklické aromatické látky a triklosan). Eriksson a kol. (2002) určil 900 potenciálních xenobiotické organické sloučeniny v šedých vodách pouze na základě složek různých typů běžné kosmetiky a detergentů používaných v Dánsku. Tyto sloučeniny obvykle nejsou problémem, když se šedá voda používá ke splachování toalety nebo k čištění podlah, ale mělo by se o nich uvažovat, pokud je voda znovu použita k zavlažování nebo k doplňování podzemní vody (Gulyas a kol., 2007).

4.1.3 Požadavky na kvalitu

V České republice prozatím nejsou přijaty žádné legislativní požadavky na kvalitu šedých vod. Aby mohla být šedá voda použita k recyklaci (splachování toalet, zálaha, praní,...), musí projít procesy úpravy, kterými získáme kvalitní hygienicky nezávadnou užitkovou vodu (tzv. bílá voda). V zahraničí se již běžně tyto vody využívají a jsou vydány normy zabývající se systémy šedých vod včetně doporučení zaměřených na kvalitu a monitoring těchto vod (Biela, 2012). V následující tabulce (Tab. 2) jsou znázorněny pokyny a normy zahraničních států pro opětovné použití šedých vod.

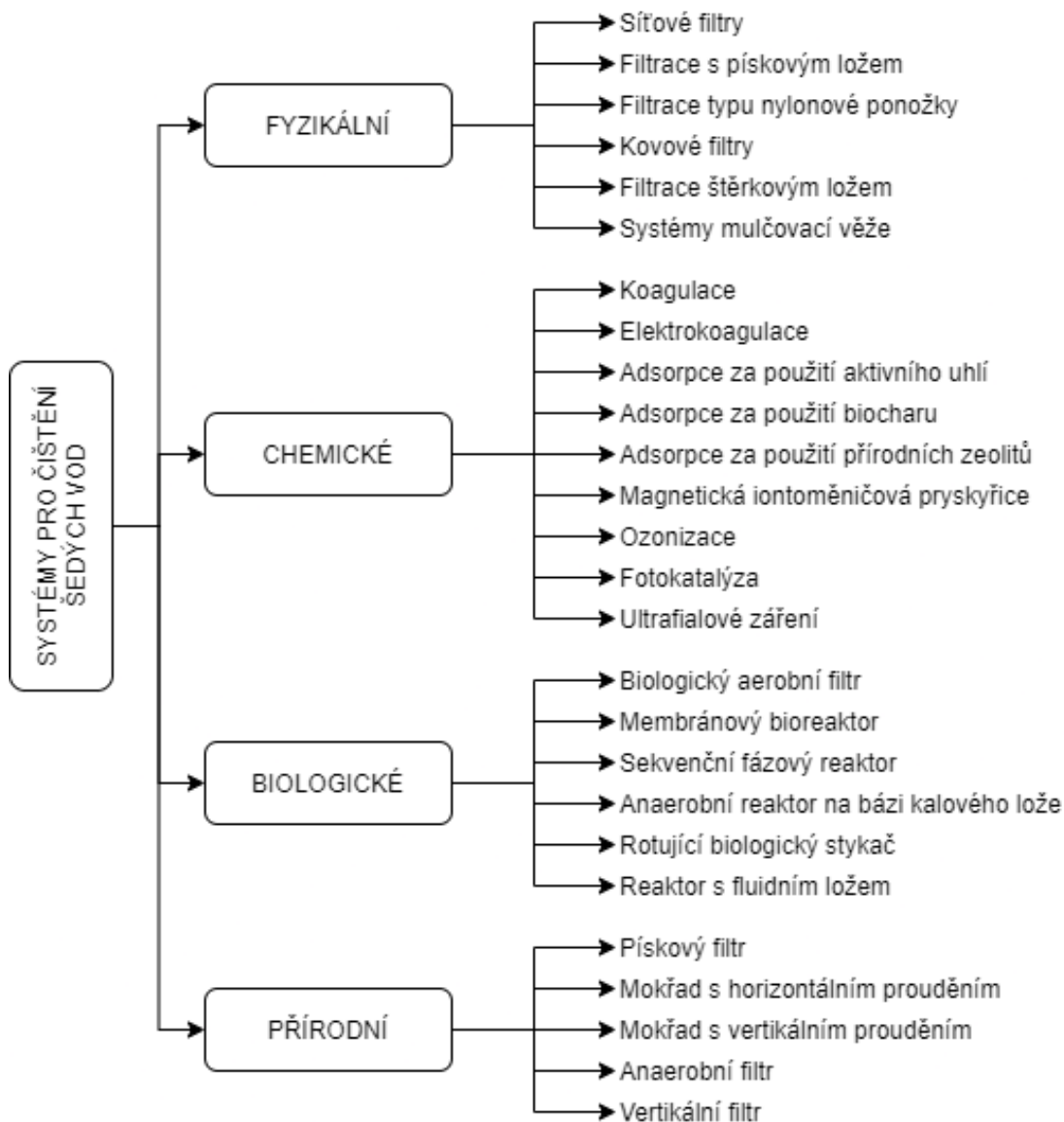
Typ opětovného použití	Požadovaná kvalita šedé vody
Opětovné použití ve městech: všechny typy zavlažování krajiny, splachování toalet, protipožární ochrana, komerční klimatizace	pH = 6–9, BSK ≤ 10 mg/l, zákal ≤ 2 NTU, FC = žádná detekovatelná FC / 100 ml, chlor (Cl ₂) = 1 mg/l reziduální
Zavlažování oblastí s omezeným přístupem - farmy, kde je přístup veřejnosti zakázán	pH = 6–9, BSK ≤ 30 mg/l, TSS ≤ 30 mg/l, FC ≤ 200 FC / 100 ml, Cl ₂ = 1 mg/l reziduální, E. coli < 100 000
Opětovné použití v zemědělství - povrchové nebo postřikové zavlažování	pH = 6–9, BSK ≤ 10 mg/l, zákal ≤ 2 NTU, FC = žádná detekovatelná FC / 100 ml, Cl ₂ = 1 mg/l reziduální, E. coli < 1,000
Stavba - zhutňování půdy, kontrola prašnosti, mycí agregát, výroba betonu	BSK ≤ 30 mg/l, TSS ≤ 30 mg/l, FC < 200 FC / 100 ml, Cl ₂ = 1 mg/l reziduální
Nepřímé opětovné použití pitné vody - doplňování podzemní vody vstřikováním do zásobníků podzemní vody	Zahrnuje, ale není omezen pouze na následující: pH = 6,5–8,5, zákal ≤ 2 NTU, TC = žádné detekovatelné celkové bakterie / 100 ml, Cl ₂ = 1 mg / l zbytkový, TOC ≤ 3 mg / l, splňují standardy pitné vody
Vypouštění do vnitrozemských povrchových vod	TS < 100 mg / L, pH 5,5 až 9,0, O&G < 10 mg / L, amonný dusík (jako N) < 50 mg / L, BSK < 30 mg / L, CHSK < 250 mg / L, As < 0,2 mg / l,
Vypouštění do půdy - zalévání	SS < 200 mg/L, pH 5.5 to 9.0, O&G < 10 mg/L, BOD < 30 mg/L, As < 0.2 mg/L,

Tab. 2 - Pokyny a normy pro opětovné použití odpadních vod (Dilip a Kunwar, 2013)

4.1.4 Čištění šedých vod

Opakované použití šedé vody bez čištění je běžné (zalévání zahrad vodami z koupelen) (Jefferson a kol., 2000). Šedé vody se v dnešní době běžně používají v zemích jako Austrálie, Sýrie a Jižní Afrika pro zalévání zahrad a trávníků, v Izraeli pro zavlažování krajiny a v Jordánu k zavlažování ovocných stromů (Ryan a kol., 2009; Ronen a kol., 2010). Přesto se čištění šedých vod před opětovným použitím doporučuje. Dlouhodobé zavlažování neošetřenými šedými vodami může vést k hromadění solí, povrchově aktivních látek, zásaditosti, oleje, mastnoty a boru, což může ovlivnit zdraví rostlin a vlastnosti půdy (například schopnost zadržovat vodu) a případně kontaminovat podzemní vodu (Gross a kol., 2007a). V případě splachování toalet neošetřenými šedými vodami může docházet k tvoření skvrn na toaletní míse, což uživatele povzbuzuje k používání většího množství čisticího prostředku na toalety (Christova-Boal a kol., 1996). V případě zavlažování je vyžadováno alespoň minimální ošetření filtrací, aby se zabránilo usazování nečistot v zavlažovacím potrubí. U filtrovaných šedých vod se dává přednost podpovrchovému zavlažování, aby se zabránilo přenosu škodlivých těkavých organických látek a patogenů (rozmnožovací prostor pro komáry) (Christova-Boal a kol., 1996).

Systémy pro čištění šedých vod můžeme dělit na fyzikální, chemické, biologické a přírodní (Obr. 1). Fyzikální systémy zahrnují filtraci a sedimentaci. Filtrace se obvykle používá jako předúprava před biologickým nebo chemickým čištěním před dezinfekcí. Samotné fyzikální systémy nejsou při odstraňování organických látek, živin a patogenů příliš účinné. Používají se hlavně v případech, kdy požadovaná kvalita vody není vysoká, nebo alternativně jako krok předúpravy (Boyjoo a kol., 2013). Biologickým systémům obvykle předchází fáze hrubé filtrace, po které následuje sedimentace / filtrace k odstranění biologických pevných látek nebo kalu. Tyto systémy mohou účinně snižovat obsah organických látek a živin v šedých vodách, ale k odstranění patogenů je nutná dezinfekce (Boyjoo a kol., 2013). Chemické systémy se používají jako závěrečný krok po biologickém ošetření (Li a kol., 2009). Přírodní systémy jsou rozšířené systémy, které využívají přírodní média pro filtraci a biologickou degradaci (např. půda a rostliny). Vzhledem ke své nízké ceně jsou velmi často využívány, zejména v zemích s nízkými a středními příjmy. Tyto systémy procházejí kombinovanými fyzikálními procesy, jako je filtrace přes filtrační médium (písek, štěrky, kameny), s biologickými procesy, jako je aerobní nebo anaerobní rozklad prostřednictvím mikroorganismů nalezených v systému (biofilm, kořeny rostlin, slimáci, žížaly). Předpokládá se také, že probíhají procesy chemického srážení a adsorpce. V závislosti na cíli opětovného použití je jako poslední krok nutná dezinfekce (Kivaisi, 2001).



Obr. 1 - Systémy pro čištění šedých vod (Atasoy a kol., 2007; Gross a kol., 2007a; Pidou a kol., 2008; Zhu a kol., 2008; Ciabattia a kol., 2009; Tandlich a kol., 2009; Al Hamaiedeh a Bino, 2010; Huelgas a Funamizu, 2010; Kraume a kol., 2010; Masi a kol., 2010; Paris a Schlapp, 2010)

4.1.5 Kontaminanty šedých vod

V této kapitole budou představeny kontaminanty, které byly zkoumány v praktické části práce. Pro experiment byly vybrány čtyři anorganické kontaminanty: bor, dusičnany, fosforečnany a amonné ionty, a čtyři organické kontaminanty: methylparaben, diklofenak, benzotriazol a dekan-1-sulfonan sodný.

Bor (B) je jedním z více koncentrovaných látek v šedých vodách. Hlavním zdrojem borů jsou mýdla a detergenty. Bor je nezbytnou mikroživiinou pro rostliny, ale nadměrné množství je toxické. Doporučená koncentrace pro závlahu se pohybuje mezi 0,3 – 1,0 mg. l⁻¹ (Gross a kol., 2007b). Do vody se bor dostává rozpuštěním solí kyseliny borité a peroxoboritanů. Forma výskytu boru ve vodě je závislá na pH. Ve vodách s neutrálním pH převládá nedisociovaná kyselina boritá, zatímco ve vodách s pH vyšším než 9,5 se stávají převládající formou boritany, tedy soli a estery kyseliny borité (Pitter, 2009).

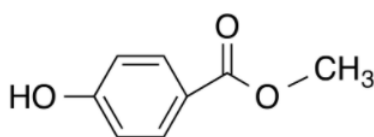
Dusičnany (NO₃⁻) jsou soli kyseliny dusičné, jsou vesměs dobře rozpustné. Některé se používají jako dusíkatá hnojiva. Dusík je jedním z nejdůležitějších prvků pro všechny formy života, je nezbytný pro produkci plodin, ale přebytek dusíku může způsobit znečištění podzemních vod (Wick a kol., 2012). Mobilní forma dusíku se běžně vyskytuje v podzemních a povrchových vodách, ale při zvýšení koncentrací dusíku jsou zdroje spojeny převážně s antropogenními faktory (Dubrovsky a kol., 2010). Šedá voda obsahuje méně dusíku než směsné odpadní vody. Uvádí se, že šedé vody se podílejí na odtoku dusíku asi 10 % v závislosti na používání bezfosfátových pracích a mycích prostředků. Samotný dusičnan je nízkotoxická sloučenina, ale pokud se redukuje na dusitany, stává se toxickým pro lidské zdraví (Lord a Anthony, 2002).

Fosforečnany (PO₄³⁻) jsou soli kyseliny fosforečné. Fosforečnanové ionty se lehko váží na železo, hliník a vápník, se kterými vytváří jednoduché soli nebo komplexy, jejichž rozpustnost se mění v závislosti na pH a nasycení vody kyslíkem. Využití fosforečnanů je velmi rozsáhlé, jsou součástí např. detergentů a pracích prášků, v potravinářském průmyslu se používají jako stabilizátor pH do džusů a polévek, jako prostředek zabraňující koagulaci při zahušťování a sušení mléka, nebo jako minerální přísada do potravin. Dále se fosforečnany využívají ve farmaceutickém průmyslu jako plnivo do tabletovaných léků, plnivo do zubních past nebo v textilním průmyslu pro nehořlavou úpravu (Pitter, 2009). Obsah fosforečnanů není ze zdravotního hlediska při běžných koncentracích nijak ohrožující, problematická však může být eutrofizace vod, na kterou má obsah fosforu ve vodě zásadní vliv (Horáková a kol., 2007).

Amonné ionty (NH₄⁺) vznikají protonací amonaku, jsou součástí mnoha solí jako chlorid amonný, uhličitan amonný, dusičnan amonný apod. Většina jednodušších amonných solí je velmi dobře rozpustná ve vodě. Do přírody se tedy dostávají přirozeně s močí a při rozkladu mrtvé tkáně. Dalším významným zdrojem je potravinářský průmysl a používání hnojiv v zemědělství. Samotné amonné ionty

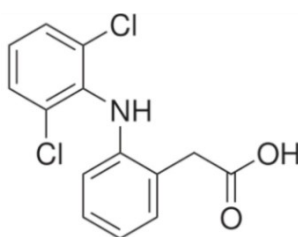
nejdou pro člověka většinou přímo toxické. Signalizují však další závažnější problémy: prosakování odpadní vody, bakteriální kontaminaci a jiné znečištění zdroje vody. Pro ryby a vodní organismy jsou amonné ionty silně toxické (Pitter, 2009; Horáková a kol., 2007).

Methylparaben (MPB) je methylester kyseliny p-hydroxybenzoové. Jeho sumární vzorec je $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO})$ (strukturní vzorec viz. Obr. 2) a molární hmotnost je $152,15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (IndiaMART ©2021). Je to stabilní, netěkavá sloučenina, používaná jako antimikrobiální konzervační látka v potravinách, léčivech a kosmetice již více než 50 let. MPB se snadno a úplně vstřebává kůží a z gastrointestinálního traktu. Methylparaben není karcinogenní ani mutagenní. Není teratogenní ani embryotoxický a je negativní v uterotrofním testu (Soni a kol., 2002).



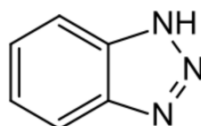
Obr. 2- strukturní vzorec methylparabenu (IndiaMART ©2021)

Diklofenak (DCF) je sodná sůl 2-[2-(2,6- dichlorofenylamino)fenyl] kyseliny octové. Jeho sumární vzorec je $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{NNaO}_2$ (strukturní vzorec viz Obr. 3) a molární hmotnost je $318,13 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (ChemNet ©2021). Diklofenak je významné antipyretikum, antiflogistikum a analgetikum. Konkrétně je tato látka obsažena v léčích jako je Diclofen, Diclofenac, Dolmina, Monoflam, Olfen, Veral, Voltaren apod. Odhaduje se, že celosvětově se ročně spotřebuje přibližně 1443 ± 58 tun DCF (Acuña a kol., 2015). Bylo zjištěno, že i při malých koncentracích ($250 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$) DCF může vyvolat poškození tkáně a cytologické změny u vodních živočichů (Ericson a kol., 2010).



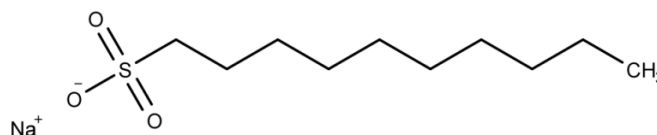
Obr. 3- strukturní vzorec diklofenaku (ChemNet ©2021)

Benzotriazol (BTR) je nejjednodušší člen třídy benzotriazolů, která se skládá z benzenového jádra kondenzovaného s 1H-1,2,3-triazolovým kruhem. Jeho sumární vzorec je $C_6H_5N_3$ (strukturní vzorec viz. Obr. 4) a molární hmotnost je $119,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Může existovat ve 2 tautomerních formách, je velmi stabilní vůči kyselinám a zásadám a vůči oxidaci a redukci. Jeho základní vlastnosti jsou velmi slabé, ale tvoří stabilní kovové soli. Je používán jako antikoroziční látka při zpracování kovů, odstraňovač zakalení, inhibitor koroze v chladicích zařízeních, ochranný nátěr ve stavebnictví, a v některých formách se vyskytuje v tabletách do myček. Hraje roli jako kontaminant životního prostředí a xenobiotikum (PubChem ©2021).



Obr. 4 – strukturní vzorec benzotriazolu (PubChem ©2021)

Dekan-1-sulfonan sodný (S1DS) je tzv. aniontový tenzid, tedy povrchově aktivní látka. Aniontové tenzidy patří v současné době k nejvíce používaným tenzidům, představují 70 až 75 % celkové spotřeby (Myers, 2006). Chemický vzorec S1DS je $C_{10}H_{21}NaO_3S$ (strukturní vzorec viz. Obr. 5) a jeho molekulová hmotnost je $244,33 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (ChemicalBook ©2017). Ve vodě je S1DS vodě poměrně dobře rozpustný a vykazuje dobré smáčecí a čistící schopnosti (Myers, 2006).



Obr. 5- strukturní vzorec dekan – 1 – sulfonanu sodného (ChemicalBook ©2017)

4.2 Biochar

4.2.1 Základní informace o biocharu

Biochar je na uhlík bohatý produkt získaný termickým rozkladem organického materiálu za nepřístupu médií obsahujících kyslík, například rostlinné nebo dřevní hmoty, hnoje či digestáty (Marchetti a Castelli, 2013).

Jinak řečeno je biochar charakterizovaný jako dřevěnému uhlí podobný jemnozrnný a vysoce porézní materiál produkovaný pyrolýzou. Výchozí surovina se v průběhu pyrolýzy chemicky přemění na mikrobiálnímu rozkladu mnohem odolnější struktury (Lehmann a Joseph, 2009).

4.2.2 Historie

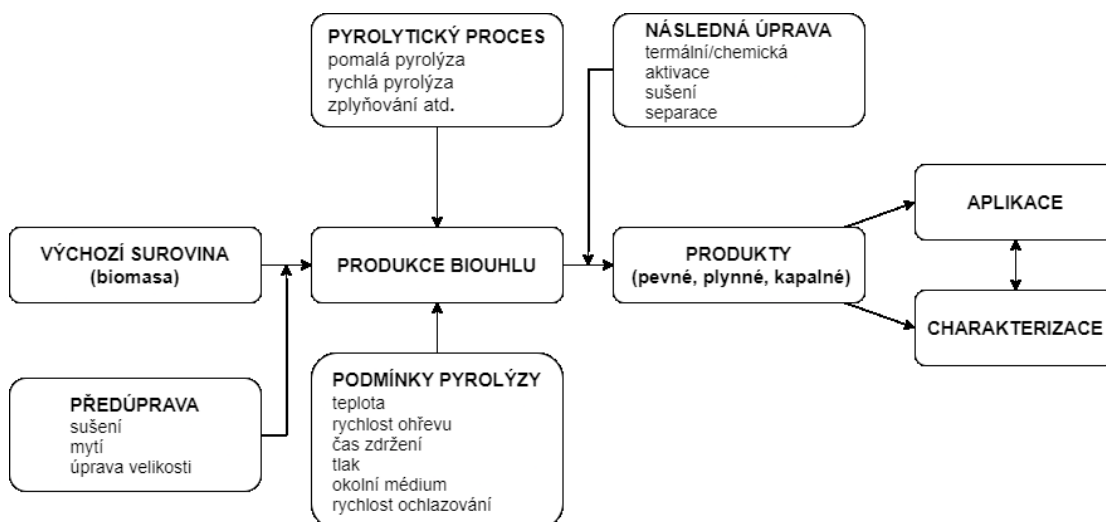
Tzv. carbon black neboli saze byl aplikován do půdy prakticky od úsvitu civilizace, jelikož byla na půdě stavěna ohniště. Použití sazí v zemědělství pochází nejspíše z počátku 16. století z Japonska a pravděpodobně ještě dříve z Číny (Ogawa a Okimory, 2010). Využívány byly především pro zlepšení úrodnosti (Klusák a Hollan, 2009). Účelné aplikace v kombinaci s požáry v lesích či vulkány, vedly k rozsáhlé přítomnosti biocharu v zásobě půdní organické hmoty (Skjemstad a kol., 2002). Touto aplikací se následně vytvořily, zejména ve vlhkých tropech, půdy obsahující biochar. Tyto půdy jsou díky živinám navázaným na biochar vysoce úrodné a ani po několika letech po odlesnění nevykazují vyčerpanost. Nejvíce takových území nacházíme v Amazonii, kde se označují Terra préta de índio (Klusák a Hollan, 2009). Výraz biouhel či biochar byl poprvé použit přibližně v roce 1998 a to v souvislosti s tuhým zbytkem z pyrolýzy biomasy (Bapat a Manahan, 1998).

S přibývajícím množstvím vývoje a výzkumu v této oblasti začaly některé země znovu biochar užívat. Experimenty s touto substancí provádějí jak laici, tak i odborná veřejnost po celém světě. Jako přínosná složka půdy se jeví dobře i mimo tropy, prakticky pro celý svět (Klusák a Hollan, 2009).

Novodobě se kvůli neustálému zvyšování koncentrace CO₂ v atmosféře začalo uvažovat o aplikaci biocharu pro dlouhodobé ukládání uhlíku v půdě (Břendová a kol., 2015).

4.2.3 Technický postup výroby

Existuje mnoho různých způsobů, jak vyrobit biouhel, ale všechny zahrnují zahřívání biomasy při malém nebo žádném přístupu kyslíku. Všechny tyto procesy jsou prováděny za teploty vyšší než 50°C s proměnlivou časovou závislostí. Díky různorodým postupům může být zpracována jak suchá, tak mokrá biomasa (Novotny a kol., 2015). Mezi nejběžnější metody produkce biouhlu v pevném stavu se řadí pyrolýza a zplyňování biomasy (Quian a kol., 2015). Technický postup výroby je znázorněn Obr. 6.



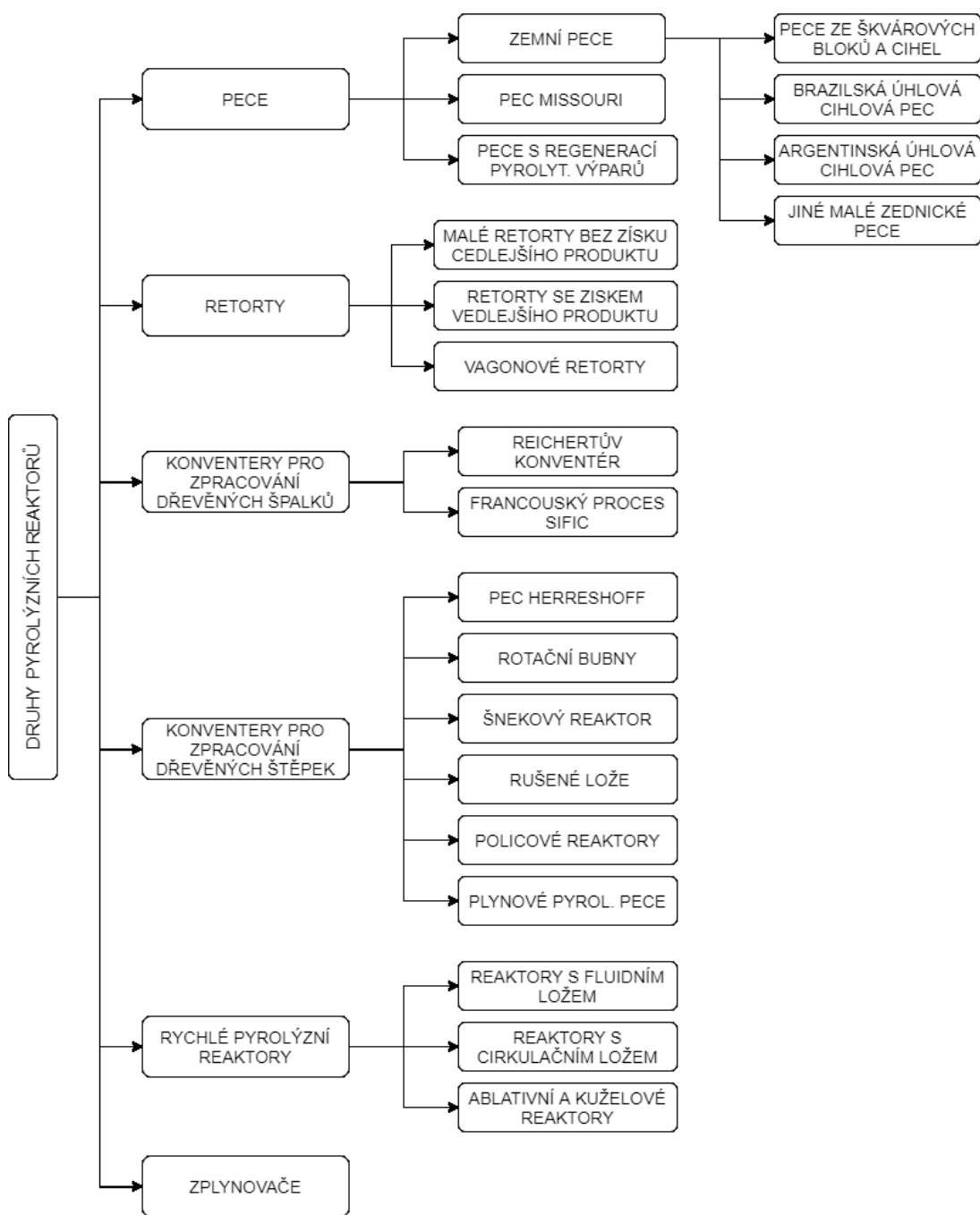
Obr. 6 - Produkce biouhlu (Nartey a Zhao, 2014)

4.2.3.1 Systémy pro výrobu biouhlu

Systémy výroby biouhlu jsou obecně nazývány pyrolýzními či zplyňovacími procesy. Pyrolýza není nijak novodobou technologií. Tradiční cihlové, hliněné či ocelové pece obvykle odvádějí v průběhu pyrolýzy do atmosféry těkavé látky, kvůli čemuž spolu s odlesňováním mají špatnou pověst v oblasti životního prostředí (Namaalwa a kol., 2007). Moderní pyrolýzéry jsou tudíž navrhovány tak, aby zachycovaly těkavé látky, které se následně mohou využít pro výrobu biooleje či syngasu (Lehmann a Joseph, 2009; Boateng a kol., 2015).

Pyrolytické systémy využívají pece, retorty a další specializovaná zařízení, což je znázorněno na Obr. 7. Odvzdušněním reakční nádoby docílíme vzniku pyrolýzního plynu (syngasu), který po jeho spalování může být použit pro vyhřívání reakčních nádob. Tím se systém stává soběstačný. V dnešní době se nejvíce využívá dvou typů pyrolýzy, a to rychlé a pomalé. Při rychlé pyrolýze vzniká více olejů a kapalin, zatímco pomalá pyrolýza produkuje více syngasu. Zplyňovacím systémem sice docílíme produkce biocharu, avšak v menším množství než pyrolýzou. Obecně řečeno, čím více kyslíku může výrobní jednotka vyloučit, tím více biouhlu může produkovat (Vispute a Huber, 2008).

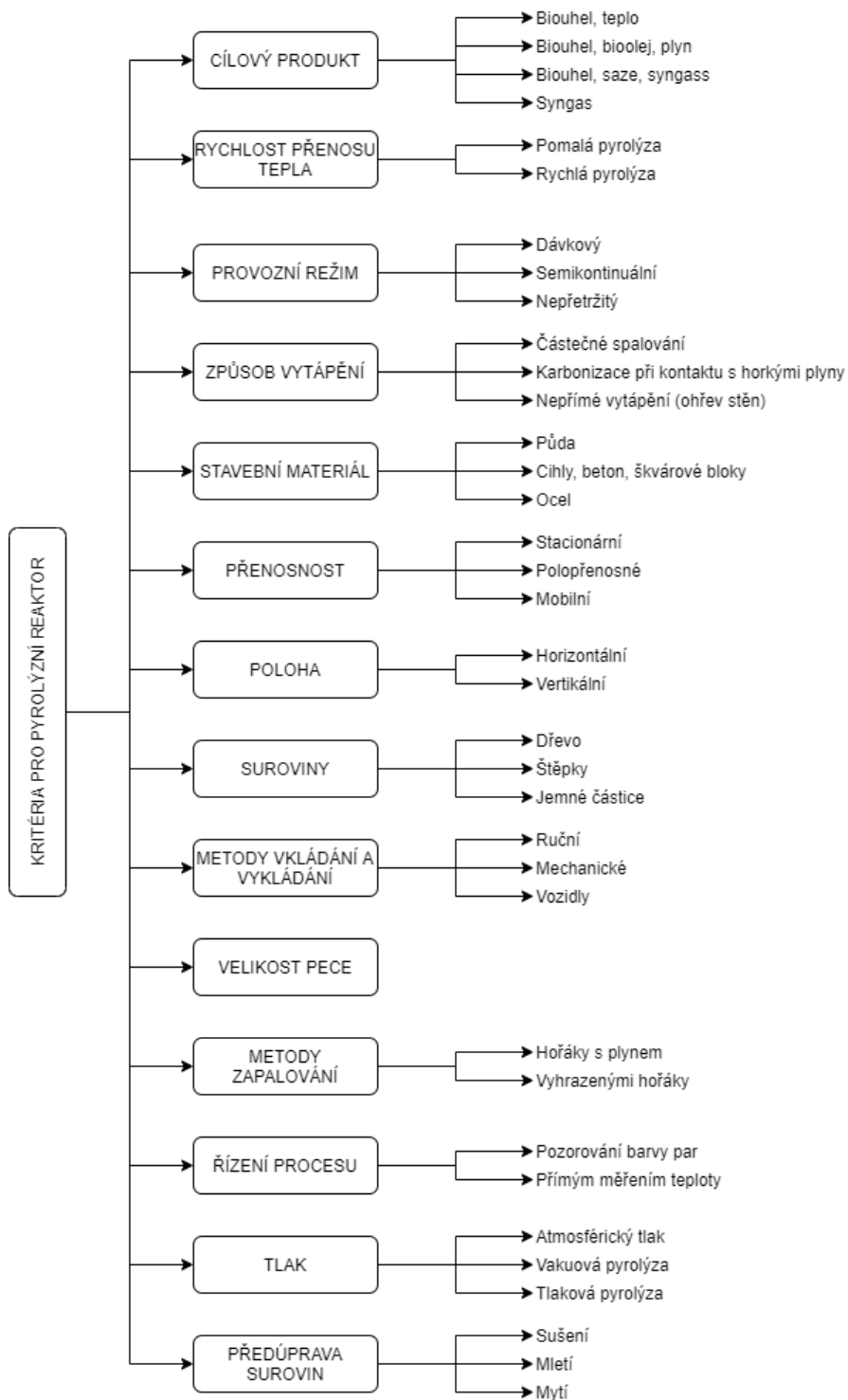
Pyrolýzní systémy mohou být vyvinuty jako mobilní nebo stacionární jednotky v různých velikostech. Pro regionální či místní úroveň mohou jednotky zpracovávat až 4000 kg biomasy za hodinu, v malém měřítku jsou zase komerčně dostupné pyrolýzéry, které dokáží zpracovat 50 – 1000 kg biomasy za hodinu (Lehmann a kol., 2005).



Obr. 7 - rozdělení technických zařízení pro produkci biouhlu (Garcia-Perez a kol., 2010)

4.2.3.2 Kritéria pro pyrolýzní reaktory

Výběr technologického zařízení je ovlivněn mnoha kritérii, která si musí uživatel sám vybrat na základě svých možností a očekávání od výsledného produktu. Mezi kritéria řadíme například typ, velikost, polohu, přenosnost zařízení, způsoby ovládání, teplotu či tlak pyrolýzy, předúpravu surovin apod. Pro lepší přehlednost jsou kritéria zaznamenána na Obr. 8 (Garcia-Perez a kol., 2010).



Obr. 8 - kritéria pro pyrolýzní reaktory (Garcia-Perez a kol., 2010)

4.2.3.3 Termochemické technologie pro transformaci biomasy

Termochemické technologie můžeme dělit podle pyrolytické teploty a podle času zdržení na čtyři obecné kategorie:

1. pomalá pyrolýza,
2. rychlá pyrolýza.
3. blesková pyrolýza,
4. zplyňování,

Jiní autoři toto rozdělení ještě rozšiřují o hydrotermální karbonizaci a torefakci, tedy pyrolytické procesy s nízkou teplotou (Nartey a Zhao, 2014; Asensio a kol., 2013). Odlišné podmínky pyrolýzního procesu vedou k různým poměrům konečných produktů (Verheijen a kol., 2010). V následující tabulce (Tab. 3) jsou přehledně znázorněny jednotlivé kategorie procesů a jejich podmínky současně s možným procentuálním množstvím výtěžku.

Proces	Podmínky	Výtěžek [%]		
		Biouhel	Bioolej	Syngas
Pomalá pyrolýza	Teplota 300 – 600°C, dlouhý čas zdržení horkých par, atmosférický tlak.	35	30	35
Rychlá pyrolýza	Teplota 500 – 600°C, krátký čas zdržení horkých par, atmosférický tlak.	20	50	30
Blesková pyrolýza	Teplota 400 – 950°C, čas zdržení horkých par v řádu sekund, atmosférický tlak.	12	75	13
Zplyňování	Teplota 800 – 1200°C, dlouhý čas zdržení horkých par, atmosférický nebo zvýšený tlak.	10	5	85
Hydrotermální karbonizace	Teplota 200 - 250°C, dlouhý čas zdržení horkých par, zvýšený tlak.	30-60	N/A	N/A
Torefakce	Teplota 200 - 300°C, čas zdržení horkých par pod 30 min, atmosférický tlak.	70	N/A	30

Tab. 3 - Technologie pyrolýzy (Nartey a Zhao, 2014; Stelt a kol., 2011; Verheijen a kol., 2010)

Pomalá pyrolýza je nejpoužívanější metodou pro výrobu biouhlu. Zahřívání probíhá pomalu v řádech několika hodin až dnů při teplotách 300-600°C. Vzhledem k delší době procesu za nižší teploty nedochází k úplné degradaci biomasy a částečně zůstává zachována původní struktura sacharidů a fenolů. Výsledný biouhel díky tomu obsahuje velký poměr karboxylových a hydroxylových skupin, což je výhodou pro aplikaci v zemědělství (Lehmann a Joseph, 2009). Pomalé pyrolyzéry jsou

kontinuální systémy, které ohřívají pozvolna biomasu za nepřítomnosti kyslíku, nebo dávkové systémy známé jako „pece na dřevěné uhlí“ (Nartey a Zhao, 2014; Meyer a kol., 2011). Kontinuální systémy však oproti dávkovým systémům vyžadují snížení vlhkosti a velikosti částic pro dosažení optimálního výsledku. Přibližné výnosy produktů z pomalé pyrolýzy jsou pak 35% biocharu, 30% biooleje a 35% syngasu (jedná se o hmotnostní %) (Goyal a kol., 2008).

Rychlé pyrolyzéry jsou kontinuální průtokové systémy, které jsou navrženy tak, aby maximalizovaly výrobu biooleje, jehož výtěžek může být až 75% (Laird a kol., 2009). Oproti pomalé pyrolýze je zahřívání mnohem rychlejší, typicky dosahuje teplot $> 400^{\circ}\text{C}$ za méně než sekundu, čímž se zkracuje i doba procesu. Dosahuje se teplot nad 500°C bez přístupu vzduchu a proto je aromaticnost biouhlu značně vysoká (Novotny a kol., 2015). Pro vstup do rychlého pyrolyzéry musí být biomasa nejprve vysušena a rozemleta na částice o velikosti menší než 2 mm. Pro dosažení maximálního výtěžku biooleje je zapotřebí co nejrychleji těkavé látky oddělit a ochladit. To se obvykle provádí za použití řady cyklónů a kondenzátorů (Laird a kol., 2009).

Blesková pyrolýza, stejně jako rychlá pyrolýza, je navržena pro získávání pyrolýzního oleje, avšak za kratší reakční čas, který se pohybuje v řádu sekund. Tento proces vyžaduje speciální navržení reaktoru a přítomnost tepelného vodiče. Teploty se pohybují od 400°C do 950°C . Výtěžky tohoto druhu pyrolýzy jsou přibližně 75% biooleje, 13% syngasu, 12% biouhlu (Novotny a kol., 2015).

Zplyňování je termochemická reakce s kontrolovaným vstupem kyslíku do reakční komory, čímž se liší od pyrolýzy. Kyslík v reakci způsobuje to, že je biomasa spalována jen částečně, a vytváří tak teplo potřebné k udržení reakce (Bridgwater, 2007). Reakční teplota se pohybuje v $800 - 1200^{\circ}\text{C}$. Zplynovače jsou navrženy především pro produkci syngasu, pokud jsou provozovány za dostatečně vysokých teplot, produkují max. 15% biouhlu a jen stopy biooleje (Laird a kol., 2009).

Hydrotermální karbonizace je proces, při kterém reaguje suspenze biomasy a kapaliny za atmosférického tlaku a bez přístupu kyslíku po několik hodin v teplotách $200 - 250^{\circ}\text{C}$ (Funke a Ziegler, 2010). Hydrotermální karbonizace je výhodným řešením v případě, že vlhkost biomasy je tak vysoká, že by sušení bylo ekonomicky nevýhodné (tropické trávy mohou obsahovat až 85% vlhkosti) (Novotny a kol., 2015).

Torefakce je proces s reakční teplotou $200 - 300^{\circ}\text{C}$ při atmosférickém tlaku bez přístupu kyslíku (Stelt a kol., 2011). Po torefakci je získán materiál s nižší vlhkostí, hmotností i poměrem mezi prvky H/C a O/C, a vzhledem podmínkám této technologie dochází díky depolymerizaci celulózy a hemicelulózy k rozbití vazeb mezi polymery v lignocelulóзовém materiálu (Basu, 2013).

Kromě druhu použitých surovin hraje důležitou procesní roli teplota a doba procesu. Toto tvrzení dokazuje následující tabulka (Tab. 4), kde jsou jednoznačně viditelné rozdíly v chemickém složení biouhlu při různých podmínkách pyrolyzního procesu (Lehmann a Joseph, 2009).

Teplota [°C]	Doba procesu [min]	C [mg.g ⁻¹]	H [mg.g ⁻¹]	N [mg.g ⁻¹]	pH
400	30	282	20,4	38,3	7,7
600	60	271	11,4	31,9	11,5
800	60	264	4,2	16,1	11,3
950	60	249	3,5	9,4	11

Tab. 4 - Efekt teploty a doby procesu na složení biouhlu (Lehmann a Joseph, 2009)

4.2.4 Základní vlastnosti biocharu

Hlavním stavebním prvkem a předností biouhlu je díky své vazebné schopnosti chemicky stabilní uhlík. Biochar má vysokou retenční schopnost, nepodléhá dalšímu rozkladu ani oxidaci, což má velkou výhodu v tzv. sekvestraci (Pohořelý a kol., 2017).

Výsledné vlastnosti biouhlu jsou ovlivněny dvěma klíčovými veličinami, a to výchozí surovinou, která je určujícím faktorem pro fyzikálně chemické vlastnosti, a teplotou pyrolýzy, která ovlivňuje zejména výtěžek, obsah uhlíku v biouhlu a strukturu povrchu (Zielińska a kol., 2015).

Vhodnou surovinou pro výrobu biocharu je biomasa z odpadních materiálů. Odpadové materiály obsahují zbytky plodin všeho druhu (např. polní zbytky, zbytky ze zpracování, bagasu, odpady ze zahrad a lesů, zbytky potravin a živočišný hnůj). Vzhledem k tomu, že téměř jakákoli forma organického materiálu může být pyrolyzována, jsou odpadové zbytky výhodné jak z ekologického, tak z ekonomického hlediska (Xiang-Yang a kol., 2006).

Jak již bylo uvedeno, teplota pyrolýzy je nejdůležitějším faktorem ovlivňujícím obsah uhlíku v biouhlu, velikost povrchu, a zejména množství výtěžku. Yasuyuki Okimori a kol. (2003) ve své studii uvádí, že obsah uhlíku v biocharu vzrostl z 56% na 93% v rozmezí teplot 300 – 800°C, zatímco výtěžek se snížil z 67% na 26%. Nad určitou hodnotu teplotní meze může pokračovat pokles výtěžku biouhlu, avšak bez následného zvýšení koncentrace uhlíku (Okimori a kol., 2003). Teplota pyrolyzního procesu zvyšující se od 400°C na 900°C vede k nárůstu povrchové plochy ze 120 m² g⁻¹ až na 460 m² g⁻¹ (Day a kol., 2005). Biouhly tvořené za vysoké teploty vedou tedy k materiálům podobným aktivnímu uhlí, tj. k materiálům s vysokým sorpčním povrchem. Na rozdíl od toho povrchy nízkoteplotního biouhlu mohou mít hydrofobní vlastnost, což sníží jejich retenční schopnost (Ogawa a kol., 2006).

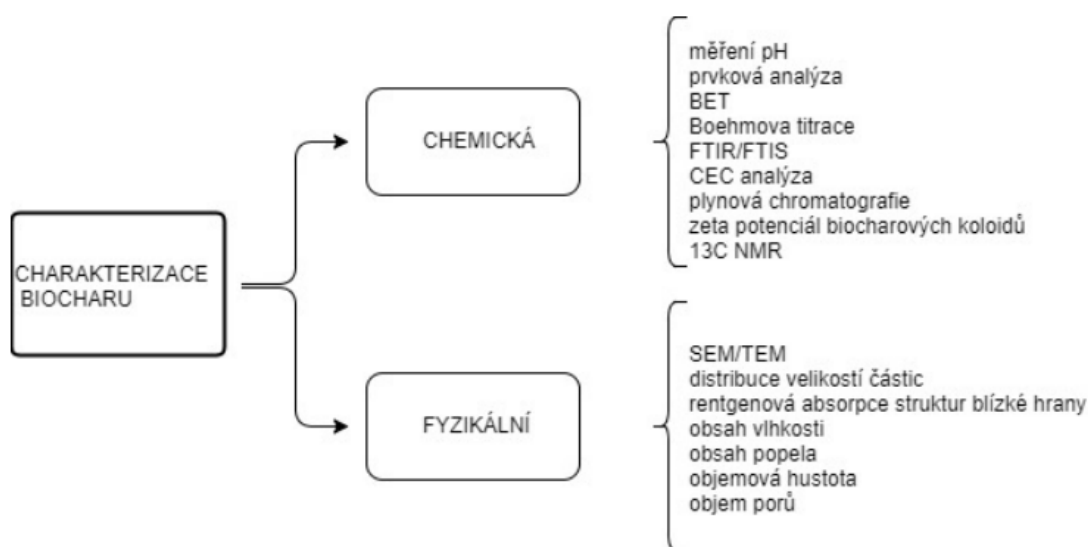
Ačkoli má biouhel mnoho pozitivních vlastností, najdeme u něj také určitá negativa spojená především s jeho samotným složením.

Jedním z negativ je toxicita biocharu. V závislosti na výchozí surovině pro výrobu biocharu u něj může být zvýšený obsah těžkých kovů, polyaromatických uhlovodíků a různých metabolitů. Biochar se může kontaminovat také kondenzovanými pyrolýzními parami. Pomocí elektronové paramagnetické rezonance byly v biocharu prokázány i persistentní volné radikály, které mohou způsobit inhibici růstu rostlin (Lehmann a kol., 2011).

Dalším negativem biocharu může být požární nebezpečí. Biouhel je složen z uhlíkaté prachové složky, která je v závislosti na ploše, velikosti částic, objemu pórů a vlhkosti schopná tvořit se vzduchem výbušnou směs (Dzonzi-Undi a kol., 2010). Ve studii zabývající se chováním biocharu s cílem zjistit schopnost samovznícení biocharu při dopravě nebo skladování v závislosti na okolní teplotě a objemu bylo zjištěno, že při teplotě 25°C se samovznítí 5,3 m³ biocharu na hromadě a při teplotě 40°C k samovznícení stačí pouze 0,75m³ biocharu na hromadě. Studie dále prokázala, že při teplotě menší než 11°C nedochází k samovolnému zahřívání biocharu v jakémkoli množství (Dzonzi-Undi a kol., 2010).

4.2.5 Fyzikálně-chemické vlastnosti biocharu

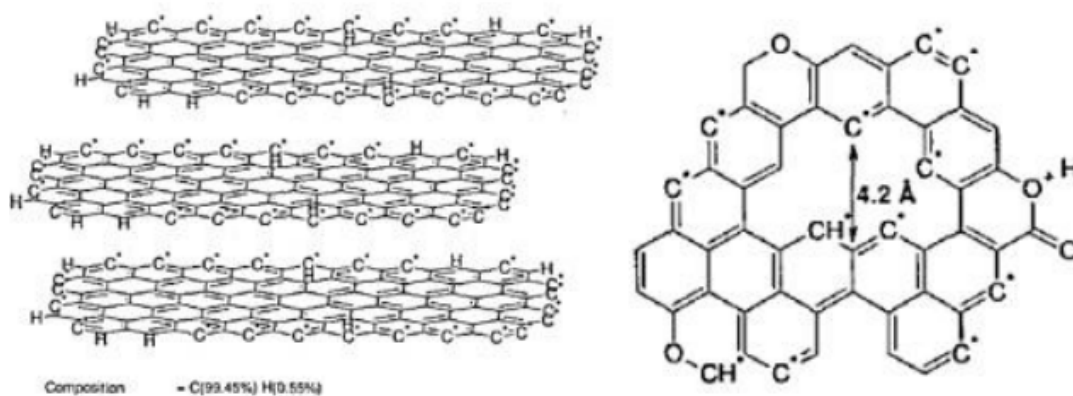
Surovinu pro výrobu biocharu ale i samotný biochar můžeme podrobit řadě analýz, které nám poskytnou základní fyzikálně-chemické vlastnosti. Tyto vlastnosti jsou zobrazeny na Obr. 9 (Nartey a Zhao, 2014). V následujících podkapitolách jsou představeny základní charakteristiky, které zásadně ovlivňují výsledný produkt.



Obr. 9 - charakterizace biocharu (Nartey a Zhao, 2014)

4.2.5.1 Struktura

Předpokládá se, že hlavní strukturální motivy biouhlu jsou dva a to skládaný krystalicko grafénový list a náhodně uspořádané amorfní aromatické struktury, které většinou převládají. Na Obr. 10 je znázorněna typická struktura biouhlu. Ostatní přítomné prvky jako vodík, kyslík, dusík, fosfor nebo síru najdeme především v aromatických kruzích jako heteroatomy. Díky těmto prvkům je povrch biouhlu vysoce reaktivní (Verheijen a kol., 2010).



Obr. 10 - Předpokládaná struktura biouhlu; vlevo je znázorněn model mikrokrytalické grafítové struktury a vpravo aromatická struktura obsahující kyslík a volné radikály uhlíku (Verheijen a kol., 2010).

4.2.5.2 Distribuce velikosti pórů a konektivita

Během pyrolýzy biouhlu dochází k uvolňování organických těkavých látek, které v materiálu vytváří rozsáhlou síť pórů současně s póry základního materiálu (Downie a kol., 2009). Distribuce velikosti pórů přítomných v biocharu ovlivňuje adsorpci kapalin, plynů i pevných částic a je tedy důležitým faktorem pro průmyslové aplikace (především zemědělská odvětví), a to z důvodu zachycování vlhkosti a živin, které tak vytváří ideální podmínky pro mikroorganismy a zlepšují kvalitu půdního prostředí. Plocha povrchu biouhlu v závislosti na jeho pórovitosti se obecně zvyšuje se stoupající teplotou pyrolýzy, dokud nedosáhne teploty, při které dochází k deformaci. Ta má za následek naopak zmenšování povrchu biouhlu (Lehmann a Joseph, 2009).

Póry dělíme z hlediska vnitřního průměru na tři kategorie:

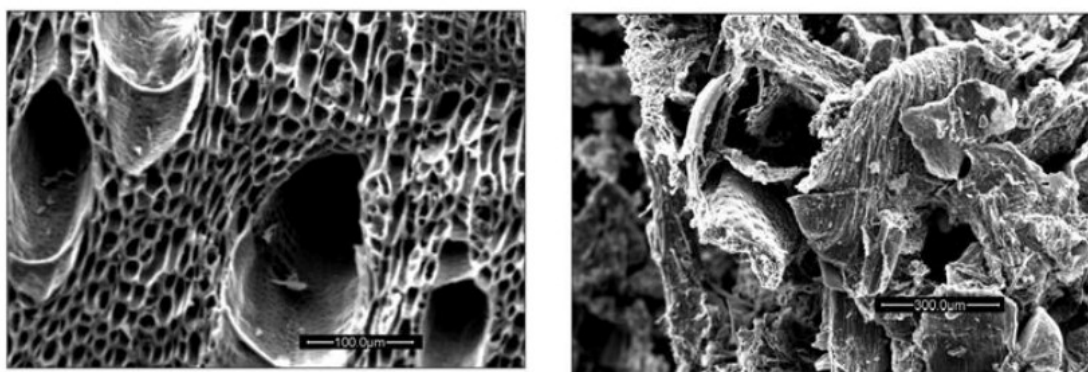
- Makropóry (vnitřní průměr > 50 nm)
- Mesopóry (2 nm < vnitřní průměr < 50 nm)
- Mikropóry (vnitřní průměr < 2nm)

(Downie a kol., 2009)

Mikropóry vznikají nejčastěji při pyrolýzách s vyššími teplotami a delší dobou zpracování. Díky dosažení vyšší aktivační energie pak dochází u většího množství reakcí k dokončení, a tedy i k větší uspořádanosti struktur. Mikropóry tedy nejvíce ovlivňují velikost celkové plochy biouhlu a zároveň mají největší schopnost adsorbovat molekuly malých rozměrů (Boehm, 1994; Rouquerol a kol., 1999).

Mesopóry jsou důležité pro procesy adsorpce na úrovni kapalina-pevná látka (Lehmann a Joseph, 2009; Rouquerol a kol., 1999). V případě, že je rychlost pyrolýzního ohřevu rychlejší, nevznikají na výsledném produktu Mikropóry, ale makropóry. Tyto póry vznikají v důsledku tavení původního materiálu (Boehm, 1994). Slouží především k transportu molekul k ostatním menším pórům a jsou velmi důležité z hlediska hydrologie, aerace a jsou útočištěm pro půdní mikroorganismy (Rouquerol a kol., 1999; Wildman a Derbyshire, 1991).

Podoba makropórů je zobrazena na následujících snímcích (Obr. 11).



Obr. 11 - porovnání snímků z elektronového rastrovacího mikroskopu (SEM) zobrazujících makropóry získané pomalou pyrolýzou; v prvním případě je vstupní surovinou dřevo, ve druhém drůbeží hnůj (Lehmann a Joseph, 2009).

4.2.5.3 Hustota a mechanická pevnost

Hustotu dělíme v problematice biouhlu na dvě hodnoty – hustotu pevných látek a hustotu zdánlivou (sypnou). Zdánlivá hustota přesněji označuje hustotu na molekulární úrovni, zahrnuje tedy i poréznost materiálu. Pokud dochází ke zvýšení hustoty pevných látek, racionálně dojde k poklesu zdánlivé hustoty (Guo a Chong Lua, 1998). Zdánlivá hustota roste se zvyšujícím se časem a teplotou pyrolýzy. Opět zde nacházíme i závislost na výchozí surovině, jelikož vyšší obsah těkavých látek zvyšuje hodnotu zdánlivé hustoty (Lehmann a Joseph, 2009). Maximální hodnota hustoty pevných látek se u biocharu pohybuje v rozmezí 2,0 – 2,1 g·cm⁻³, tedy v hodnotách blízkých se tuhému grafitu (2,25 g·cm⁻³) (Emmet, 1948).

4.2.5.4 Fyzikálně-chemické parametry (pH, CEC, EC)

Ačkoliv mají biouhly téměř ve všech charakteristikách širokou variabilitu, hodnota pH je poměrně homogenní a nevykazuje klíčovou závislost na vstupních surovinách ani na podmínkách pyrolýzy (Lehmann a Joseph, 2009). U biocharu se pohybuje pH v neutrálních až zásaditých hodnotách, průměrná hodnota pH je 8.1 (Chan a Xu, 2009).

B. Singh a kol. (2017) ve své studii zjišťovali hodnoty pH různých druhů biouhlu tak, že třepali 1,5 hodiny roztok biouhlu s demineralizovanou vodou v poměru 1:5, 1:10 a 1:20 při 25°C. Roztok v koncentraci 1:20 třepali ještě následujících 24 hodin. Výsledky této studie jsou uvedeny v Tab. 5, ze které plyne, že čím nižší je konečná teplota pyrolýzního procesu, tím nižší je i výsledná hodnota pH (Singh a kol., 2017).

Biouhel	T [°C]	1:20		1:05	1:10	1:20
		1,5 h	24 h			
Pšeničná sláma	550	10,23	10,38	10,84	10,38	10,32
Pšeničná sláma	700	10,13	10,33	11,25	10,62	11,05
Proso	400	7,28	7,55	7,46	7,04	7,92
Proso	550	10,12	9,97	9,12	9,73	9,96
Borovice	400	7,38	7,56	7,02	6,68	7,33
Borovice	550	8,09	8,10	7,79	7,23	7,26
Eukalyptus	450	7,29	7,31	7,11	7,10	7,35
Eukalyptus	550	9,67	9,41	9,39	9,35	9,70
Drůbeží podestýlka	550	9,65	-	9,20	9,58	10,17
Komunální odpad	700	10,18	10,49	10,66	10,72	10,74
Rýžové slupky	550	10,77	10,50	10,29	10,79	10,99
Rýžové slupky	700	11,04	10,97	10,62	10,75	11,05

Tab. 5 - hodnoty pH vodného výluhu biouhlu v závislosti na vstupním materiálu a teplotě pyrolýzy (Singh a kol., 2017)

Katexová výměnná kapacita (CEC) je měřítkem celkového množství kationtů zadržovaných v půdách (Masulili a kol., 2010). Jde o často podceňovaný parametr, který má značný vliv na účinnost sorpce. CEC se řídí především obsahem minerálů a půdním organickým uhlíkem (Harvey a kol., 2011; Lu a kol., 2012; Ahmad a kol., 2014; Trakal a kol., 2014). V půdách, kde jsou výše uvedené faktory nízké, se projevuje snížená CEC, což vede ke škodlivým následkům vyluhování živin (Masulili a kol., 2010).

Biouhly mohou vykazovat rozsah CEC od velmi nízké do 400 cmol_c. kg⁻¹. Biouhel ze dřevního materiálu má obecně nižší CEC než biochar z nedřevnatých materiálů, jako jsou listy nebo kůra stromů (Kookana a kol., 2011). Katexová kapacita je způsobena primárně negativním povrchovým nábojem na biouhlu, který vzniká jak z organické hmoty, tak z okysličených povrchových funkčních

skupin (Atkinson a kol., 2010; Novak a kol., 2009). Fulvické a huminové látky přítomné v biouhlu tvoří organickou hmotu, která působí jako vyměnitelná místa pro kationty (Atkinson a kol., 2010). Funkční skupiny přítomné na povrchu biouhlu se mění v závislosti na použitých podmínkách pyrolýzy.

Nízkoteplotní biochar má na svém povrchu mnoho laktonových a karboxylových skupin, které se v půdě deprotonují, a vytvářejí záporně nabitě anionty schopné vázat se na kationty prostřednictvím elektrostatických sil. Pro srovnání, vysokoteplotní biochar má takových okysličených povrchových funkčních skupin méně, což vede k nízké katexové kapacitě (Ippolito a kol., 2015).

Znalost množství rozpustných solí v roztoku biouhlu je důležitá, protože vysoká míra aplikace biouhlu do půdy může nepříznivě ovlivnit rostliny citlivé na soli (Joseph a kol., 2009). EC je úměrná množství a povaze solí rozpuštěných v roztoku a je nejpoužívanějším testem slanosti půdy (Pansu a Gautheyrou, 2006). Je založen na principu, že roztoky s vyšší koncentrací solí mají větší schopnost vést elektrický proud. EC se tradičně stanoví měřením odporu (R) roztoku mezi dvěma plochými nebo válcovými elektrodami oddělenými pevnou vzdáleností. Odpor vodivého materiálu, jako je solný roztok, je úměrný jeho délce a nepřímo úměrný jeho průřezové ploše (Rhoades, 1996). Vodivost je převrácená hodnota R (Singh a kol., 2017).

V literatuře jsou uvedeny hodnoty EC biouhlu v rozmezí od 0,04 dS. m⁻¹ (Rajkovich a kol., 2012) do 54,2 dS. m⁻¹ (Smider a Singh, 2014). Podobně jako u pH závisí EC vzorků biouhlu také na surovině a teplotě pyrolýzy. Biouhly produkované při vyšších teplotách pyrolýzy mají obecně vyšší hodnoty EC (Cantrell a kol., 2012; Claoston a kol., 2014; Rehrah a kol., 2014). Tento účinek je přičítán rostoucí koncentraci reziduí nebo popela způsobené ztrátou těkavých látek během pyrolýzy (Cantrell a kol., 2012). Rozdíly v EC u biocharů vyráběných s použitím různých surovin byly skutečně přičítány rozdílu v jejich obsahu popela (Rehrah a kol., 2014). Biouhly z odpadu ze dřeva a papíru mají obecně nižší hodnoty EC než biouhly z hnoje (Singh a kol., 2010; Rajkovich a kol., 2012); v každé z těchto širokých skupin však existují rozdíly. Hodnotu EC ovlivňuje také poměr biouhlu k vodě v suspenzi, přičemž hodnoty EC klesají se zvyšujícím se ředěním (Singh a kol., 2010).

4.2.5.5 Chemické složení

Celkově můžeme složení biocharu považovat za heterogenní, přítomny jsou stabilní i nestabilní oblasti. Obecně můžeme hlavní složky biouhlu rozdělit na uhlík, těkavé látky, vlhkost a minerální látky (Antal a Grønli, 2003). Podíl těchto složek rozhoduje o vlastnostech, které určují jeho vhodnou aplikaci (Verheijen a kol., 2010). V Tab. 6 jsou znázorněné relativní poměry rozsahu hlavních složek.

Složka	Poměr (w. w ⁻¹)
Vázaný uhlík	50 – 90
Těkavé látky	0 – 40
Vlhkost	1 – 15
Popel (minerální látky)	0,5 – 5

Tab. 6- relativní poměr rozsahu hlavních složek biocharu (Verheijen a kol., 2010)

V hmotnostních jednotkách se pohybuje obsah uhlíku v biouhlu v rozmezí 172 – 905 g·kg⁻¹, obsah dusíku 1,8 – 56,4 g·kg⁻¹ podle použitého materiálu (Verheijen a kol., 2010). Podrobnější obsahy některých prvků vyskytujících se v biocharu jsou uvedeny v Tab. 7. (Lehmann a Joseph, 2009).

Suroviny	Al	Ca	Fe	Mg	Na	K	P	Si
	[mg·kg ⁻¹]							
Cukrovarnické řízky	-	1500	130	6300	90	2700	280	1700
Skořápka kokosu	70	1500	120	390	1200	2000	90	260
Kokosový substrát	150	480	190	530	1800	2400	50	3000
Kukuřičný klas	-	180	20	1700	140	9400	450	9900
Kukuřičné stonky	1900	4700	520	5900	6500	30	2100	13000
Bavlněný odpad	-	3700	750	4900	1300	7100	740	13000
Mleté skořápky	3600	13000	1100	3500	470	18000	280	11000
Proso	-	6300	1000	11000	1400	3900	1300	150000
Rýžové slupky	-	1800	530	1600	130	9100	340	220000
Rýžová sláma	-	4800	200	6300	5100	5400	750	170000
Pšeničná sláma	2500	7700	130	4300	7900	29000	210	44000
Olivová jádra	18000	97000	24000	20000	7900	-	-	-
Mandle	5000	80000	6100	14000	5500	-	-	-
Lesní polomy	4900	130000	10000	19000	4200	-	-	-
Piliny	9800	170000	29000	27000	10000	-	-	-
Odpadní dřevo	4900	130000	10000	19000	4200	-	-	-
Vrbové dřevo	20	3900	30	360	150	1400	340	-
Demoliční dřevo	480	3600	350	420	670	750	60	-
Sláma	5800	8600	3400	3700	3200	22000	600	-
Kostní moučka	7600	260000	4900	13000	5800	23000	100000	-

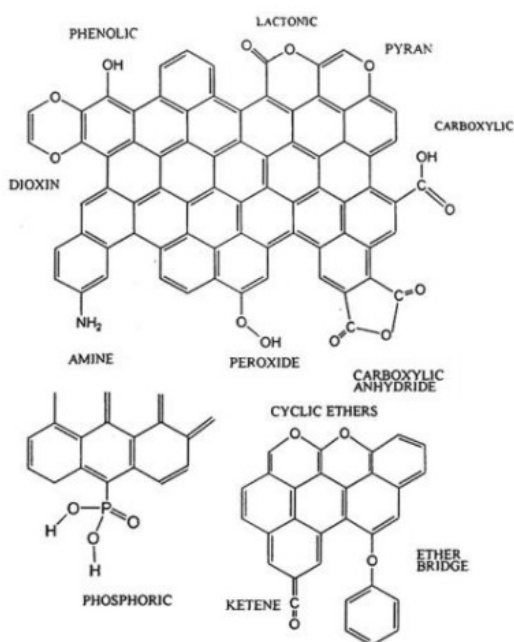
Tab. 7 - zastoupení některých prvků v několika příkladech reprezentativních vstupních surovin při stejných podmínkách (Lehmann a Joseph, 2009).

V dnešní době však ještě neexistují žádné dostupné standardy biouhlu a v literatuře většinou není uváděna ani jeho kompozice, což do značné míry přispívá k nedokonalému porozumění chování biouhlu (Verheijen a kol., 2010).

Je samozřejmostí, že zastoupení těchto složek závisí na původním pyrolyzovaném materiálu i na podmínkách pyrolýzy. Jak již bylo výše uvedeno, vstupními surovinami na bázi dřeva získáme biouhel s hrubší a odolnější strukturou, naproti tomu biochary z rostlinných zbytků jsou jemnější, bohatší na živiny, ale díky tomu i rychleji rozložitelné danými mikroorganismy. Travniny, zbytky slámy, obilné slupky a podobné vstupní materiály zajišťují v biouhlu vysoký podíl popela, tedy minerálních látek. Kritickou složkou je vlhkost biocharu, jejíž vyšší obsah může navýšit náklady na výrobu, přepravu i skladování biouhlu (Antal a Grønli, 2003).

4.2.5.6 Povrchová aktivita

Povrchová chemie biocharu je relativně pestrá a bohatá. Díky komplexnímu složení s heteroatomy interaguje biochar s celou řadou organických i anorganických sloučenin v životním prostředí (Lehmann a Joseph, 2009). Jak již bylo zmíněno v předchozí kapitole, heteroatomy (vodík, kyslík, dusík, fosfor a síra) jsou součástí aromatických kruhů a jejich přítomnost vede k povrchové heterogenitě, která je způsobena zejména rozdíly v elektronegativitě (Lehmann a Joseph, 2009; Van Zwiiten a kol., 2010). Při pyrolýze dochází k dělení a přeskupování chemických vazeb vstupní suroviny za vzniku funkčních skupin, které se vyskytují převážně na povrchu grafenových listů a v oblastech pórů. Mezi funkční skupiny patří například amidy, aldehydy, estery, ketony, karboxylové skupiny nebo hydroxyly (Verheijen a kol., 2010). Na Obr. 12 jsou znázorněny heteroatomy a funkční skupiny běžně se vyskytující v biouhlech.



Obr. 12 - heteroatomy a funkční skupiny, které se běžně vyskytují v biouhlu (Lehmann a Joseph, 2009).

Funkční skupiny vytváří koordinačně kovalentní vazby. Skupiny typu OH, NH₂, OR nebo O (C=O)R jsou klasifikovány jako elektronové donory díky přítomnosti α nebo π elektronů, oproti tomu skupiny OH, H nebo NO₂ jsou akceptory. V biouhlech můžeme najít oblasti s oběma typy vazebných elektronů. V důsledku uspořádání jednotlivých oblastí poté můžeme najít v biouhlu jak hydrofobní, tak hydrofilní, kyselé či zásadité zóny (Lehmann a Joseph, 2009; Van Zweiten a kol., 2010).

4.3 Adsorpce látek znečišťujících šedé vody na biochar

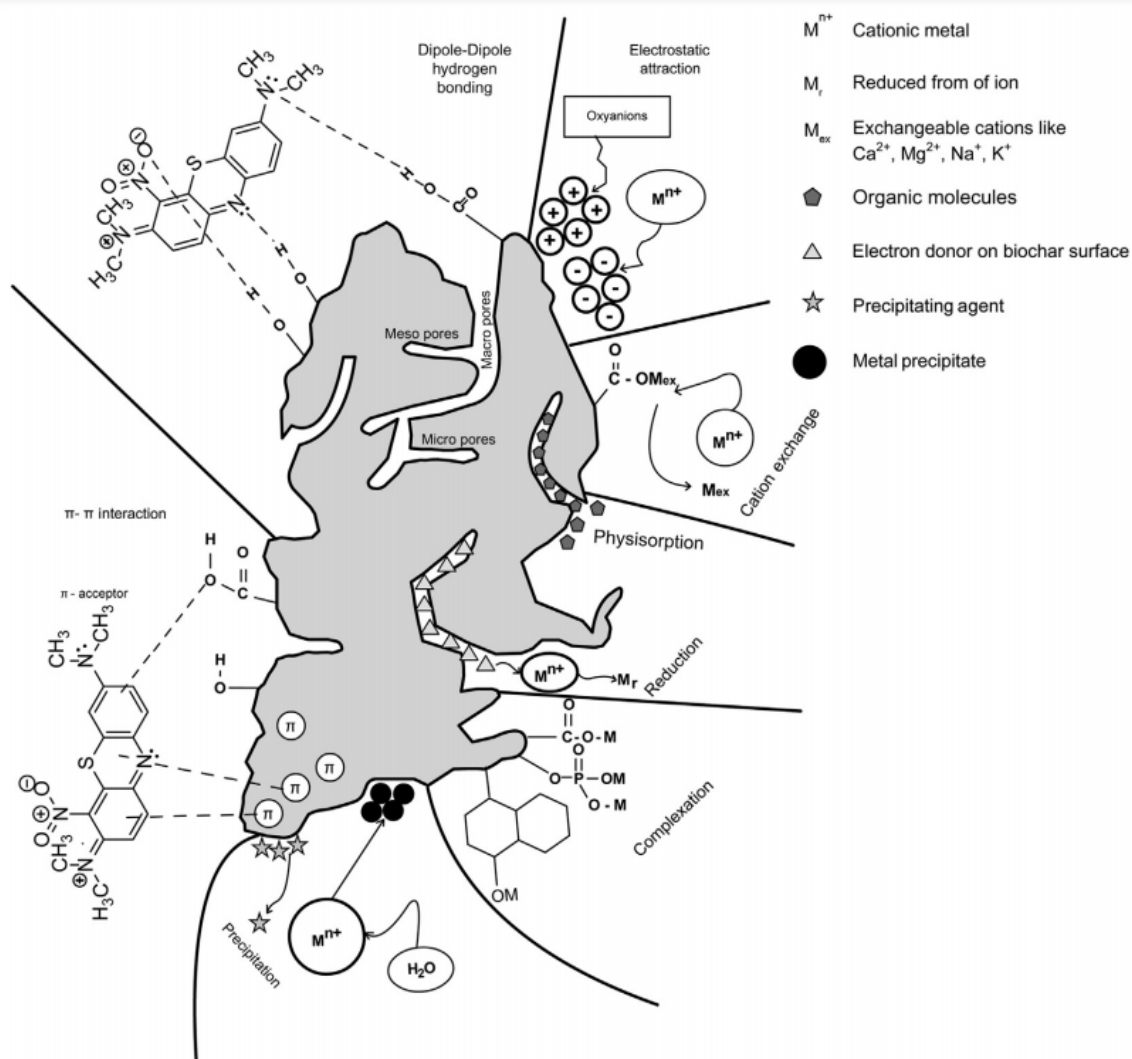
4.3.1 Základní informace o adsorpci

Adsorpce je povrchový jev, při kterém dochází k akumulaci atomů, molekul nebo iontů na rozhraní dvou fází, jako je pevná a kapalná látka nebo pevná látka a plyn. Adsorbovanou látkou je adsorbát a pevnou látkou, na které dochází k adsorpci, je adsorbent (Thomas a Crittenden, 1998; Dabrowski, 2001; Bansal a Goyal, 2005). Adsorpce je spontánní proces, který probíhá, pokud je volná energie adsorpce, ΔG_{ads} , negativní (Moreno-Castilla, 2004). K ΔH přispívá široká škála energií, které lze rozdělit na neelektrostatické a elektrostatické. Neelektrostatické interakce (ΔG_{non-el}) jsou takové, které působí mezi molekulami adsorbátu a bazálními vrstvami adsorbentu. Elektrostatické interakce (ΔG_{el}) působí mezi ionty adsorbátu a nabitým povrchem adsorbentu (Knappe, 2006). Jelikož se v systému zpravidla uplatňují oba typy interakcí současně, vyjadřujeme výslednou adsorpční energii pomocí vztahu:

$$\Delta G_{ads} = \Delta G_{non-el} + \Delta G_{el} \quad [1]$$

(Newcombe a Drikas, 1997).

Adsorpční mechanismy závisí na různých atributech biouhlu, včetně specifického povrchu, funkčních skupin povrchu, porézní struktury, minerálních složek, pH roztoku, technologie výroby a teploty pyrolýzy (Jung a kol., 2015). Adsorpci na biochar můžeme dělit pomocí dvou základních mechanismů na chemisorpci (chemická sorpce) a fyzisorpci (fyzikální sorpce) (Dabrowski, 2001; Bansal a Goyal, 2005). V některých případech může být uváděna ještě tzv. iontová adsorpce (LeVan a kol., 1997; Bjelopavlic a kol., 1999). Na Obr. 13 jsou znázorněné hlavní mechanismy adsorpce na biochar.



Obr. 13 - Ilustrace mechanismů adsorpce na biochar (Tereq a kol., 2019)

Principem fyzisorpce je poutání adsorbátu k povrchu adsorbentu prostřednictvím slabých mezimolekulových van der Waalových sil, které působí mezi všemi částicemi. Tuto reakci nazýváme nespecifickou, jelikož není vázána na konkrétní místa na povrchu adsorbentu. Díky van der Waalovým silám a nespecifitě může docházet na povrchu biocharu (adsorbentu) k tzv. adsorpci multimolekulární neboli vícevrstevné, tedy k tvoření více vrstev adsorbované látky, čímž je dosahováno větší adsorpční účinnosti (Dabrowski, 2001). Fyzisorpce je velmi rychlý proces, ke kterému dochází především za nízkých teplot. S rostoucí teplotou rychlost fyzikální sorpce klesá a může docházet k desorpci (zpětné uvolňování adsorbované látky) zpět do roztoku (Dabrowski, 2001; Bansal a Goyal, 2005).

Pokud se adsorbát poutá k povrchu adsorbentu pomocí chemické vazby, která vzniká sdílením elektronů, jde o tzv. chemisorpci. Na rozdíl od fyzikální sorpce je tato adsorpce specifická. Ke vzniku chemické vazby je nutná dostatečná aktivační energie, které je dosahováno pouze na tzv. aktivačních (aktivních) centrech na povrchu adsorbentu. Na tato centra je možné adsorbovat pouze jednu

(monomolekulární) vrstvu. Chemisorpce je díky nutnosti aktivační energie a vzniku pevné chemické vazby relativně pomalý proces a v mnoha případech nedochází k desorpci (Tuček a kol., 1988; Dabrowski, 2001).

Při procesu adsorpce na biochar zpravidla dochází ke spolupůsobení mechanismů interakcí, případně k přecházení z jednoho typu mechanismu na jiný v průběhu adsorpce (Quinlivan a kol., 2005). Aby bylo možné využít jedinečnosti biouhlu k adsorpci kontaminujících látek, je nutné porozumět mechanismům povrchové interakce (Tereq a kol., 2019).

4.3.2 Parametry ovlivňující adsorpci

Průběh adsorpce ovlivňuje mnoho faktorů, které lze dělit na chemické a fyzikální, nebo podle vlastností adsorbentu, adsorbátu a roztoku. Mezi vlastnosti adsorbentu řadíme typ adsorbentu, strukturu a chemismus povrchu, velikostní distribuci pórů a přítomnost a rozmístění funkčních skupin (Campinas a kol., 2006; Newcombe, 2006). Vlastnosti adsorbátu jsou například molekulová hmotnost, konformace molekul, přítomnost a rozmístění funkčních skupin, povrchový náboj či rozpustnost (Moreno-Castilla, 2004; Newcombe, 2006). Vlastnostmi roztoku rozumíme hodnotu pH, teplotu, iontovou sílu, koncentraci a chemické složení. Důležitými jsou ale i faktory ovlivňující průběh sorpčních pokusů v laboratoři, tzn. příprava adsorbentu, doba kontaktu adsorbentu a adsorbátu, metoda míchání a metoda separace (Sebben a Pendleton, 2015; Scheufele a kol., 2016). Vlastnosti roztoku mají jednoznačně zásadní vliv na celý proces adsorpce. Experimentální podmínky, ve kterých probíhá adsorpce, totiž přímo ovlivňují jak vlastnosti adsorbentu, tak vlastnosti adsorbátu a zároveň vytváří prostředí, které se podílí na zvýšení či snížení účinnosti procesu adsorpce (Moreno-Castila, 2004; Campinas a Rosa, 2006; Hnatuková a kol., 2011; Kopecká a kol., 2014; Čermáková a kol., 2017, Chen a kol., 2015).

4.3.2.1 Teplota

Jedním z faktorů ovlivňujících adsorpci je teplota (Moreno-Castila, 2004; Newcombe, 2006). Ačkoli není prozatím mnoho studií zabývajících se vlivem teploty roztoku na adsorpci, je dokázáno, že teplota roztoku může mít vliv na celou řadu procesů ovlivňujících průběh i účinnost adsorpce (Schreiber a kol., 2005). Konkrétně se jedná o nárůst či pokles rozpustnosti látek v adsorbátu, změnu adsorpční kapacity adsorbentu, změnu fyzikálně-chemických vlastností vody (hustoty, viskozity, povrchového napětí), nárůst či pokles kinetické energie adsorbátu aj. (Rivera-Utrilla a kol., 2003; Scheufele a kol., 2016).

Adsorpce může být jak exotermický, tak endotermický proces. Vliv teploty na adsorpci je závislý na termodynamice procesu adsorpce. Termodynamika je odvětví fyziky, které se zabývá vzájemnými vztahy a transformacemi mezi

chemickou, tepelnou a mechanickou energií. Termodynamické parametry pro adsorpci zahrnují změnu entalpie ΔH^0 [kJ. mol⁻¹], změnu entropie ΔS^0 [kJ.mol⁻¹.K⁻¹] a změnu Gibbsovy volné energie ΔG^0 [kJ. mol⁻¹] (Li a kol., 2015; Chang a kol., 2016).

Entalpie určuje, zda je chemická reakce exotermická či endotermická vzhledem k okolnímu prostředí. V případě, že je výsledná hodnota entalpie záporná, je reakce exotermní a platí, že s nárůstem teploty bude účinnost adsorpce klesat (Li a kol., 2015). Naopak, jestliže je hodnota entalpie kladná, reakce je endotermní a s nárůstem teploty se účinnost adsorpce bude zvyšovat (Aksu, 2002). Z hodnot entalpie lze také odvodit mechanismus adsorpce (fyzikální či chemická adsorpce). Obecně platí, že hodnoty entalpie v rozmezí 0 až -42 kJ. mol⁻¹ jsou typické pro fyzisorpci a hodnoty v rozmezí -42 až -125 kJ. mol⁻¹ jsou typické pro chemisorpci (Wang a kol., 2007; Bayramoglu, 2009).

Hodnota entropie určuje, zda je proces adsorpce disociativní či asociativní. Záporné hodnoty entropie indikují asociativní mechanismus procesu adsorpce, při kterém dochází k navázání adsorbované látky na povrch adsorbentu, tedy k adsorpci (Liu a kol., 2013). Kladné hodnoty entropie naznačují, že v procesu adsorpce převládá disociativní mechanismus, dochází tedy k desorpci (Saha a Chowdhury, 2011).

Gibbsova volná energie je známkou spontánnosti chemické reakce. Pokud je hodnota $\Delta G^0 < 0$ kJ. mol⁻¹, probíhá proces adsorpce (Bilgili, 2006). Čím zápornějších hodnot Gibbsova volná energie nabývá, tím probíhá proces adsorpce energeticky výhodněji (Saha a Chowdhury, 2011). Z Gibbsovy volné energie lze také určit mechanismus adsorpce. Hodnoty ΔG^0 v rozmezí od 0 do -40 kJ. mol⁻¹ jsou typické pro fyzisorpci (Belhamdi a kol., 2016) a v rozmezí od -80 do -400 kJ. mol⁻¹ pro chemisorpci (Wang a kol., 2006; Bayramoglu, 2009).

4.3.2.2 pH a iontová síla roztoku

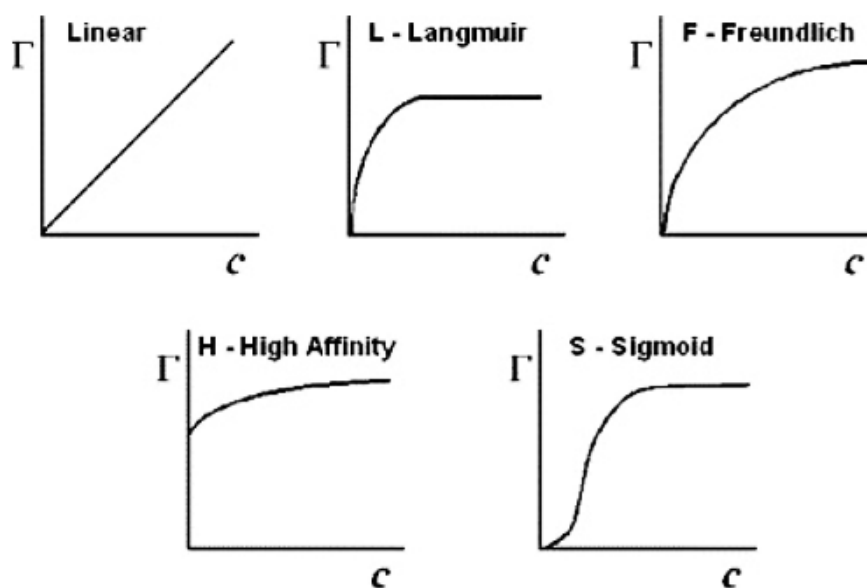
pH systému ovlivňuje adsorpční chování iontových či ionizovatelných organických a anorganických látek a určuje jak náboj povrchu adsorbentu, tak formy výskytu adsorbátu (Pitter, 2015). Při vyšším pH dochází v suspenzi k tvorbě hydratovaných oxidů či hydroxokomplexů se záporným povrchovým nábojem. Díky tomuto náboji poté může docházet k poutání kladně nabitých iontů z roztoku na adsorbent. V případě, že je pH roztoku nižší, dochází k vazbě vodíkového kationtu na adsorpční povrchy, které se tak nabíjí kladně a dochází k rozpouštění kationtů v roztoku (dojde ke kompetici mezi H⁺ a jinými kationty) (Moreno-Castila, 2004; Campinas a Rosa, 2006). Adsorpce aniontů naopak s klesajícím pH stoupá. Adsorpce nepolárních (neutrálních, hydrofobních) látek není hodnotami pH systému významně ovlivněna (Pitter, 2015; Moreno-Castila, 2004).

Iontová síla ovlivňuje charakter elektrostatických sil mezi adsorbátem a adsorbentem a tím se mění účinnost adsorpce. Zpravidla platí, že zvýšením iontové síly dochází k potlačení odpuzivých elektrostatických interakcí, a tím ke zvýšení účinnosti adsorpce (Moreno-Castila, 2004; Campinas a Rosa, 2006; Čermáková a kol., 2017). V případě, že mezi adsorbentem a adsorbátem převládají přitažlivé síly, dojde k potlačení těchto sil, a se zvyšující se iontovou silou nedochází ke zvýšení účinnosti adsorpce, ale k jejímu poklesu. Za podmínek, kdy je povrchová koncentrace sorbované látky vyšší, dochází mezi molekulami adsorbátu k odpuzivým silám a zvýšená iontová síla funguje jako tlumič těchto odpuzivých interakcí, a tím vede ke zvýšení účinnosti adsorpce (Newcombe a Drikas, 1997; Bjelopavlic, 1999).

4.3.3 Adsorpční izotermy

Adsorpční izotermy popisují závislost rovnovážné koncentrace adsorbátu v roztoku na povrchové koncentraci, tedy na množství látky adsorbované na adsorbent při konstantní teplotě. Z adsorpčních izoterm lze odvodit adsorpční kapacitu adsorbentu pro danou látku a popsat tak základní popis procesu adsorpce (Dabrowski, 2001; Bansal a Goyal, 2005).

Izoterm pro popis adsorpce existuje celá řada (Obr. 14), např. lineární, vysoké afinity, sigmoidální (Moreno-Castilla, 2004), Temkinova (Temkin a Pyzhev, 1940), Dubinin-Radushkevichova (Dubinin a kol., 1947), BET izoterma (Brunauer, Emmet, Teller) (Brunauer a kol., 1938) nebo Redlich-Petersonova (Redlich a Peterson, 1959). V úpravárenské adsorpci jsou však využívány izotermy Langmuirova a Freundlichova (Moreno-Castilla, 2004).



Obr. 14 - Základní typy adsorpčních izoterm (c - rovnovážná koncentrace adsorbátu v roztoku [mg. l^{-1}], Γ - povrchová koncentrace [mg. g^{-1}] (Moreno-Castilla, 2004)

Langmuirova izoterma je povrchový nelineární model, která popisuje adsorpci plynů na pevných látkách, a za určitých podmínek lze aplikovat i pro adsorpci z roztoků (Faust a Aly, 1998). Předpoklady pro aplikaci Langmuirovy adsorpční izotermy jsou:

1. Jedná se o monovrstevnou adsorpci, každé adsorpční centrum tedy může poutat pouze jednu částici.
2. Molekuly jsou adsorbovány jen na adsorpčních centrech.
3. Adsorbované částice se neovlivňují a nemohou migrovat po povrchu adsorbentu.
4. Všechna adsorpční centra jsou ekvivalentní, mají stejnou energii, charakter adsorbentu je homogenní – pravděpodobnost adsorpce je tedy uvažována na všech místech povrchu adsorbentu stejná.

(Langmuir, 1917)

Langmuirova adsorpční izoterma je vyjádřena vztahem [2]:

$$q_e = \frac{X_m b C_{eq}}{a + b C_{eq}} \quad [2]$$

kde q_e je množství adsorbované látky na jednotku hmotnosti adsorbentu [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$], C_{eq} je rovnovážná koncentrace látky v roztoku [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$], X_m je parametr, který odráží adsorpční kapacitu, b je konstanta udávající afinitu povrchu a heterogenitu distribuce energetických míst na povrchu (Langmuir, 1917).

Freundlichova adsorpční izoterma je nelineární adsorpční model popisující adsorpci ve vodných systémech. Na rozdíl od Langmuirovy adsorpční izotermy popisuje vícevrstevnatou heterogenní adsorpci (Freundlich, 1906). Předpoklady pro Freundlichovu adsorpční izotermu jsou:

1. Povrch adsorbentu má heterogenní charakter.
2. Adsorpční centra a jejich energie jsou rozloženy exponenciálně.
3. Adsorbované molekuly se navzájem ovlivňují.

(Freundlich, 1906)

Freundlichova adsorpční izoterma je vyjádřena vztahem [3]:

$$q_e = K_f C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad [3]$$

kde q_e je množství adsorbované látky na jednotku hmotnosti adsorbentu [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$], C_{eq} je rovnovážná koncentrace látky v roztoku [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$], K_f je parametr, který odráží adsorpční kapacitu [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$], n je konstanta, která udává afinitu povrchu a heterogenitu distribuce energetických míst na povrchu (Freundlich, 1906).

4.3.4 Využití biocharu jako adsorbentu k odstraňování kontaminantů z šedých vod

V důsledku zesílení lidských činností (např. průmysl, zemědělství a každodenní lidská činnost) se za poslední století stalo znečištění vody jedním z největších globálních problémů. Odhaduje se, že každý rok se do vodního prostředí uvolní více než 10 milionů tun antropogenních chemikálií a ve vodním prostředí bylo zjištěno více než 700 kontaminujících látek (Ali a Gupta, 2006). Biochar je díky svým vlastnostem již dlouho uznávaný jako adsorbent nechtěných látek v půdě či jako zdroj živin pro zlepšování úrodnosti půdy (Ahmad a kol., 2014; Vijayaraghavan, 2019), nicméně potenciál použití biouhlu v pokročilých oxidačních procesech jako nosného materiálu však byl realizován teprve nedávno (Kumar a kol., 2017; Kumar a kol., 2019; Rubeena a kol., 2018). Bylo zjištěno, že biochar je účinným adsorbentem při odstraňování široké škály znečišťujících látek, jako jsou EPs (Emerging pollutants), barviva, těžké kovy a další průmyslové chemikálie z odpadních vod (Leng a kol., 2015; Liu a kol., 2020; Shimabuku a kol., 2016; Tang a kol., 2019a, b).

V posledních letech se objevují studie, zabývající se adsorpčním odstraněním tzv. Emerging pollutants (EPs), tedy znečišťujícími látkami objevujícími se v povrchových i podzemních vodách v několika posledních letech, které mohou být možným budoucím zdrojem ohrožení. Jedná se např. o fenolové sloučeniny a léčiva (Deblonde a kol., 2011). Shimabuku a kol. (2016) uvádí ve své studii adsorpci sulfamethoxazolu na biouhlu z čistírenského kalu a z dřevní biomasy. Výsledky ukázaly, že biochar s vysokým obsahem popela (54,2–82,4%) vykazuje menší účinek znečištění v důsledku existence rozpuštěných organických látek v odpadních vodách ve srovnání s biocharem na bázi dřeva s nízkým obsahem popela (1,3–3,1%). Autoři dále spojili obsah popela s distribucí velikosti pórů a s přítomností kyslíkových skupin. Biouhel s vysokým obsahem popela vykazoval vyšší mesoporozitu než adsorbent s nízkým obsahem popela (Shimabuku a kol., 2016). Kalderis a kol. (2017) studovali adsorpční odstraňování 2, 4- dichlorfenolu pomocí biocharu z čistírenského kalu a dřevní štěpky. Mechanismus odstraňování znečišťujících látek závisel hlavně na elektrostatických přitažlivostech založených na pH a nekovalentních interakcích π - π (Kalderis a kol., 2017). Odstranění antibiotik, konkrétně tetracyklinů a doxycyklinů, pomocí biouhlu získaného z čistírenského kalu s vysokým obsahem železa syntetizovaného hydrotermálním postupem studovali Wei a kol. (2019a, b). Biouhel naplněný železem vykazoval velké povrchové plochy s velikostí částic přibližně 10 nm spolu s výskytem hydroxylových, karboxylových a aromatických skupin na povrchu. Maximální adsorpční kapacita pro eliminaci tetracyklinu a doxycyklinu byla stanovena na 104,86 mg. g⁻¹ a 128,98 mg. g⁻¹ (Wei a kol., 2019a, b).

Různé studie ukázaly, že biouhly jsou účinné i při odstraňování různých molekul barviva. Chen a kol. (2019) syntetizovali biochar pomocí kopyrolýzy čistírenského kalu a rýžových slupek (1: 1) při teplotě 500°C po dobu 2 hodin a tento materiál

použili k odstranění různých molekul barviva, včetně Reacted Blue 19 (RB), Acid Orange II (AO) a Direct Red 4BS (DR) a methylenové modři (MB). XRD analýza potvrdila, že molekuly barviva byly adsorbovány na aktivních adsorpčních místech fyzisorpcí. Účinek pH poskytl více důkazů, že elektrostatické interakce hrají hlavní roli při odstraňování barviva tímto materiálem. Vzhledem k aromatické struktuře těchto vybraných barviv se mohou s biouhlem vytvářet interakce $\pi-\pi$, což potvrzují výsledky XPS. Kinetická analýza potvrdila, že kroky omezující rychlost byly ovlivněny vnější difúzí a difúzí uvnitř částic. Adsorpční izotermické modelování odhalilo, že odstraňování barviv pomocí biouhlu je příznivé jak s jednovrstvým, tak s vícevrstevným pokrytím. Mechanismus odstraňování se měnil s ohledem na typ molekuly barviva, a tedy na jejich individuální interakci s biouhlem. Pořadí adsorpční kapacity získané pro různá barviva sledovalo pořadí: DR > AO > RB > MB. Studie termodynamiky odhalily, že adsorpce RB a MB byla endotermická, zatímco adsorpce DR a AO na biochar byla exotermická (Chen a kol., 2019).

Jiné studie se zabírají odstraňováním různých těžkých kovů a metaloidů včetně As, Cd, Pb, Hg, Cr a Cu a také jejich mechanismy odstraňování různými biouhly. Adsorpce Cd na biouhlu odvozeném z komunálního sekundárního čistírenského kalu pyrolyzovaného při 900°C byla studována Tan a kol. (2015) a maximální adsorpční kapacita byla stanovena na $42,80 \pm 2,38 \text{ mg. g}^{-1}$ s dávkou adsorbentu 0,2%. Odstranění bylo řízeno hlavně pH roztoku s adsorpční kapacitou přibližně 20 mg. g^{-1} pozorovanou pro pH nižší než 2,0 a přibližně 40 mg. g^{-1} adsorpční kapacitou pro pH vyšší než 3,0. Mechanismus odstraňování byl přičítán povrchovým srážením a iontovýměnným interakcím (Tan a kol., 2015). Imobilizace As^{3+} na biouhlu z čistírenského kalu byla zkoumána Zhangem a kol. (2015a, b). Biouhel pyrolyzovaný při 400°C po dobu 2 hodin vykazoval vyšší adsorpční kapacitu (3,08–6,04 mg. g^{-1}) než biouhel pyrolyzovaný při vyšších teplotách primárně v důsledku deoxygenace – dehydrogenačních reakcí a ztráty aktivních míst. Vzhledem k pufrací kapacitě biouhlu bylo odstranění As^{3+} nezávislé na pH při pH nižším než 8,0 (Zhangem a kol., 2015a, b). V nedávné práci bylo popsáno adsorpční odstranění Cd^{2+} na biouhlu získaném při společné pyrolýze rýžové slámy a kalu. Bylo zjištěno, že maximální adsorpční kapacita je 127,46, 105,39 a 87,62 mg. g^{-1} pro biouhly získané při teplotách pyrolýzy 700, 500 a 300 °C, což je vyšší než u biouhlu jen z čistírenského kalu (57,88, 56,12 a 52,53 mg. g^{-1} získaný při 500, 700 a 300°C). Maximální odstranění Cd^{2+} na kopyrolyzovaném biouhlu bylo způsobeno hlavně výměnou kationtů a srážením (76,1% - 80,8%), zatímco odstranění na biouhlu odvozeném od kalu dominovala koordinace s elektrony π (59,2% - 62,9%) (Gao a kol., 2019).

Vědci Yang a kol. (2018), Saadat a kol. (2018), Li a kol., (2019a), Zhang a Wang (2016) a Tang a kol. (2019a, b) aj. studovali odstraňování fosforečnanů a dusičnanů z odpadních vod pomocí biocharu. Výsledky ukazovali, že biochary z široké škály surovin vykazují vynikající adsorpční kapacitu pro fosforečnany i dusičnany (Yang

a kol., 2018; Saadat a kol., 2018; Li a kol., 2019a; Zhang a Wang, 2016; Tang a kol., 2019a, b).

Ověřování výkonu biouhlu zaměřené na adsorpční kapacitu je omezené, protože různé experimentální podmínky silně ovlivňují výkon biouhlu a jsou citlivé na počáteční plnění koncentrace cílové kontaminující látky. Obecně se adsorpční kapacita biouhlu zvyšuje se zvyšující se počáteční koncentrací kontaminující látky ale srovnání kapacity různých biouhlů získaných z různých experimentálních podmínek poskytuje malý přehled. Naproti tomu srovnání rozdělovacích koeficientů (K_p) je vysoce oceňováno pro hodnocení adsorpce za různých podmínek, zejména při různých počátečních koncentracích kontaminující látky (Gopinath a kol., 2021). Pro systém adsorpce pevná látka-kapalina je K_p definován jako poměr koncentrace adsorbátu na adsorbentu nebo pevné fázi (mg. g^{-1}) k rovnovážné koncentraci adsorbátu v kapalně fázi (mg. l^{-1}) (Huang a kol., 2020). K_p znamená sílu interakcí adsorbent-adsorbát normalizací účinků změny v optimálních provozních podmínkách a může nabídnout podstatný praktický základ pro zkoumání skutečného výkonu adsorbentů bez ohledu na modifikaci v optimálních experimentálních podmínkách. Hodnoty K_p lze použít jako efektivní metriku výkonu k posouzení skutečné síly adsorbentu, na rozdíl od konvenční adsorpční kapacity (Palansooriya a kol., 2019), protože adsorpční kapacita může být ovlivněna výběrem počátečních koncentrací náplně.

V tomto aspektu mohou být hodnoty adsorpční kapacity užitečné při srovnání výkonů sorbentů, kde jsou provozní podmínky stejné, ale pouze v případě, že počáteční koncentrace jsou také stejné. Tyto hodnoty však mají malý význam, pokud se pokusíme použít takovou metriku k porovnání výkonů naměřených za různých experimentálních podmínek, kde jsou počáteční zátěžové koncentrace náhodně vybrány napříč studiemi (Vikrant a kol., 2020). Na základě všech těchto studií lze tedy odvodit, že vysoká účinnost odstraňování konatminantů pomocí biouhlu je způsobena synergickým účinkem více než jednoho reakčního mechanismu (Gopinath a kol., 2021).

5. Metodika experimentu

5.1 Charakteristika materiálu

Pro tento pokus byly použity vzorky čtyř typů biocharů o frakci 0,2 – 0,6 mm získaných z Akademie věd ČR. Pro porovnání adsorpční kapacity byly použity biochary ze dvou různých vstupních surovin a pro určení vlivu teploty pyrolýzy na adsorpci byly pyrolyzované při nízké a vysoké teplotě (350°C a 600°C). Jednotlivé typy biouhlů a jejich značení jsou představeny v Tab. 8.

Surovina	Symbol	Teplota pyrolýzy [°C]	Frakce [mm]
Typha (orobinec)	BCHTL	350	0,2 – 0,6
Typha (orobinec)	BCHTH	600	0,2 – 0,6
Smrk	BCHSL	350	0,2 – 0,6
Smrk	BCHSH	600	0,2 – 0,6

Tab. 8 - vstupní suroviny, značení, teplota pyrolýzy a frakce biouhlů použitých pro experiment

Před zahájením experimentu byla pro vstupní suroviny a pozorované biouhly stanovena proximální, základní a BET analýza Tab. 9.

Parametr	Biomasa ze smrku	Biomasa z Typhy	BCHSL	BCHSH	BCHTL	BCHTH
Proximální analýza						
pH [-]				11.2		
Popel [%]	0.3	8.5	1.4	10.6	26.4	40.8
h ^d [%]	99.7	91.5	98.6	89.4	73.6	59.2
V ^d [%]	84.9	73.3	39.0	1.30	30.6	23.3
FC ^d [%]	14.8	18.2	59.6	88.1	43.0	35.9
Vlhkost [%]	7.9	9.6	2.5	0.00	2.2	1.7
Základní analýza						
C ^d [%]	49.6	45.4	70.5	87.0	55.4	40.2
H ^d [%]	6.1	5.8	2.4	0.911	2.5	1.3
N ^d [%]	0.0	1.4	0.1	0.359	2.4	1.7
O ^d [%]	43.9	38.8	25.6	0.908	13.3	16.0
H/C [-]	1.47	1.52	0.40	0.125	0.53	0.40
O/C [-]	0.66	0.64	0.27	0.00783	0.18	0.30
BET analýza						
S _{BET} [m ² /g]	–	–	218	564	2.6	50
S _{meso} [m ² /g]	–	–	64	258	2.2	32
V _{tot} [mm ³ _{liq} /g]	–	–	121	443	5.0	62
V _{micro} [mm ³ _{liq} /g]	–	–	79	162	0.2	9.0

Tab. 9 - výsledky analýzy vstupní biomasy a biocharů

5.2 Analýza vzorků

5.2.1 Analýza anorganických kontaminantů

Koncentrace boru byla analyzována pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou (ICP-OES, Agilent 730, Agilent Technologies, USA).

Analýza aniontů (dusičnanů a fosforečnanů) byla provedena za použití iontového chromatografu 883 Basic IC Plus Metrohm s kolonou Metrosep A Supp 5, 15 cm x 4 mm, velikost pórů 5 μm (Metrohm 6.1006.520). Mobilní fáze byla složena z 3,2 mM uhličitanu sodného a 1,0 mM hydrogenuhlčitanu sodného. Průtok byl 0,7 ml / min a vstříkovaný objem byl 20 μl .

Analýza amonných iontů byla provedena fotometricky pomocí metody indofenolové modři (ISO 7150-1: 1984) a měření absorbance pomocí spektrometru Cary 60 UV-Vis (Agilent). pH bylo měřeno pomocí WTW pH metru 3630 IDS s elektrodou IDS pH SenTix® 940.

5.2.2 Analýza organických kontaminantů

Kvantifikace benzotriazolu, methylparabenu a diklofenaku byla provedena pomocí vysoce účinného kapalinového chromatografu (HPLC) spojeného s detektorovým systémem diodového pole Ultimate 3000 (Thermo Scientific, Pragolab, Česká republika). Kapalinové separace bylo dosaženo použitím kolony C18 Hypersil™ Gold (250 mm \times 4,6 mm; velikost pórů: 5 μm) (Thermo Scientific, Pragolab, Česká republika) s kompatibilní předkolonou (Thermo Scientific, Pragolab, Česká republika). Kolonová komora byla udržována na teplotě 20°C. Mobilní fázi tvořil mravenčan amonný ve vodě o koncentraci 10mM s upravený pH na 3,4 kyselinou mravenčí (fáze A) a acetonitril (fáze B). Gradientový program byl: 0-3,5 min, 35% fáze B; 6-9 min 90% fáze B; 11,5-13,5 min. 35% fáze B. Průtok byl 1,0 ml/min. Injekční objem byl 20 μl pro všechny typy vzorků. Sloučeniny byly kvantifikovány pomocí lineární kalibrace vypočítané pomocí alespoň 7 kalibračních úrovní. Retenční časy (RT) analyzovaných sloučenin byly: 4,9 minuty pro benzotriazol, 7,7 minuty pro methylparaben a 10,3 minuty pro diklofenak. Sloučeniny byly kvantifikovány při následujících vlnových délkách: 255 nm pro methylparaben a benzotriazol, a 277 nm pro diklofenak. Mez detekce (LOD) byla 0,05 mg / l limit kvantifikace (LOQ) 0,1 mg / l. Hodnoty LOD byly definovány pro S / N (signál k šumu) na úrovni 3 a hodnoty LOQ na úrovni 10. Data byla vyhodnocena pomocí softwaru Dionex Chromeleon™ 7.2.

Analýza aniontových povrchově aktivních látek (SIDS) byla provedena fotometricky metodou methylenové modři (ISO 7875-1-2-1984) s použitím kyvetových testů LCK332 (Hach-Lange, Česká republika) a měření koncentrace spektrometrem DR3900 (Hach-Lange, Česká republika). pH bylo měřeno pomocí WTW pH metru 3630 IDS s elektrodou IDS pH SenTix® 940.

5.3 Stanovení doby ekvibrace

5.3.1 Anorganické kontaminanty

Pro test bylo nutné připravit roztoky pro každý typ biocharu a kontaminantu samostatně.

Dávkové testy byly provedeny v 15 ml PP zkumavkách obsahujících 12 ml roztoku s 0,15 g biouhlu. Roztok obsahoval jediný kontaminant a 0,01 M CaCl₂. Lahvičky byly třepány bez přístupu světla za použití vertikální třepačky při 40 ot / min a při konstantní teplotě 22°C. Po určitém intervalu byl celý obsah lahvičky odstraněn z třepačky, filtrován a připraven k analýze (viz kapitola 5.2.1). Tento postup byl totožný pro kontaminanty B, NO₃⁻, PO₄³⁻ a NH₄⁺.

5.3.2 Organické kontaminanty

Stanovení doby ekvibrace bylo prováděno pro kontaminant S1DS.

Pro test byly připraveny 4 borosilikátové lahve o objemu 150 ml, do kterých bylo naváženo 0,1 g daného biouhlu (pro každý biochar 1 lahev) a 100 ml roztoku obsahujícího kontaminující látku a 0,01 M CaCl₂. Do jedné lahve byl připraven kontrolní roztok neobsahující kontaminant. Lahve byly třepány bez přístupu světla na orbitální třepačce při 150 otáčkách za minutu a při konstantní teplotě 22°C. Alikvoty (2 ml) roztoku byly odebírány v daných intervalech, filtrovány a připraveny k analýze (viz kapitola 5.2.2).

5.4 Stanovení adsorpčních izoterm

5.4.1 Anorganické kontaminanty

Pro stanovení adsorpčních izoterm anorganických kontaminantů byly provedeny vsádkové adsorpční testy. Nejprve byl připraven zásobní roztok daného kontaminantu o koncentraci 1 g/l a zásobní roztok CaCl₂ o koncentraci 0,01M. Testy byly prováděny při 9 počátečních koncentracích dané kontaminující látky.

Pro každý kontaminant tedy bylo připraveno 9 odměrných baněk o objemu 100ml. Do odměrných baněk bylo pipetováno 0, 1, 2, 5, 10, 20, 50, 80 a 100 ml zásobního roztoku obsahující kontaminanty. Dále byl přidán 1 ml roztoku CaCl₂. Všechny baňky byly doplněny deionizovanou vodou po rysku.

Poté bylo vždy do 8 PP zkumavek o objemu 15 ml naváženo 0,15g biouhlu a jedna byla připravena pro kontrolní vzorek bez biouhlu (celkem pro 4 druhy biouhlu tedy 36 zkumavek pro jeden kontaminant). Do těchto zkumavek bylo pipetováno 12 ml z připravených roztoků o dané koncentraci (nejvíce koncentrovaný roztok sloužil pro kontrolu bez biouhlu). Lahvičky byly třepány ve tmě za použití vertikální třepačky při 40 ot / min a při konstantní teplotě 22°C a po stanovenou dobu bylo nutné dosáhnout rovnováhy. Po uplynutí reakční doby byly vzorky

filtrány. Pro každý vzorek byl použit separátní 0,22 μm polyethersulfonový stříkačkový filtr. Následně byl 1 ml vzorku odpipetován do violek, všechny lahvičky byly řádně uzavřeny a označeny a roztoky byly analyzovány (viz kapitola 5.2.1).

Výsledky z analýzy byly zaznamenány do tabulky v MS Excel, která obsahovala pro všechny vzorky hmotnost biocharu [g], koncentraci kontaminantu v roztoku před sorpčním procesem [mg/l], koncentraci kontaminantů v roztoku po sorpčním procesu a množství adsorbované látky na jednotku hmotnosti adsorbentu [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$]. Poté byly v programu Statistica vytvořeny Langmuirovy a Freundlichovy nelineární regrese pomocí metody nejmenších čtverců pro každý typ biouhlu. Parametry X_m , b , K_f a n Langmuirovy a Freundlichovy rovnice byly odhadnuty pomocí nelineární metody odhadu Levenberg-Marquardt. Po odhadu parametrů byl použit 95% interval spolehlivosti pro vytvoření nelineárních izoterm Langmuirova a Freundlichova typu.

5.4.2 Organické kontaminanty

Adsorpční izotermy pro kontaminant SIDS byly stanoveny pomocí vsádkových testů. Nejprve byly připraveny dva zásobní roztoky, a to roztok obsahující kontaminant o koncentraci 1 g/l a roztok CaCl_2 o koncentraci 0,01M. Testy byly prováděny při 9 počátečních koncentracích dané kontaminující látky a zahrnovaly kontrolní roztok bez biouhlu nebo bez kontaminující látky.

Do 9 odměrných baněk o objemu 100ml bylo pipetováno 2, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 80 a 100 ml zásobního roztoku obsahujícího kontaminanty. Poté byl přidán 1ml roztoku CaCl_2 a baňky byly doplněny deionizovanou vodou po rysku.

Poté bylo do osmi 100ml skleněných lahví naváženo 0,08 g biouhlu a jedna byla připravena pro kontrolní vzorek bez biouhlu. Do těchto lahví bylo pipetováno 80 ml z připravených roztoků o dané koncentraci (nejvíce koncentrovaný roztok sloužil pro kontrolu bez biouhlu). Lahve byly protřepávány bez přístupu vzduchu na orbitální třepače při 150 otáčkách za minutu a při konstantní teplotě 22°C a po stanovenou dobu. Po uplynutí reakční doby byly vzorky filtrovány 0,22 μm polyethersulfonovým stříkačkovým filtrem. Následně byl 1ml vzorku odpipetován do violek, všechny lahvičky byly řádně uzavřeny a označeny a roztoky byly analyzovány (viz kapitola 5.2.2).

Výsledky byly vyhodnoceny stejným způsobem, jako anorganické kontaminanty.

5.5 Vliv pH na sorpci NH_4^+ a NO_3^-

Metodika tohoto testu byla založena na protokolu Fidela a kol. (2018). Test byl proveden pouze s biouhlem ze smrkové biomasy pyrolyzované při 600°C (dle předchozího měření biochar s nejlepší adsorpční schopností). Za účelem rozpuštění a odstranění rozpustných solí a zásad, zajištění homogenní saturace ionty a odstranění přebytečných solí bylo BCHSL potřeba upravit. Nejprve byl biochar promyt třikrát po dobu 24 hodin 0,05M roztokem HCl, poté dvakrát po dobu 8 hodin

1M roztokem CaCl_2 a na konec čtyřikrát deionizovanou H_2O po dobu 0,5 hodin. Promývání bylo prováděno v 500ml borosilikátové lahvi s uzávěrem s 400 ml daného roztoku a 10 g biocharu. Obsah byl protřepán na rotační třepače po danou dobu. Po ukončení všech kroků promývání byl biochar sušen při 65°C po dobu 72 hodin.

Pro samotný pokus bylo potřeba nejprve připravit zásobní roztok NH_4NO_3 o koncentraci 13,75 mmol/l obsahující 52,5 mg/l N- NH_4 a 52,5 mg/l N- NO_3 . Ten byl připraven rozpuštěním 0,3 g NH_4NO_3 do 1L H_2O . Následně bylo připraveno čtrnáct odměrných baněk o objemu 50 ml (zamýšleno jako 7 duplikátů při dané úrovni pH). Do odměrných baněk bylo napipetováno 5 ml roztoku NH_4NO_3 a doplněno H_2O po rysku, aby se získala koncentrace N- NH_4 a N- NO_3 rovna 10,5 mg/l. Jednotlivé odměrné baňky byly označeny a bylo v nich upraveno pH pomocí NaOH nebo HCl tak, aby bylo v rozmezí 4-8,5 (vždy 2 kontrolní vzorky o přibližně stejném pH). Následně bylo naváženo do čtrnácti borosilikátových lahví 0,1 g BCHSH a přidáno 25 ml roztoku o konkrétním pH. Takto připravené vzorky byly po dobu 24 hodin míchány na rotační třepače, poté byly filtrovány. Pro každý vzorek byl použit separátní 0,22 μm polyethersulfonový stříkačkový filtr. Následně byl 1ml vzorku odpipetován do violek, všechny lahvičky byly řádně uzavřeny a označeny a roztoky byly analyzovány (viz kapitola 5.2.1). Výsledné hodnoty byly zpracovány v MS Excel.

5.6 Dynamický test

Dynamický test byl proveden ve skleněných kolonách (1 x 10cm, DxL) při průtoku 1,2ml/min. Tok přítoku a odtoku byl řízen dvěma samostatnými peristaltickými čerpadly, aby se udrželo konstantní nasycení vodou v kolonách. Kolony byly provozovány v režimu downflow. Kolony byly naplněny 1 g biouhlu BCHSH a byly testovány dvakrát. Test sestával z počáteční sorpční fáze a následné desorpční fáze. Trvání každé fáze bylo 20 hodin. Složení roztoku použitého v sorpční fázi bylo 45-50 mg/l BTR, MPB, DCF, každý, a 70 mg/l S1DS v 0,01 M CaCl_2 . Roztok použitý v desorpční fázi byl 0,01 M CaCl_2 . Vzorky přítoků byly odebrány na začátku experimentu a vzorky odtoků byly odebírány automatickým vzorkovačem ve 22 intervalech pro každou fázi. Sorpční kapacita byla vypočtena na základě studie Barros a kol. (2013).

5.7 Vliv tenzidu S1DS na sorpci BTR, DCF, MPB

Tento experiment byl prováděn se třemi různými koncentracemi roztoku S1DS. Nejprve byly připraveny zásobní roztoky S1DS. První zásobní roztok byl připraven o koncentraci 0,1 g/l, druhý o koncentraci 1 g/l a třetí o koncentraci 10g/l. Dále byl připraven zásobní roztok o koncentraci 1 g/l obsahující kontaminanty BTR, DCF a MPB.

Pro každou koncentraci zásobního roztoku SIDS bylo připraveno 8 odměrných baněk o objemu 100 ml. Do všech těchto baněk bylo přidáno 5 ml zásobního roztoku SIDS (výsledné koncentrace SIDS ve vzorcích byla tedy 5, 50 a 500 g/l). Dále byl přidán 1 ml 1M roztoku CaCl_2 a do jednotlivých baněk bylo pipetováno 5, 10, 20, 30, 50, 65, 80 a 94 ml zásobní roztok obsahující kontaminanty BTR, DCF a MPB. Všechny baňky byly po rýsku doplněny deionizovanou vodou. Tento postup byl proveden pro všechny koncentrace.

Následně bylo připraveno pro pokus 48 PP zkumavek o objemu 50 ml. Do 24 zkumavek bylo naváženo $0,0400 \pm 0,01\text{g}$ BCHSH. Zbylých 24 zkumavek sloužilo jako kontrolní vzorky. Z odměrných baněk s připravenými roztoky bylo vždy pipetováno 40 ml o stejné koncentraci do zkumavky s biocharem i bez biocharu.

Takto připravené zkumavky byly míchány po dobu 24 hodin bez přístupu světla na vertikální třepače při 40 otáčkách za minutu. Po uplynutí reakční doby byly vzorky filtrovány separátním $0,22\ \mu\text{m}$ polyethersulfonový stříkačkový filtr. Následně byl 1 ml vzorku odpipetován do violek, všechny lahvičky byly řádně uzavřeny, označeny a vzorky byly analyzovány metodou HPLC (viz kapitola 5.2.2). U zbylého roztoku ve zkumavkách bylo změřeno pH. Výsledky byly zpracovány pomocí programu MS Excel a Statistica.

5.8 Vliv teploty na sorpci BTR, DCF, MPB

Tento test byl prováděn při teplotách 10, 22 a 34°C . Vzorky na tyto testy byly připravovány stejným způsobem.

Nejprve byl připraven zásobní roztok o koncentraci 1 g/l obsahující kontaminanty BTR, DCF a MPB a zásobní roztok CaCl_2 o koncentraci 1M. Oba zásobní roztoky, demineralizovaná voda a laboratorní sklo potřebné pro pokus byly vloženy vždy na 24 hodin do inkubátoru nastaveného na danou teplotu.

Poté bylo připraveno 48 zkumavek o objemu 50 ml. Do 24 zkumavek bylo naváženo $0,0400 \pm 0,01\text{g}$ BCHSH. Zbylých 24 zkumavek sloužilo jako kontrolní vzorky. Následně se do připravených 8 odměrných baněk o objemu 100 ml pipetovalo 5, 10, 20, 30, 50, 65, 80 a 94 ml vytemperovaného zásobního roztoku s kontaminanty BTR, DCF a MPB, a 1 ml zásobního roztoku CaCl_2 . Z odměrných baněk s připravenými roztoky bylo vždy pipetováno 40 ml o stejné koncentraci do zkumavky s biocharem i bez biocharu.

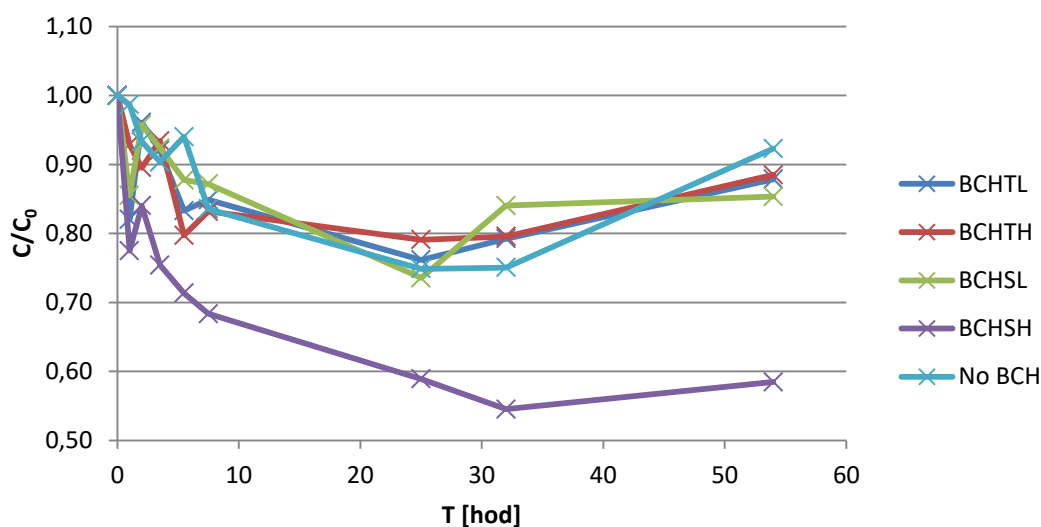
Takto připravené zkumavky byly vloženy na 24 hodin na vertikální třepače při 40 otáčkách za minutu do inkubátoru. Po uplynutí reakční doby byly vzorky filtrovány. Následně byl 1 ml vzorku odpipetován do violek, všechny lahvičky byly řádně uzavřeny, označeny a vzorky byly analyzovány metodou HPLC (viz kapitola 5.2.2). U zbylého roztoku ve zkumavkách bylo změřeno pH. Výsledky byly zpracovány v programu MS Excel a následně byly vyhodnoceny Langmuirovy a Freundlichovy adsorpční nelineární izotermy pomocí programů Statistica.

6. Výsledky

6.1 Stanovení doby ekvilibrace

Stanovení doby ekvilibrace anorganických kontaminantů (B , NO_3^- , PO_4^{3-} a NH_4^+) bylo provedeno dle postupu popsaného v kapitole 5.3.1. Výsledky tohoto testu nebyly v dostatečné kvalitě, aby bylo možné odečíst dobu ekvilibrace. Pro pokus nebyl vhodně použit poměr biochar/kontaminant. Pro stanovení doby ekvilibrace by bylo zapotřebí provést pokus s jinak zvoleným poměrem. Čas ekvilibrace pro stanovení adsorpčních modelů byl tedy stanoven na základě normy OECD 106, a to na 24 hodin.

Stanovení doby ekvilibrace pro kontaminant SIDS je znázorněno na Obr. 15. Graf znázorňuje poměr C/C_0 v závislosti na čase v roztoku s daným biouhlem. Hodnota C/C_0 je poměr koncentrací kontaminantu v roztoku před adsorpcí a po adsorpci na biochar. Klesající tendence této hodnoty znamená zvyšující se proces adsorbování. Nejlepší adsorpční schopnost prokázal BCHSH, který měl po 54 hodinách hodnotu C/C_0 rovnou 0,58. Ostatní typy biouhlu vykazovaly podobnou, avšak obecně nízkou adsorpční schopnost.

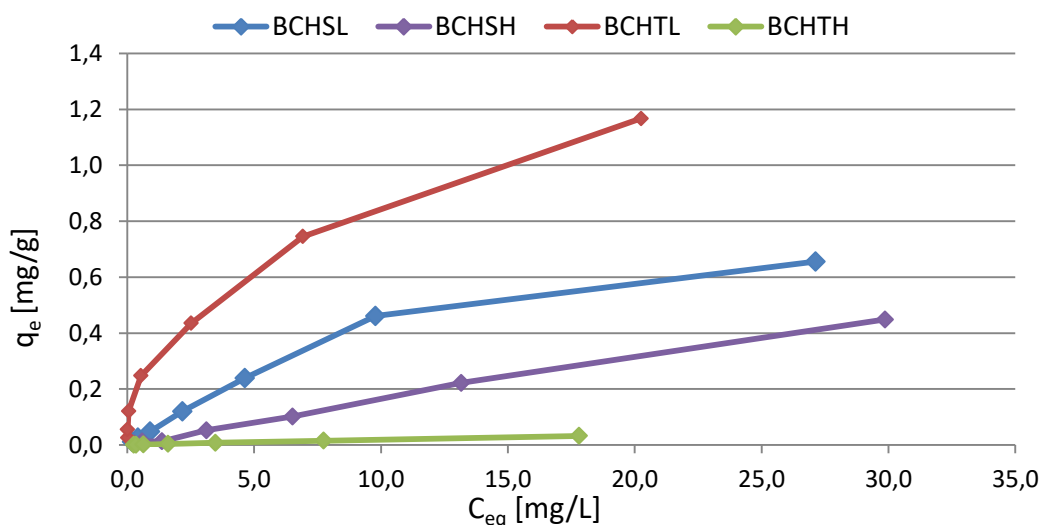


Obr. 15 - Stanovení doby ekvilibrace SIDS

Stanovení doby ekvilibrace pro kontaminanty BTR, DCF a MPB uvádí ve své diplomové práci A. Šabršulová (2020). Studie byla provedena pro stejné typy biouhlu, a to pro BCHTL, BCHTH, BCHSL a BCHSH. Výsledky studie ukázaly, že biouhel ze smrku, konkrétně BCHSH, je velmi účinný adsorbent oproti adsorbentu z typhy. Čas ekvilibrace pro BTR, DCF a MPB byl stanoven na 24 hodin a následně doporučen pro další výzkum adsorpce těchto kontaminantů na biochar (Šabršulová, 2020).

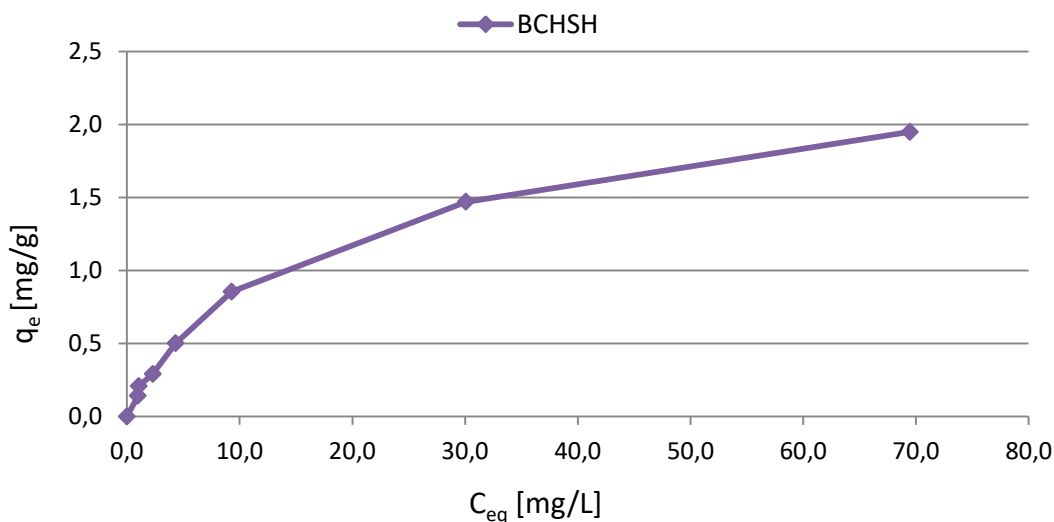
6.2 Adsorpční kapacita biouhlu

Porovnání procesu adsorpce amoniakálních iontů na jednotlivé druhy biouhlu je vidět na Obr. 16. Graf znázorňuje vtaž q_e v závislosti na C_{eq} , kde q_e je množství adsorbované látky na jednotku hmotnosti adsorbentu [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$], C_{eq} je rovnovážná koncentrace látky v roztoku [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]. Během vsádkového experimentu vykazoval nejlepší adsorpční kapacitu BCHTL, zatímco BCHTH vykazoval nejnižší adsorpční kapacitu. Maximální koncentrace NH_4^+ sorbovaného na BCHTL, BCHSL, BCHSH a BCHTH byly rovny 1.167, 0.656, 0.448, 0.032 mg/g. Účinnost adsorpce NH_4^+ měla u všech roztoků celkově rostoucí tendenci, nedocházelo tedy k desorpci.



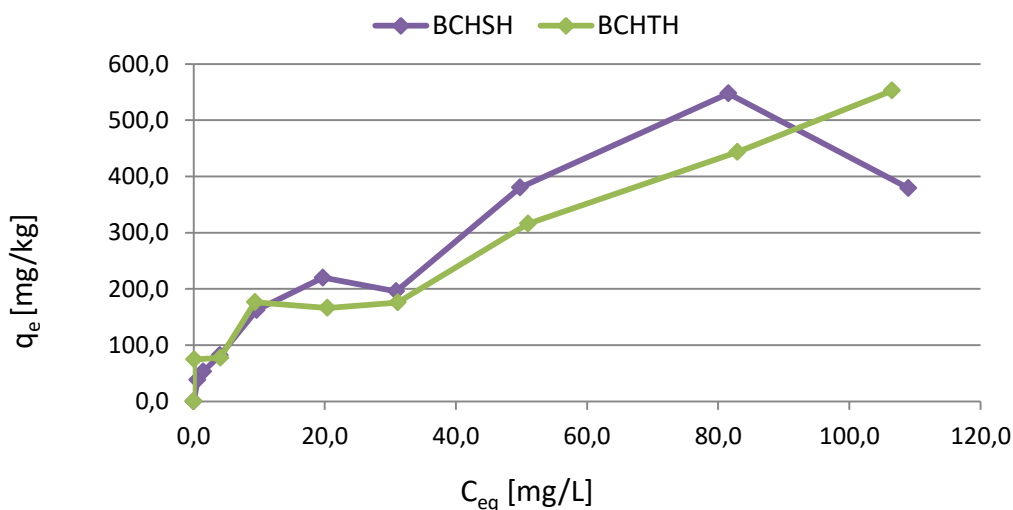
Obr. 16 – porovnání adsorpce NH_4^+ na biocharu BCHSL, BCHTL, BCHTH, a BCHSH

Během vsádkového experimentu adsorpce NO_3^- vykazoval nejlepší adsorpční kapacitu BCHSH. V případě ostatních biouhlů (BCHSL, BCHTH a BCHTL) docházelo k příliš nízké adsorpci až k desorpci a výsledky nebyly pro stanovený poměr biouhel/kontaminant dostatečně kvalitní. Proces adsorpce dusičnanu na BCHSH je vidět na Obr. 17. Účinnost adsorpce NO_3^- na BCHSH měla celkově rostoucí tendenci. Maximální dosažená koncentrace NO_3^- adsorbovaná na BCHSH byla 1,949 mg/g. To, zda by rostoucí tendence přetrvávala, by prokázaly testy se zvýšenou koncentrací kontaminantu v roztoku.



Obr. 17 - adsorpce NO₃⁻ na biochar BCHSH

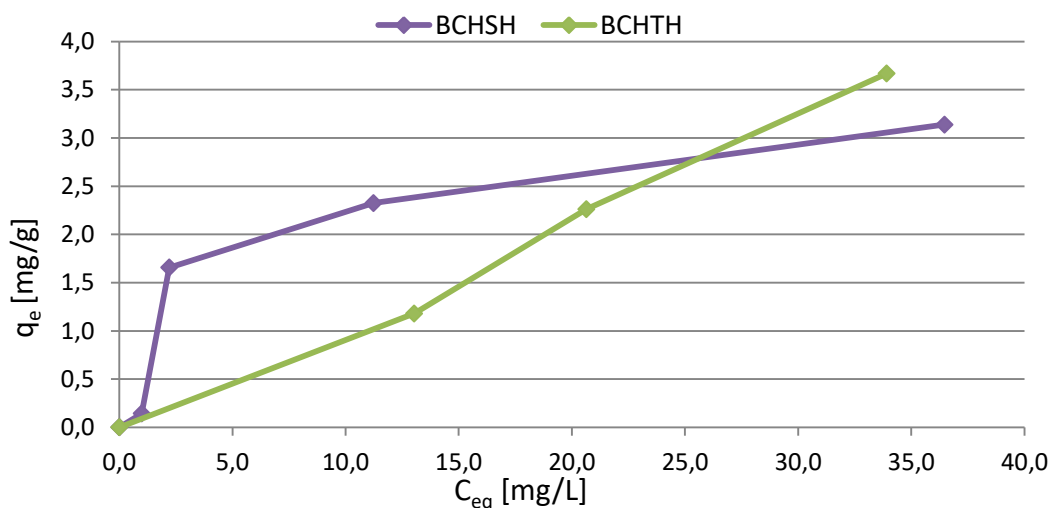
Adsorpční proces boru na jednotlivé biochary je znázorněn na Obr. 18. V tomto případě docházelo podobně jako u předchozích experimentů k příliš nízké adsorpci až k desorpci u biocharů BCHTL a BCHSL. Účinnost adsorpce boru na BCHSH a BCHTH měla celkově rostoucí tendenci, s výjimkou 2 klesajících trendů u BCHSH, které by mohly být výsledkem desorpce. Maximální koncentrace boru adsorbovaného na BCHTH byla rovna 552,7 mg/kg a na BCHSH byla rovna 547,5 g/kg. BCHTH tedy vykazoval lepší adsorpční schopnost.



Obr. 18 - adsorpce B na biochar BCHTH a BCHSH

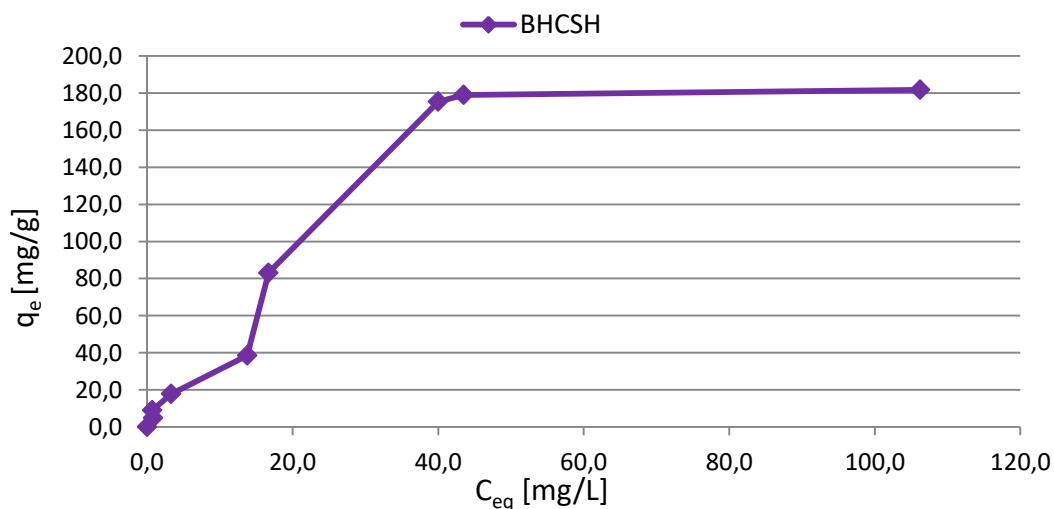
Adsorpční proces fosforečnanů na biochary BCHTH a BCHSH je znázorněn na Obr. 19. Stejně jako u adsorpce boru docházelo k příliš nízké adsorpci

až k desorpci u biocharů BCHTL a BCHSL. Výsledky adsorpce ukázaly, že maximální dosažená koncentrace PO_4^{3-} na BCHTH byla 3,668, zatímco maximální dosažená koncentrace PO_4^{3-} na BCHSH byla 3,140. Účinnost adsorpce měla v obou případech rostoucí tendenci a v průběhu experimentu nedocházelo k desorpci.



Obr. 19 - adsorpce PO_4^{3-} na biochary BCHTH, a BCHSH

Adsorpční proces SIDS na jednotlivé biochary byl nejprve proveden s vyšší hmotností biocharu v roztoku. Výsledky ukázaly, že nejlepší adsorpční kapacitu vykazuje BCHSH. Z tohoto pokusu však nebylo kvůli úplné adsorpci možno stanovit adsorpční proces, proto byl proveden nový experiment s jiným poměrem biochar/kontaminant, který je popsán v metodice 5.4.2. Výsledky tohoto experimentu jsou znázorněné na Obr. 20.



Obr. 20 - adsorpce SIDS na biochary BCHTL s větším množstvím roztoku

6.3 Stanovení adsorpčních izoterm

Parametry popisující adsorpční izotermu boru, amonných iontů, fosforečnanů, dusičnanů a tenzidu S1DS jsou uvedeny v Tab. 10. Tabulka obsahuje koeficient rozdělení K_D spolu s jeho koeficientem determinace (R^2) a parametry K_f , n , X_m , b a R^2 pro nelienární Langmuirovu a Freundlichovu rovnici. Nejlépe vyhovující model byl určen na základě hodnoty R^2 pro jednotlivé modely.

Kontaminant	Biochar	Lineární model		Freundlichův model			Langmuirův model		
		K_D [l/g]	R^2	K_f [l/g]	n	R^2	X_m [mg/g]	b [ml/g]	R^2
Bor	TL	Nevyhovující							
	TH	0,006	0,900	0,024	1,506	0,976	1,204	0,007	0,965
	SL	Nevyhovující							
	SH	0,005	0,941	0,052	2,114	0,939	0,606	0,029	0,941
NH_4^+	TL	0,065	0,747	0,313	2,288	0,999	1,468	0,172	0,986
	TH	0,078	0,993	0,109	1,143	0,999	7,211	0,013	0,999
	SL	0,028	0,851	0,094	1,654	0,984	0,996	0,075	0,997
	SH	0,015	0,997	0,019	1,065	0,999	3,404	0,005	0,999
PO_4^{3-}	TL	Nevyhovující							
	TH	0,104	0,973	0,075	0,904	0,998			
	SL	Nevyhovující							
	SH	0,105	0,472	0,854	2,677	0,943	3,425	0,239	0,965
NO_3^-	TL	Nevyhovující							
	TH	Nevyhovující							
	SL	Nevyhovující							
	SH	0,033	0,748	0,118	2,025	0,992	5,536	0,265	0,999
		K_D [l/g]	R^2	K_f [mg/g]	n	R^2	X_m [mg/g]	b [ml/g]	R^2
S1DS	TL	0,193	0,352	1,852	2,147	0,917	17,810	0,045	0,962
	TH	0,356	0,901	16,540	2,475	0,989	72,863	0,198	0,977
	SL	2,263	0,582	0,754	1,233	0,967	106,18	98,066	0,967
	SH	2,366	0,574	20,400	1,979	0,930	270,66	0,029	0,963

Tab. 10 – Parametry popisující adsorpční izotermu jednotlivých kontaminantů

Bor vykazoval podobné výsledky R^2 v BCHTH a BCHSH pro oba nelineární modely, lepší shodu však v případě BCHTH však vykazoval Freundlichův nelineární izotermický model, zatímco v případě BCHSH preferoval bor Langmuirův nelineární izotermický model.

Fosforečnany vykazovaly podobnou predikci modelů jako bor. V případě biocharu ze smrku ukázal koeficient determinace větší shodu s Langmuirovým modelem, kdežto v případě bicharu z typhy s Freundlichovým modelem. Stejně

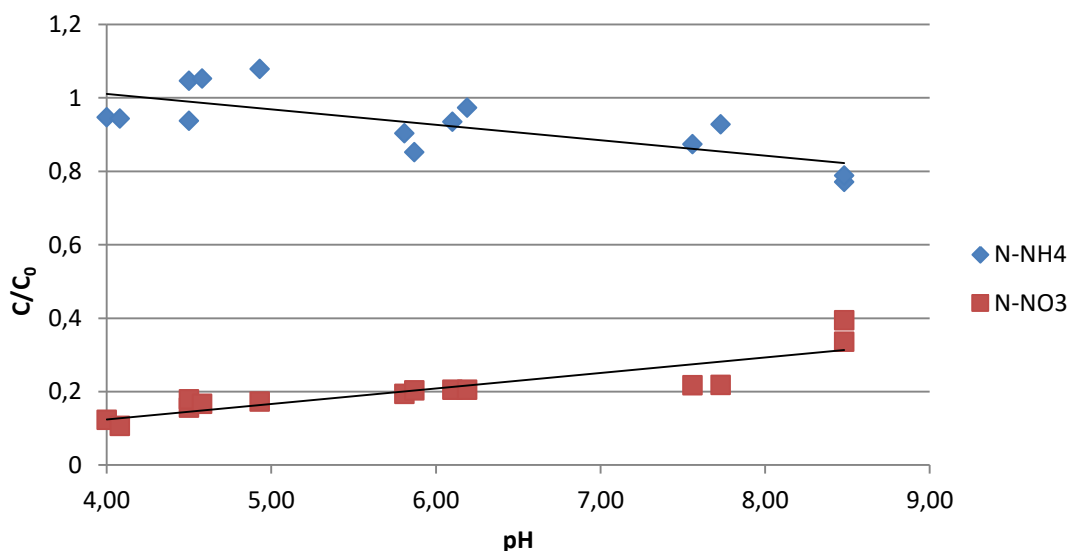
tak i v případě dusičnanů byla lepší shoda s Langmuirovým modelem u biouhlu ze smrku.

Amoniakální ionty vykazovaly velmi vysoké a podobné výsledky R^2 pro oba nelineární modely. V případě SCHSH a BCHTH byly hodnoty R^2 rovny 0,999, což vyjadřuje v podstatě dokonalou predikci pro oba nelineární modely. V případě BCHTL ukázal koeficient determinace nejvyšší shodu s Freundlichovým nelineárním izotermickým modelem, oproti tomu BCHSL preferoval Langmuirův nelineární izotermický model. V případě S1DS měl lepší predikci Langmuirův model.

Výraz „nevyhovující“ uvedený v tabulce znamená, že výsledky nebyly v dostatečné kvalitě, aby stanovení adsorpčních izoterm mohlo být provedeno.

6.4 Vliv pH na sorpci NH_4^+ a NO_3^-

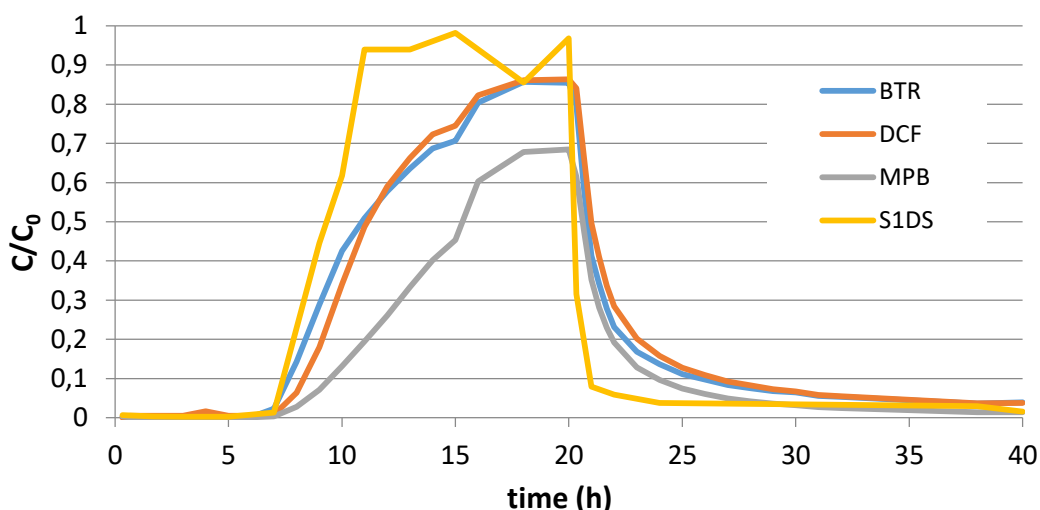
Na Obr. 21 je znázorněn vliv pH na sorpci NH_4^+ a NO_3^- na biochar ze smrku pyrolyzovaný při 600°C . Graf znázorňuje poměr C/C_0 v závislosti na počátečním pH roztoku. Hodnota C/C_0 je poměr koncentrací kontaminantu v roztoku před adsorpcí a po adsorpci na biochar. Klesající tendence této hodnoty znamená zvyšující se proces adsorbování. Z grafu je patrné, že adsorpce NO_3^- byla oproti adsorpci NH_4^+ vyšší. Rozsah C/C_0 pro NO_3^- je 0,106 - 0,394, zatímco pro NH_4^+ byl rozsah 0,771 – 1,078. Z grafu je dále patrné, že sorpce NO_3^- byla maximalizovaná při nízkém pH, kdežto sorpce NH_4^+ při vysokých hodnotách pH.



Obr. 21 - Poměr C/C_0 pro N-NH_4 a N-NO_3 v závislosti na počátečním pH roztoků (kde C je konečná koncentrace a C_0 je počáteční koncentrace).

6.5 Dynamický test

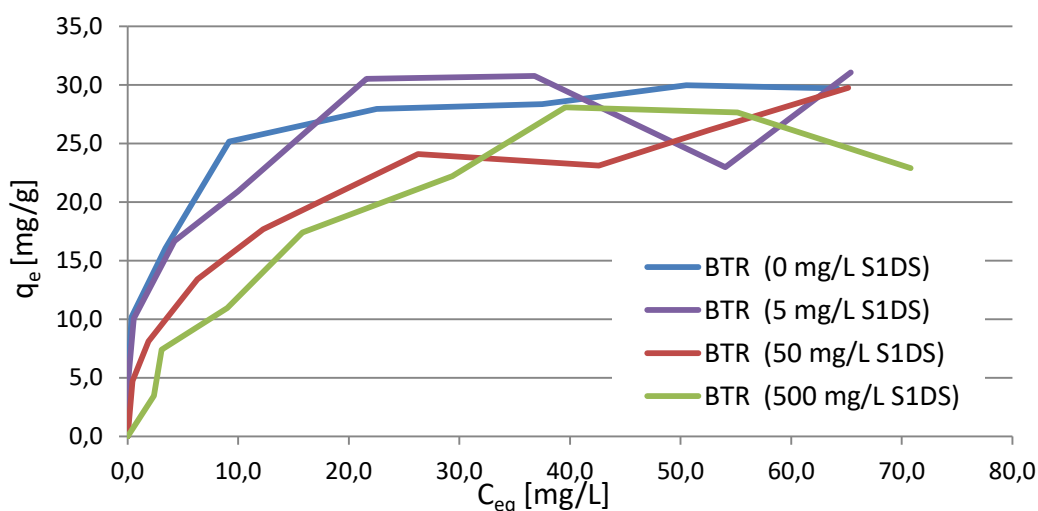
Na Obr. 22 je znázorněn průběh adsorpce jednotlivých organických kontaminantů na BCHSH stanovený pomocí dynamického testu. Dynamický test sestával z počáteční desorpční fáze a následné sorpční fáze. Trvání každé fáze bylo 20 hodin. Na grafu je znázorněn poměr koncentrací látky na odtoku z kolony ke koncentraci látky na přítoku do kolony v závislosti na čase. Z výsledků je patrné, že BCHSH adsorboval nejlépe S1DS. Nejpomalejší adsorpce probíhala u kontaminantu BTR.



Obr. 22 – Dynamický test kontaminantů BTR, DCF, MPB a S1DS

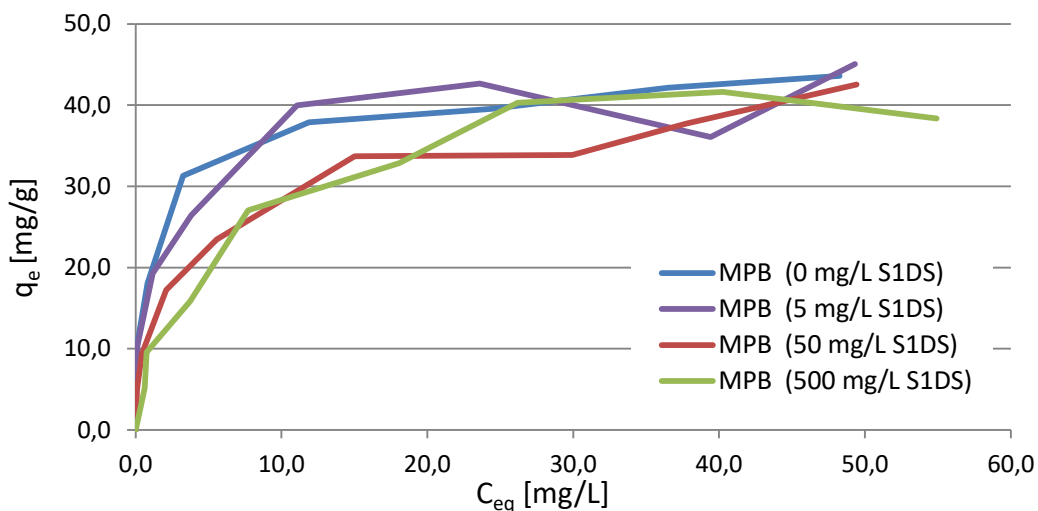
6.6 Vliv S1DS na sorpci BTR, DCF, MPB

Vliv S1DS na sorpci BTR, DCF, MPB byl proveden na BCHSH (nejvhodnější adsorbent z testovaných biouhlů). Na Obr. 23 je znázorněn vliv S1DS na sorpci BTR. Výsledky ukázaly, že s narůstající koncentrací S1DS v roztoku se snižuje adsorpční účinnost. S1DS však neovlivňuje adsorpci BTR na BCHSH natolik, aby k adsorpci nedocházelo, nebo aby byla účinnost výrazně snížena.



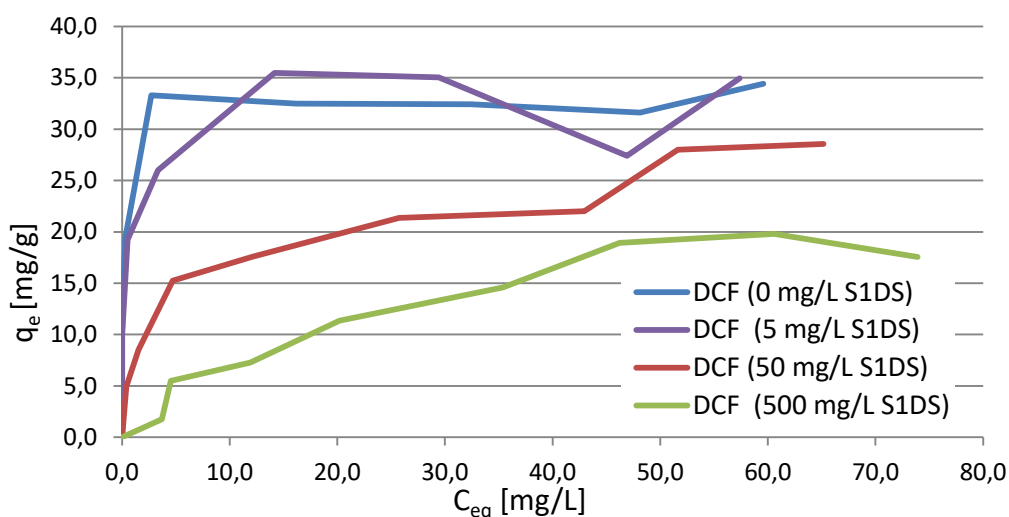
Obr. 23- vliv S1DS na sorpci BTR

Na Obr. 24 je znázorněn vliv S1DS na sorpci MPB. Výsledky ukázaly, že s narůstající koncentrací S1DS v roztoku se stejně jako v případě adsorpce BTR snižuje adsorpční účinnost. Adsorpční účinnost je v případě adsorpce MPB obecně vyšší než v případě adsorpce BTR. S1DS však neovlivňuje adsorpci MPB na BCHSH stejně jako u BTR natolik, aby k adsorpci nedocházelo, nebo aby byla účinnost výrazně snížena.



Obr. 24 - vliv S1DS na sorpci MPB

Na Obr. 25 je znázorněn vliv S1DS na sorpci DCF. Výsledky ukázaly, že s narůstající koncentrací S1DS v roztoku se stejně jako u předchozích experimentů snižuje adsorpční účinnost. Z testovaných kontaminantů však ovlivňuje S1DS nejvíce adsorpci DCF na BCHSH.



Obr. 25 - vliv S1DS na sorpci DCF

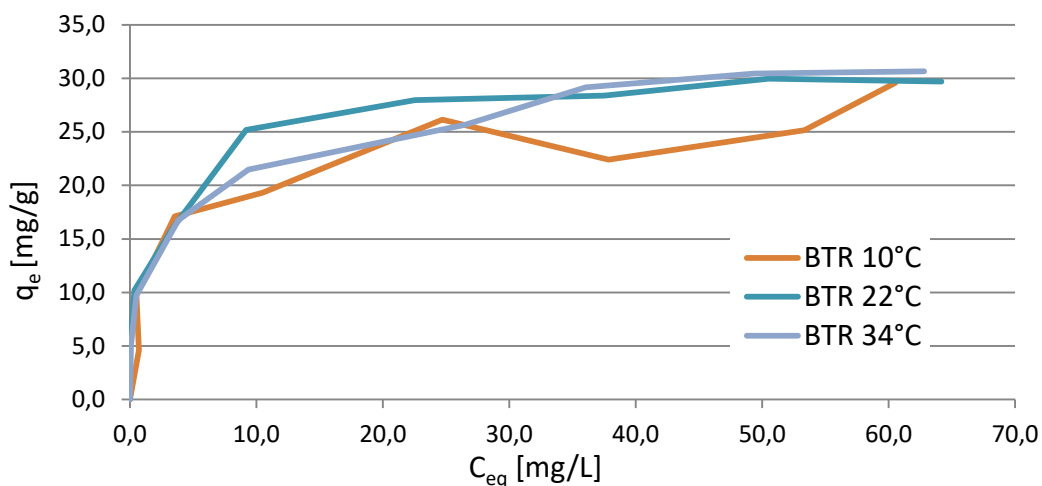
V následující tabulce (Tab. 11) jsou uvedeny parametry popisující adsorpční izotermy. Tabulka obsahuje parametry K_f , n , X_m , b a R^2 pro nelineární Langmuirovu a Freundlichovu rovnici. Všechny kontaminanty vykazovaly velmi vysoké a podobné výsledky R^2 symbolizující dobrou shodu pro oba nelineární modely. V případě adsorpce BTR a MPB na BCHSH byly lepší shody pro roztoky 0, 5 a 50 mg/l s Freundlichovým nelineárním modelem, pro roztok 500 mg/l byla ale větší shoda s Langmuirovým nelineárním modelem. V případě adsorpce DCF na BCHSH ukázala hodnota koeficientu determinace větší shodu s Langmuirovým nelineárním modelem.

Kontaminant	C_{SIDS} [mg/l]	Freundlichův model			Langmuirův model		
		K_f [l/mg]	n	R^2	X_m [l/mg]	b [l/mg]	R^2
BTR	0	13,650	4,898	0,986	29,891	0,582	0,971
	5	12,484	4,570	0,951	29,325	0,482	0,949
	50	7,256	3,007	0,991	29,890	0,142	0,983
	500	5,151	2,471	0,947	32,319	0,074	0,974
MPB	0	21,112	5,020	0,989	42,451	0,974	0,980
	5	19,487	4,604	0,971	42,895	0,706	0,969
	50	13,733	3,487	0,992	42,800	0,685	0,969
	500	11,831	3,015	0,971	44,910	0,189	0,989
DCF	0	25,606	13,729	0,933	33,365	5,299	0,950
	5	23,080	10,082	0,928	33,064	2,381	0,936
	50	8,190	3,377	0,988	27,191	0,242	0,972
	500	2,260	1,945	0,969	26,826	0,037	0,982

Tab. 11 – Parametry adsorpčních izoterm popisujících vliv SIDS na adsorpci

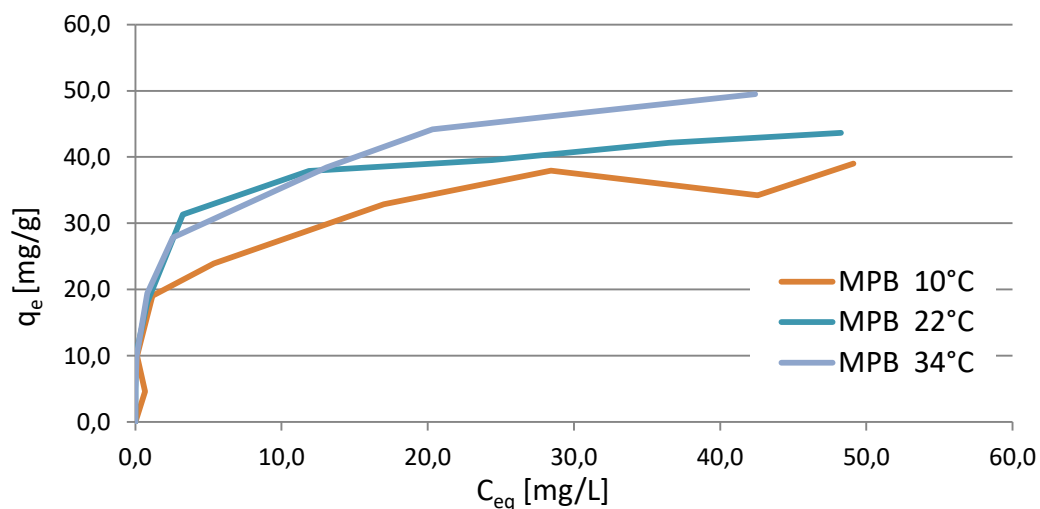
6.7 Vliv teploty na sorpci BTR, DCF, MPB

Vliv teploty na sorpci BTR, DCF, MPB byl proveden na BCHSH (nejvhodnější adsorbent z testovaných biouhlů). Na Obr. 26 je znázorněn vliv teploty na sorpci BTR. Výsledky ukázaly, že s narůstající teplotou roztoku se zvyšuje adsorpční účinnost. Adsorpce v tomto pokusu je tedy endotermická. Ani nízká teplota neovlivňuje adsorpci BTR na BCHSH natolik, aby k adsorpci nedocházelo, nebo byla účinnost výrazně snížena.



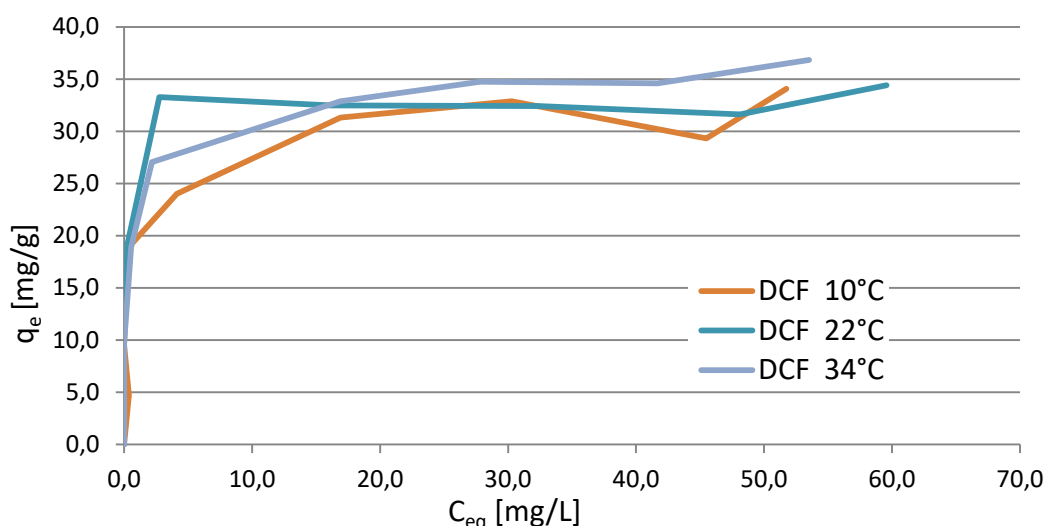
Obr. 26 - vliv teploty na sorpci BTR

Na Obr. 27 je znázorněn vliv teploty na sorpci MPB. Výsledky ukázaly, že s narůstající teplotou roztoku se stejně jako u pokusu s BTR zvyšuje adsorpční účinnost. Adsorpce v tomto pokusu je tedy také endotermická. Snižující se teplota však v tomto případě snižuje adsorpční schopnost BCHSH více než v případě adsorpce BTR.



Obr. 27 - vliv teploty na sorpci MPB

Na Obr. 28 je znázorněn vliv teploty na sorpci DCF. Výsledky ukázaly, že s narůstající teplotou roztoku se zvyšuje adsorpční účinnost. Adsorpce v tomto pokusu je tedy také endotermická. Ani nízká teplota neovlivňuje adsorpci BTR na BCHSH natolik, aby k adsorpci nedocházelo, nebo aby byla účinnost výrazně snížena.



Obr. 28 - vliv teploty na sorpci DCF

V následující tabulce (Tab. 12) jsou uvedeny parametry popisující adsorpční izotermy. Tabulka obsahuje parametry K_f , n , X_m , b a R^2 pro nelineární Langmuirůvu a Freundlichovu rovnici. Všechny kontaminanty vykazovaly velmi vysoké a podobné výsledky R^2 symbolizující dobrou shodu pro oba nelineární modely. V případě adsorpce BTR a MPB na BCHSH byly lepší shody pro všechny teploty s Freundlichovým nelineárním modelem. V případě adsorpce DCF na BCHSH ukázala hodnota koeficientu determinace větší shodu s Langmuirůvým nelineárním modelem pro všechny zkoumané teploty.

Kontaminant	T [°C]	Freundlichův model			Langmuirův model		
		K_f [l/mg]	n	R^2	X_m [l/mg]	b [l/mg]	R^2
BTR	10	10,468	4,133	0,963	26,578	0,496	0,962
	22	13,650	4,898	0,986	29,891	0,582	0,971
	34	11,908	4,183	0,997	30,254	0,404	0,972
MPB	10	14,656	3,904	0,963	42,800	0,685	0,958
	22	21,112	5,020	0,989	42,451	0,974	0,980
	34	20,374	4,085	0,997	47,428	0,714	0,980
DCF	10	16,615	5,438	0,906	31,926	1,516	0,911
	22	25,606	13,729	0,933	33,365	5,299	0,950
	34	22,658	8,098	0,960	35,211	1,958	0,961

Tab. 12 - Parametry adsorpčních izoterm popisujících vliv teploty na adsorpci

7. Diskuze

Úvodní experiment byl zaměřen na stanovení doby ekvilibrace vybraných kontaminantů na jednotlivé typy biocharů. Rovnovážného stavu se dosáhne, když koncentrace rozpuštěné látky zůstane konstantní, což je výsledkem nulového čistého přenosu rozpuštěné látky sorbované a desorbované z povrchu sorbentu (Barros a kol., 2013). Výsledky stanovení doby ekvilibrace pro anorganické kontaminanty nebyly dostatečně kvalitní, proto nebylo možné čas ekvilibrace stanovit. Nedostatečnost výsledků byla zapříčiněna pravděpodobně špatně zvoleným poměrem biochar/kontaminant, a docházelo tak k velmi nízké adsorpci. Pro stanovení doby ekvilibrace by bylo zapotřebí provést nové pokusy s jinak zvoleným poměrem. Čas rovnováhy pro anorganické kontaminanty (B , NO_3^- , PO_4^{3-} a NH_4^+) byl výsledně stanoven na základě normy OECD 106, a to na 24 hodin. Stanovení doby ekvilibrace pro tenzid S1DS bylo odhadnuto také na 24 hodin. U BCHTL, BCHTH i BCHSL v této době docházelo k přechodu ze sorpce na desorpci. Stanovení času ekvilibrace pro kontaminanty BTR, DCF a MPB bylo stanoven na základě studie, kterou provedla v nedávné době se stejnými biochary A. Šabršulová (2020), na 24 hodin.

Na základě znalosti času ekvilibrace byly provedeny pokusy stanovení adsorpční kapacity biouhlů. Porovnáním těchto testů bylo zjištěno, že vyšší adsorpční kapacity pro všechny kontaminanty obecně vykazují biohly pyrolyzované při 600°C. V případě adsorpce amoniakálních iontů vykazoval nejlepší adsorpční schopnost BCHTH. Stejně tomu bylo i v případě fosforečnanů a boru. Oproti tomu v případě adsorpce aniontového tenzidu S1DS na jednotlivé biochary vykazoval nejlepší adsorpční schopnost biohel ze smrku pyrolyzovaný při vysoké teplotě. BCHSH však ukázal velice vysokou adsorpční schopnost v případě S1DS. V experimentu dusičnanů dle výsledků ukazoval nejlepší sorpční schopnost BCHSH, naměřené výsledky ostatních biocharů vykazovaly zanedbatelnou sorpci. A. Šabršulová (2020) posuzovala ve své studii adsorpční schopnost BTR, DCF a MTP na stejné typy biocharu. Výsledky ukázaly, že pro všechny studované mikropolutanty vykazoval nejvyšší adsorpční kapacitu, stejně jako u S1DS, smrkový biohel produkovaný při 600°C. Obecně lze tedy říci, že lepšími adsorbenty jsou biochary pyrolyzované při vyšších teplotách, ale anorganické kontaminanty se lépe adsorbovaly na biochar z typhy a organické zase na biochar ze smrku.

Relativně vysoké teploty pyrolýzy obecně produkují biohly, které mají větší povrchové plochy, mikroporozitu a hydrofobicitu. a tím jsou účinné při sorpci organických kontaminantů (Ahmad a kol., 2014). Při srovnání struktury biocharů použitých v experimentu největší objem mikro i mezo pórů vykazoval BCHSH, a tím i zvětšenou povrchovou plochu. Velký rozdíl byl viditelný při srovnání hodnot specifického povrchu, která byla u BCHSH rovna 564 m²/g, u BCHSL 218 m²/g, u BCHTH 50 m²/g a u BCHTL byla rovna pouhých 2,6 m²/g (zbylé hodnoty jsou patrné z tab 9). V experimentu zjišťujícím vlastnosti biocharu v závislosti na finální teplotě pyrolýzy a původu vstupní biomasy byly pyrolyzovány: sláma pšenice,

odkorněné dřevo topolu a celá rostlina kukuřice, a bylo zjištěno, že se vzrůstající teplotou se lineárně snižuje výtěžek biouhlu a logaritmicky se zvyšuje hodnota specifického povrchu. Nejvyšší hodnoty specifického povrchu vykazoval biochar z biomasy dřevní směsi: až $556 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Naopak nejnižší hodnoty byly zjištěny u biouhlu ze slámy pšenice (Břendová a kol., 2015). Stejně se jeví i výsledky jiných autorů, kteří uvedli, že specifický povrch biouhlu připraveného ze dřeva je vyšší než u biouhlu z travní biomasy (Keiluweit a kol., 2010).

Lepší schopnost adsorbovat organické znečišťující látky má pravděpodobně BCHSH díky jeho zvýšenému obsahu uhlíku. BCHSH měl obsah uhlíku procentuálně skoro dvakrát větší než BCHTH (viz Tab. 9). Je obvyklé, že biochary z mokřadních rostlin mají obecně menší obsah uhlíku a aromatické struktury se netvoří tak často (Ahmad a kol., 2014), proto mohou být biouhly z typhy lepší pro adsorpci anorganických kontaminantů. Dalším faktorem ovlivňující adsorpci je obsah kyslíku v biocharu v souvislosti s předpokládanou přítomností funkčních skupin obsahujících kyslík, které mohou reagovat s anorganickými látkami, nebo ovlivňovat náboj povrchu biocharu. BCHTH obsahoval $16.0\%_{\text{hmot}}$ kyslíku, z čehož se dá předpokládat, že jsou na jeho povrchu přítomny tyto funkční skupiny. BCHSH oproti tomu obsahoval pouhých $0,9\%_{\text{hmot}}$ kyslíku a tudíž neobsahuje skoro žádné funkční skupiny obsahující kyslík, které by s anorganickými kontaminanty mohly reagovat.

Fidel a kol. (2018) ve své studii porovnávali rychlosti adsorpce NH_4^+ a NO_3^- na kyselinou promyté biouhly vyrobené z červeného dubu (*Quercus rubra*) a kukuřičného stonku (*Zea mays*) při třech teplotách pyrolýzy (400, 500 a 600°C) a rozmezí pH roztoku (3,5–7,5). Výsledky ukázaly důležitost pH roztoku a chemického složení biocharu při ovlivňování sorpčních schopností biouhlu NH_4^+ a NO_3^- . Interakce surovina \times teplota pyrolýzy byly však evidentní pro sorpci obou N-druhů při vybraných pH. NO_3^- i NH_4^+ sorpce byla mírně vyšší u biouhlu červeného dubu než kukuřičných stonků při 600°C (Fidel a kol., 2018). Experiment adsorpce boru na biochar z dřevní směsi (olše, javor, buk a dub) pyrolyzovaného při 600°C provedli Mahdavi a kol. (2020). Výsledky prokázaly schopnost biocharu adsorbovat bor, avšak po ošetření půdního vzorku bicharem bylo zjištěno, že dochází k nepatrnému poklesu adsorpce oproti půdě neošetřené. Maximální adsorpce na základě konečných bodů izotermických křivek byla pro neošetřený půdní vzorek $85,9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ a pro ošetřený vzorek biocharem $83,6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (Mahdavi a kol., 2020). Pokles adsorpce na ošetřené půdě pomocí biouhlu souvisel pravděpodobně s odpudivou silou, která nastala mezi borátovým aniontem a funkční skupinou na organických materiálech (Majidi a kol., 2010). Studii adsorpce fosforečnanů na různé biouhly produkované impregnací Mg, Ca, Al, Cu a Fe provedli Saadat a kol. (2018). Bylo zjištěno, že nejlepší adsorpční schopnosti vykazují biochary bohaté na vápník (Saadat a kol., 2018). Tento fakt potvrzuje výsledek adsorpce fosforečnanu na BCHTH provedený v této práci. BCHTH obsahoval oproti ostatním

biocharům nejvíce vápníku, a to 58,5 g/kg. Tyto hodnoty uvádí ve své práci v tabulce č. 6 A. Šabršulová (2020), která pro experiment použila zcela totožné biochary.

Studie adsorpčních izoterm byla provedena za účelem nalezení nejvhodnější korelace pro rovnovážnou křivku systémů adsorpce jedno tlivých kontaminantů na biouhel. V této studii byly použity tři modely adsorpční izotermy, a to lineární, Langmuirův a Freundlichův. Obecně Langmuirův izotermní model demonstruje monovrstevné adsorpční pokrytí na homogenním povrchu s omezeným počtem identických míst bez jakékoli interakce mezi adsorbovanými molekulami, zatímco Freundlichova izoterma se zabývá reverzibilní adsorpcí na heterogenním povrchu a není omezena na tvorbu monovrstvy (Zhang a kol., 2013). Použitelnost těchto modelů byla porovnána z hlediska hodnoty koeficientu determinace, která byla stanovena pro každý vzorek. Lineární model se jevil vhodný pouze v pěti případech, výsledky však ukázaly dobrou predikci pro oba nelineární modely. Ve většině případů byly lepší predikce pro Langmuirův nelineární izotermický model. Ačkoli Langmuirův izotermní model předpokládá jen monovrstevné adsorpční pokrytí, jeho výhodou je, že umožňuje předpokládat tvorbu specifických interakcí adsorbát – adsorbent mezi skupinami přítomnými v molekulách adsorbátu, substituenty aromatického kruhu a chemickými skupinami na biochar a je možné korelovat adsorpční kapacitu se změnami interakcí přítomných v systému (Bernal a kol., 2020).

Jedním z parametrů, které ovlivňují adsorpci, je pH, proto byl proveden pokus adsorpce anorganických kontaminantů NH_4^+ a NO_3^- na BCHSH s proměnným pH od 4 do 8,5. Gai a kol. (2014) a Yang a kol. (2017) zkoumali sorpci NH_4^+ na biocharech získaných pomalou pyrolýzou pšeničné slámy produkovaných při 350 a 550°C, ale uváděli podstatně odlišné modelové parametry pro Langmuirovy a Freundlichovy izotermy. Yang a kol. (2017) zkoumali účinky pH roztoku a kationtové kompetice a zjistili, že sorpce NH_4^+ se zvyšuje se zvyšujícím se pH pro všechny tři studované biouhly, ale klesá, když jsou zavedeny další bazické kationty (Yang et al., 2017). Chintala a kol. (2013) uvádějí až 0,1 mg g⁻¹ sorpce NO_3^- na neošetřené rychlé pyrolýzní biouhly, stejně jako lineárně klesající rychlosti sorpce se zvyšujícím se pH roztoku a sníženou sorpcí v přítomnosti fosforečnanů a síranů. Gai a kol. (2014) nebyli schopni detekovat sorpci NO_3^- na neošetřené biouhly, ale po promytí vodou a kyselinou se sorpce zvýšila z 0,021 na 0,032 a z 0,037 na 0,058 mg g⁻¹ NO_3^- . Žádná ze studií nezohledňovala účinky rozpustných aniontů nebo alkálií nalezených v biouhlu na sorpci NO_3^- . Některé z nesrovnalostí v literatuře lze připsat rozdílům v koncentraci kationtů rozpustné báze, které se nacházejí v čerstvých (nemytých) biouhlech, a mohou konkurovat s NH_4^+ o adsorpční centra. Navíc většina biouhlů obsahuje rozpustné alkálie, které mohou ovlivňovat pH roztoku během měření sorpce (Fidel a kol., 2017). Fidel a kol. (2018) za účelem objasnění sorpčních mechanismů analyzovali sorpci NH_4^+ a NO_3^- na šest kyselinou promytých a CaCl_2 nasycených biouhlů při kyselém až neutrálním pH

roztoku a kvantifikovali protiiontové vytěsnění během sorpce NH_4^+ a NO_3^- . Výsledky ukázaly, že sorpce NH_4^+ byla obecně nízká (C / C_0 od 0,8 do 1,0) a narůstala se zvyšujícím se pH, zatím co sorpce NO_3^- maximalizována při nízkém pH. Výsledky také potvrdily hypotézu, že teplota biocharu a teplota pyrolýzy i pH roztoku ovlivňují sorpci NH_4^+ a NO_3^- a sorpce probíhá primárně iontovou výměnou (Fidel a kol., 2018).

Experiment provedený v této diplomové práci byl založen na základě studie Fidela a kol. (2018) a ukázal velmi podobný efekt. Výsledky ukázaly, že sorpce NH_4^+ a NO_3^- vykazuje opačné trendy. Adsorpce NO_3^- byla oproti adsorpci NH_4^+ vyšší. Rozsah C/C_0 pro NO_3^- byl 0,106 - 0,394, zatím co pro NH_4^+ byl rozsah 0,771 - 1,078. Z výsledků je dále patrné, že sorpce NO_3^- byla maximalizovaná při nízkém pH, kdežto sorpce NH_4^+ při vysokých hodnotách pH.

Dalším experimentem této práce byl dynamický test znázorňující desorpční a adsorpční proces kontaminantů BTR, DCF, MPB a SIDS na BCHSH. Výsledky tohoto testu potvrdily, odhad doby ekvibrace na 24 hodin, který provedla ve své studii A. Šabršulová (2020). Dále je z testu patrná afinita kontaminantů k BCHSH. Nejlepší afinitu k biocharu vykazovat tenzid SIDS. Afinita DCF a BTR byla velmi podobná. Nejméně se adsorboval na BCHSH methylparaben.

Na základě doby ekvibrace 24 hodin byly provedeny testy vlivu tenzidu SIDS na adsorpci. Vliv tenzidu byl proveden v různých koncentracích roztoků obsahujícího tenzid SIDS s biocharem ze smrku pyrolyzovaném při 600°C. Výsledky ukázaly, že s narůstající koncentrací SIDS v roztoku dochází ke snížení adsorpční účinnosti BCHSH. Z testovaných adsorpcí byla nejvíce ovlivněna adsorpce DCF na BCHSH, kde se snížila adsorpční schopnost biouhlu s narůstající koncentrací tenzidu v roztoku až o polovinu. Wang a kol. (2019) ve své studii, ve které sledovali vliv tenzidu dodecylbenzensulfonátu sodného na adsorpci bisfenolu A na biochar z arašídových slupek, došli ke stejnému závěru (Wang a kol., 2019). Ke zcela opačnému závěru došli ve své studii Li a kol. (2019b), ve které byla zkoumána adsorpce norfloxacinu na magnetický biouhel, připravený s furfuralním zbytkem obsahujícím železo v přítomnosti nebo nepřítomnosti aniontových povrchově aktivních látek. V přítomnosti dodecylsulfátem sodným a dodecylbenzensulfonátem sodným byly maximální sorpční kapacity norfloxacinu 2,33krát a 1,97krát vyšší než v nepřítomnosti povrchově aktivních látek a dosáhly 698,6 mg.g⁻¹, respektive 589,9 mg.g⁻¹ (Li a kol., 2019b). Vzhledem k schopnosti BCHSH adsorbovat tenzid SIDS docházelo teoreticky k tomu, že SIDS obsadil adsorpční místa pro organické kontaminanty nebo blokoval póry, do kterých mohou organické kontaminanty vstoupit. Na druhé straně mohla adsorbovaná povrchová aktivní látka na biocharu tvořit hemimicely nebo admicely, které mohly nabídnout sorpční místa pro organické kontaminanty (Yang a kol., 2010). Dále mohly povrchově aktivní látky zvýšit rozpustnost organických kontaminantů. Přesto že je přítomnost povrchově aktivních látek v odpadních vodách rozšířená, k problematice ovlivnění těchto látek na sorpci biocharu není v současné době dostatek studií.

Z dosud provedených testů je však zřejmé, že bude adsorpční proces organických polutantů na biouhel tenzidy nevyhnutelně ovlivněn.

Jak již bylo uvedeno, vliv na adsorpci má teplota pyrolýzy biocharu a existuje mnoho studií prokazujících tento účinek. Není však dostatek studií zaměřených na vliv teploty adsorbátu na sorpci. Aby byla rozšířena znalost i v tomto směru, byl proveden experiment vlivu teploty adsorbátu na sorpci, který byl posuzován na základě teplot 10, 22 a 34°C. Výsledky ukázaly, že adsorpce všech kontaminantů (BTR, DCF a MPB) na BCHSH je endotermická. S narůstající teplotou se zvyšovala sorpční schopnost biocharu. Teplotou byl nejvíce ovlivňován MPB, kde se s narůstající teplotou zvýšila sorpční schopnost biouhlu o 10.5%. Stejného výsledku dosáhli Essandoh a kol. (2015), kteří studovali adsorpci ibuprofenu a kyseliny salicylové při teplotách 25, 35 a 45°C. Zvýšenou adsorpci rozpuštěných organických látek se zvyšujícími se teplotami lze vysvětlit entropickými účinky. Například rozpuštěná organická hmota může při nižších teplotách vytvářet větší agregáty a při vyšších teplotách se rozpadat na menší molekuly. V tomto případě by průměrná velikost molekul rozpuštěné organické hmoty klesala se zvyšující se teplotou, což by vedlo ke zvýšení přístupného povrchu biocharu. Tento jev již popsali Conte a Piccolo (1999) a Summers a Roberts (1988) jako molekulární sebe-asociaci.

8. Závěr

Praktická část této diplomové práce hodnotila adsorpci vybraných kontaminantů na biouhly ze smrku a typhy. Úvodní experiment byl zaměřen na stanovení doby ekvibrace vybraných kontaminantů na jednotlivé typy biocharů, což se u anorganických kontaminantů daným způsobem nepodařilo a pro další experimenty musela být odhadnuta doba ekvibrace na základě normy OECD 106. Čas ekvibrace pro SIDS byl odhadnut na 24 hodin. Následně byly provedeny pokusy stanovení adsorpční kapacity biouhlů. Porovnáním těchto testů bylo zjištěno, že lepšími adsorbenty jsou biochary pyrolyzované při vyšších teplotách, avšak anorganické kontaminanty se lépe adsorbovaly na biochar z typhy a organické na biochar ze smrku. Na základě koeficientu determinace byly ve většině případů lepší predikce pro Langmuirův nelineární izotermický model. Další experiment ukázal, že pH roztoku má značný vliv na adsorpci. Z výsledků bylo patrné, že sorpce NO_3^- byla maximalizovaná při nízkém pH, kdyžto sorpce NH_4^+ při vysokých hodnotách pH. Při srovnání adsorpční afinity diklofenaku, methylparabenu, benzotriazolu a SIDS k biouhlu s nejvyšší adsorpční kapacitou (BCHSH) vykazoval MPB nejnižší adsorpční afinitu, naopak nejlepší afinitu k biocharu vykazoval tenzid SIDS. Afinita DCF a BTR byla velmi podobná. Další výsledky poukazyvaly na vliv tenzidu a teploty na proces adsorpce. Bylo zjištěno, že s narůstající koncentrací SIDS v roztoku se snižuje adsorpční účinnost, a že adsorpce všech kontaminantů (BTR, DCF a MPB) na BCHSH jsou exotermické. SIDS ani teplota však neovlivňují adsorpci BTR a MPB na BCHSH natolik, aby byla adsorpce výrazně snížena.

Biouhel má velký potenciál k remedikaci šedé vody kontaminované různými organickými i anorganickými kontaminujícími látkami. Studie prokázaly schopnost biouhlu sloužit jako zelený sorbent životního prostředí. Jeden typ biouhlu ovšem nemusí být vhodný pro odstranění všech kontaminujících látek. Z výsledků je však patrné, že silně sorbující biouhly budou přitahovat nejen cílové polutanty, ale i ostatní necílové látky a komponenty. Není tedy vždy nutné designovat biouhel pro remediační účely tak, aby měl co největší sorpční kapacitu, a to nejen z pohledu využití biouhlu, ale i vzhledem k energetické náročnosti jeho výroby. Na stanovení přesné role biocharu pro environmentální management se podílí celá řada proměnných a jsou potřebné další studie pro bližší poznání přesného chování biocharu. Použití biouhlu jako sorbentu pro životní prostředí může mít nepochybně pozitivní důsledky.

9. Přehled literatury a použitých zdrojů

Acuña V., Ginebreda A., Mor J. R., Petrovic M., Sabater S., Sumpter J., Barceló D., 2015: Balancing the health benefits and environmental risks of pharmaceuticals: diclofenac as an example. *Environ. Int.* 85: 327–333.

Ahmad M., Rajapaksha A. U., Lim J. E., Zhang M., Bolan N., Mohan D., Vithanage M., Lee S. S., Ok Y. S., 2014: Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere* 99: 19–33.

Aksu Z., 2002: Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel(II) ions onto *Chlorella vulgaris*. *Process Biochemistry* 38: 89–99.

Al-Hamaiedeh H., Bino M., 2010: Effect of treated grey water reuse in irrigation on soil and plants. *Desalination* 256 (1–3): 115–119.

Ali I., Gupta V. K., 2006: Advances in water treatment by adsorption technology. *Nature Protocol* 1(6): 2661–2667.

Antal M. J., Grønli M., 2003: The Art, Science, and Technology of Charcoal Production (online) [cit. 2020.12.03], dostupné z <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie0207919>>

Aonghusa C. N., Gray N. F., 2002: Laundry detergents as a source of heavy metals in Irish domestic wastewater. *Journal of Environmental Science and Health* 37: 1 – 6.

Asensio V., Vega F. A., Andrade M. L., Covelo E. E., 2013: Tree vegetation and waste amendments to improve the physical condition of copper mine soils. *Chemosphere* 90(2): 603–610.

Atasoy E., Murat S., Baban A., Tiris M., 2007: Membrane bioreactor (MBR) treatment of segregated household wastewater for reuse. *CLEAN–Soil, Air, Water* 35(5): 465–472.

Atkinson C. J., Fitzgerald J. D., Hipps N. A., 2010: Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review. *Plant and Soil* 337: 1 – 18.

Bansal R. Ch., Goyal M., 2005: Activated Carbon Adsorption. CRC Press, United States of America, 520 s.

Bapat H. D., Manahan S. E., 1998: Chemchar gasification of hazardous wastes and mixed wastes on a biochar matrix. *American Chemical Society* 215: 571

Barros M. A. S. D., Arroyo A. P., da Silva E. A., 2013: General Aspects of Aqueous Sorption Process in Fixed Beds (online) [cit. 2021.03.12], dostupné z <https://www.researchgate.net/publication/300390430_General_Aspects_of_Aqueous_Sorption_Process_in_Fixed_Beds>

Bartoník A., Holba M., Vrána J., Ošlejšková M., Plotěný K., 2012: Šedé vody – možnosti využití jejich energetického potenciálu a způsoby jejich čištění a znovuvyužití.

Basu P., 2013: Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction: practical design and theory. Academic Press is an imprint of Elsevier, London, 530 s.

Bayramoglu G., Altintas B., Arica M. Y., 2009: Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin. Chemical Engineering Journal 152(2): 339-346.

Belhamdi B., Merzougui Z., Trari M., Addoun A., 2016: A kinetic, equilibrium and thermodynamic study of l-phenylalanine adsorption using activated carbon based on agricultural waste (date stones). Journal of Applied Research and Technology 14: 354–366.

Bernal V., Giraldo L., Carlos J., and Piraján M. 2020: Insight into Adsorbate – Adsorbent Interactions between Aromatic Pharmaceutical Compounds and Activated Carbon : Equilibrium Isotherms and Thermodynamic Analysis. Adsorption 26:153-163.

Biela R., 2012: Šedé vody, jejich kvalita a možnost využití. SOVAK Časopis oboru vodovodů a kanalizací 21(2): 11 - 13.

Bilgili M. S., 2006: Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by xad-4 resin: Isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis. Journal of Hazardous Materials 137: 157-164.

Birks R., Hills S., 2007: Characterisation of indicator organisms and pathogens in domestic greywater for recycling. Environmental Monitoring and Assessment 129: 61–69.

Bjelopavlic M., Newcombe G., Hayes R., 1999: Adsorption of NOM onto activated carbon: effect of surface charge, ionic strength, and pore volume distribution. Journal of Colloid and Interface Science 210 (2): 271-280.

Boateng A., Garcia-perez M., Mašek O. Brown R., Campo B., 2015: Biochar Production Technology. In: Lehmann J., Joseph S., (eds): Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation. Routledge. 63 - 87 s.

Boehm H. P., 1994: Some Aspects of the Surface Chemistry of Carbon Black and Other Carbons. Carbon 32: 759-769.

Boyjoo Y., Pareek V. K., Ang M., 2013: A review of greywater characteristics and treatment processes. Water Science and Technology 67 (7): 1403–1424.

Bridgwater T., 2007: The production of biofuels and renewable chemicals by fast pyrolysis of biomass. International Journal of Global Energy Issues. 27(2) 160-203.

Brunauer S., Emmet P. H., Teller E., 1938: Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemical Society* 60: 309-319.

Břendová K., Tlustoš P., Száková J., Bohuněk M., 2015: Využití biouhli (biocharu) k úpravě půdních vlastností (online) [cit. 2021.01.15], dostupné z <<https://biom.cz/cz/odborne-clanky/vyuziti-biouhli-biocharu-k-uprave-pudnich-vlastnosti>>

Campinas M., Rosa M. J., 2006: The ionic strength effect on microcystin and natural organic matter surrogate adsorption onto PAC. *Journal of Colloid and Interface Science* 299(2): 520-529.

Ciabattia I., Cesaro F., Faralli L., Fatarella E., Tognotti F., 2009: Demonstration of a treatment system for purification and reuse of laundry wastewater. *Desalination* 245(1-3): 451-459.

Čermáková L., Kopecká I., Pivokoňský M., Pivokoňská L., Janda V., 2017: Removal of cyanobacterial amino acids in water treatment by activated carbon adsorption. *Separation and Purification Technology* 173: 330-338.

ČSN EN 12056: Vnitřní kanalizace – Gravitační systémy. Český normalizační institut, Praha, 2001. 119 s.

Day D., Evans R., Lee J., Reicosky D. C., 2005: Economical CO₂, SO_x, and NO_x capture from fossil-fuel utilization with combined renewable hydrogen production and large-scale carbon sequestration. *Energy* 30: 2558 – 2579.

Dabrowski A., 2001: Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science* 93 (1-3): 135-224.

Deblonde T., Cossu-Leguille C., Hartmann C., 2011: Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 214(6): 442-448.

Dilip M. G., Kunwar D. Y., 2013: Characteristics and treatment of greywater – a review. *Environmental Science and Pollution Research* 20: 2795 – 2809.

Downie A., Crosky A., Munroe P., 2009: Physical Properties of Biochar. In: Lehmann J., Joseph S., (eds): *Biochar for Environmental Management. Science and Technology*, London. 13 - 32 s

Dubinín M. M., Zaverina E. D., Radushkevich L. V., 1947: Sorption and structure of active carbons. I. adsorption of organic vapors, *Russian Journal of Physical Chemistry* 21: 1351-1362.

Dubrovsky N.M., Burow K. R., Clark G. M., Gronberg J. M., Hamilton P. A., Hitt K. J., Mueller D. K., Munn M. D., Nolan B. T., Puckett L. J., Rupert M. G., Short T. M., Spahr N. E., Sprague L. A., Wilber W. G., 2010: The Quality of Our

Nation's Waters - Nutrients in the Nation's Streams and Groundwater, 1992–2004. (online) [cit. 2021.02.15], dostupné z: <<https://pubs.usgs.gov/circ/1350/pdf/circ1350.pdf>>

Dzonzi-Undi J., Mašek O., Abass O., 2014: Determination of Spontaneous Ignition Behaviour of Biochar Accumulations. *International Journal of Science and Research* 3: 656 – 661.

Emmet P., 1948: Adsorption and Pore-Size Measurements on Charcoals and Whetlerites.. *Chemical reviews*. 43(1): 69 – 148.

Eriksson E., Auffarth K., Eilersen A. M., Henze M., Ledin A., 2002: Characteristics of grey water. *Urban Water* 4: 85–104.

Ericson H., Thorsén G., Kumblad L., 2010: Physiological effects of diclofenac, ibuprofen and propranolol on Baltic Sea blue mussels. *Aquatic Toxicology* 99(2): 223 – 231.

Essandoh M., Kunwar B., Pittman Ch. U., Mohan D., Mlsna T., 2015: Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar. *Chemical Engineering Journal* 265:219 – 227.

Fatta-Kassinos D., Kalavrouziotis I. K., Koukoulakis P. H., Vasquez M. I., 2010: The risks associated with wastewater reuse and xenobiotics in the agroecological environment. *Science of the Total Environment* 409 (19): 3555–3563.

Faust S. D., Aly O. M., 1998: *Chemistry of water treatment*, 2nd edition. Lewis Publisher, USA, 581 s.

Fidel R. B., Laird D. A., Thompson M. L., Lawrinenko M., 2017: Characterization and quantification of biochar alkalinity. *Chemosphere* 167: 367–373.

Fidel R. B., Laird D. A., Spokas K. A., 2018: Sorption of ammonium and nitrate to biochars is electrostatic and pH-dependent. *Scientific reports* 8(1): 17627.

Fountoulakis M. S., Markakis N., Petousi I., Manios T., 2016: On-Site Grey Water Treatment Using a Submerged Membrane Bioreactor for Toilet Flushing. *Science of the Total Environment* 551–552: 706 - 711.

Freundlich H. M. F., 1906: Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry* 57: 385-470.

Friedler E., 2004: Quality of individual domestic greywater streams and its implication for on-site treatment and reuse possibilities. *Environmental Technology* 25: 997–1008.

Friedler E., Hadari M., 2006: Economic feasibility of on-site greywater reuse in multi-storey buildings. *Desalination* 190(1): 221–234.

Funke A., Ziegler F., 2010: Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 4(2) 160 – 177

Gai X., Wang H., Liu J., Zhai L., Liu S., Ren T., Liu H., 2014: Effects of Feedstock and Pyrolysis Temperature on Biochar Adsorption of Ammonium and Nitrate. *PLoS One* 9: 1–19.

Gao L. Y., Deng J. H., Huang G. F., Li K., Cai K. Z., Liu Y., Huang F., 2019: Relative distribution of Cd²⁺ adsorption mechanisms on biochars derived from rice straw and sewage sludge. *Bioresour. Technol.* 272: 114–122.

Garcia-Perez M., Lewis T., Kruger C. E., 2010: Methods for producing Biochar and Advanced Biofuels in Washington State (online) [2021.01.03], dostupné z <https://www.researchgate.net/profile/J_Tarafdar/post/what_is_the_way_to_produce_acidic_biochar/attachment/5af27e00b53d2f63c3cab24f/AS%3A624238264344576%401525841408031/download/1107017.pdf>

Gong P., Liang S., Carlton E. J., Jiang Q., Wu J., Wang L., Remais J. V., 2012: Urbanisation and health in China *The Lancet* 379: 843-852.

Gopinath A., Divyapriya G., Srivastava V., Laiju A. R., Nidheesh P. V., 2021: Conversion of sewage sludge into biochar: A potential resource in water and wastewater treatment. *Environmental research* 194 (artikl: 110656): 1- 20.

Goyal H., Seal D., Saxena R., 2008: Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 12(2) 504-517

Gross A., Shmueli O., Ronen Z., Raveh E., 2007a: Recycled vertical flow constructed wetland (RVFCW) – a novel method of recycling greywater for irrigation in small communities and households. *Chemosphere* 66 (5): 916–923.

Gross A., Kaplan D., Baker K., 2007b: Removal of chemical and microbiological contaminants from domestic greywater using a recycled vertical flow bioreactor (RVFB). *Ecological Engineering* 31(2): 107 – 114.

Gulyas H., Reich M., Otterpohl R., 2007: Qualitative non-target screening of trace organics in greywater treated in verticalflow constructed wetlands (online) [cit. 2021.01.25], dostupné z <https://www.researchgate.net/publication/267683091_QUALITATIVE_NON-TARGET_SCREENING_OF_TRACE_ORGANICS_IN_GREYWATER_TREATED_IN_VERTICAL-FLOW_CONSTRUCTED_WETLANDS>

Guo J., Chong Lua A., 1998: Characterization of chars pyrolyzed from oil palm stones for the preparation of activated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 46 (2): 113 – 125

Harvey O. R., Herbert B. E., Rhue R. D., Kuo L. J., 2011: Metal interactions at the biochar-water interface: energetics and structuresorption relationships elucidated by flow adsorption microcalorimetry. *Environmental Science and Technology* 45(13): 5550 - 5556.

Hnat'uková P., Kopecká I., Pivokoňský M., 2011: Adsorption of cellular peptides of *Microcystis aeruginosa* and two herbicides onto activated carbon: effect of surface charge and interactions. *Water research* 45(11): 3359-3368.

Horáková M., Janda V., Koller J., Kollerová L., Koubiková J., Pokorná D., Kujalová H., Shejbal P., Smrčková S., Strnadová N., Sýkora V., 2007: *Analytika vody*. VŠCHT, Praha, 335 s.

Huang Y., Lee X., Grattieri M., Yuan M., Cai R., Macazo F. C., Minter S. D., 2020: Modified biochar for phosphate adsorption in environmentally relevant conditions. *Chemical Engineering Journal* 380(artikl: 122375): 1 – 12.

Huelgas A., Funamizu N., 2010: Flat-plate submerged membrane bioreactor for the treatment of higher-load graywater. *Desalination* 250 (1): 162–166.

Cantrell K. B., Hunt P. G., Uchimiya M., Novak J. M., Ro K. S., 2012: Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource Technology* 107: 419–428.

Chaillou K., Gerente C., Andres Y., Wolbert D., 2011: Bathroom greywater characterization and potential treatments for reuse. *Water Air and Soil Pollution* 215(1): 31–42.

Chan K, Xu Z., 2009: Biochar: nutrient properties and their enhancement. In: Lehmann J., Joseph S., (eds): *Biochar for Environmental Management*. Science and Technology, London. 67-84 s.

Chang Y., Lai J. Y., Lee D. J., 2016: Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewaters: Research updated. *Bioresource technology* 222: 513-516.

ChemicalBook, ©2017: Sodium decane-1-sulfonate (online) [cit.2021.03.07.], dostupné z: <https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_cb0446484.htm>

ChemNet, ©2021: 119623-66-4 Diclofenac epolamine (online) [cit.2021.03.07.], dostupné z: <<http://www.chemnet.com/cas/cz/119623-66-4/Diclofenac%20epolamine.html>>

Chen T., Zhou Z., Han R., Meng R., Wang H., Lu W., 2015: Adsorption of cadmium by biochar derived from municipal sewage sludge: Impact factors and adsorption mechanism. *Chemosphere* 134: 286 – 293.

Chen S., Qin C., Wang T., Chen F., Li X., Hou H., Zhou M., 2019: Study on the adsorption of dyestuffs with different properties by sludge-rice husk biochar: adsorption capacity, isotherm, kinetic, thermodynamics and mechanism. *Journal of Molecular Liquids* 285: 62–74.

Chintala R., Mollinedo J., Schumacher T. E., Papiernik S. K., Malo D. D., Clay D. E., Kumar S., Gulbrandson D. W., 2013: Nitrate sorption and desorption in biochars from fast pyrolysis. *Microporous and Mesoporous Materials* 179: 250-257.

Christova-Boal D., Eden R. E., McFarlane S., 1996: An investigation into greywater reuse for urban residential properties. *Desalination* 106(1–3): 391–397

Claoston N., Samsuri A. W., Ahmad Husni M. H., Mohd Amran M. S. 2014: Effects of pyrolysis temperature on the physicochemical properties of empty fruit bunch and rice husk biochars. *Waste Management and Research* 32: 331–339.

IndiaMART, ©2021: Powder Methyl Paraben (online) [cit.2021.03.07.], dostupné z: <<https://www.indiamart.com/proddetail/methyl-paraben-7801596233.html>>

Ippolito J. A., Spokas K. A., Novak J. M., Lentz R. D., Cantrell K. B., 2015: Biochar elemental composition and factors influencing nutrient retention. In: Lehmann, J., Joseph, S. (eds.): *Biochar for environmental management: science, technology and implementation*. Routledge, Abingdon. 139 – 163 s.

Jamrah A., Al-Futaisi A., Prathapar S., Al Harrasi A., 2008: Evaluating greywater reuse potential for sustainable water resources management in Oman. *Environmental Monitoring Assessment* 137: 317 – 327.

Jamrah A., Al-Omari A., Al-Qasem L., Abdel Ghani N., 2011: Assessment of availability and characteristics of Greywater in Amman. *Water International* 31(2): 210 – 220.

Jefferson B., Laine A., Parsons S., Stephenson T., Judd S., 2000: Technologies for domestic wastewater recycling. *Urban Water* 1(4): 285–292

Jefferson B., Palmer A., Jeffrey P., Stuetz R., Jud S., 2004: Grey water characterisation and its impact on the selection and operation of technologies for urban reuse. *Water Science and Technology* 50 (2): 157–164.

Jenkins D., 1998: The effect of reformulation of household powder laundry detergents on their contribution to heavy metals levels in wastewater. *Water Environment Research* 70 (5): 980 – 983.

Joseph S., Peacocke C., Lehmann J., Monroe P., 2009: Developing a biochar classification and test methods. In: Lehmann J., Joseph S., (eds): *Biochar for Environmental Management. Science and Technology*, London. 107 – 126 s.

Jung C., Boateng L. K., Flora J. R. V., Oh J., Braswell M. C., Son A., Yoon Y., 2015: Competitive adsorption of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs on activated biochars: experimental and molecular modeling study. *Chemical Engineering Journal* 264: 1-9.

Kalderis D., Kayan B., Akay S., Kulaksiz E., Gozmen B., 2017: Adsorption of 2,4- dichlorophenol on paper sludge/wheat husk biochar: process optimization and comparison with biochars prepared from wood chips, sewage sludge and HOG fuel/demolition waste. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5: 2222–2231.

Keiluweit M., Nico P. S., Johnson M. G., Kleber M. 2010: Dynamic Molecular Structure of Plant Biomass-Derived Black Carbon (Biochar). *Environmental Science and Technology* 44(4): 1247-1253.

Kivaisi A. K., 2001: The potential for constructed wetlands for wastewater treatment and reuse in developing countries: a review. *Ecological Engineering* 16(4): 545–560.

Klusák V., Hollan J., 2009: Biouhel, alespoň stéblo naděje (online) [cit. 2021.01.03], dostupné z <http://amper.ped.muni.cz/gw/uhel/biouhel_8stran.pdf>

Knappe D. R. U., 2006: Surface chemistry effects in activated carbon adsorption of industrial pollutants. In: Newcombe G., Dixon D. (eds): *Interface Science in Drinking Water Treatment: Theory and Applications*. Academic Press, Melbourne. 155-177 s.

Kookana R. S., Sarmah A. K., Van Zwieten L., Krull E., Singh B., 2011: Biochar application to soil. *Advances in Agronomy* 112: 103 - 143.

Kopecká I., Pivokonský M., Pivokonská L., Hnat'uková P., Šafaříková J., 2014: Adsorption of peptides produced by cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* onto granular activated carbon. *Carbon* 69: 595-608.

Kotut K., Nganaga V. G., Kariuki F. W., 2011: Physico-chemical and microbial quality of greywater from various households in Homa Bay Town. *The Open Environmental Engineering Journal* 4: 162 – 169.

Kraume M., Scheumann R., Baban A., El Hamouri B., 2010: Performance of a compact submerged membrane sequencing batch reactor (SM-SBR) for greywater treatment. *Desalination* 250 (3): 1011–1013.

Kumar A., Shalini, Sharma G., Naushad M., Kumar A., Kalia S., Guo C., Mola G. T., 2017: Facile hetero-assembly of superparamagnetic Fe₃O₄/BiVO₄ stacked on biochar for solar photo-degradation of methyl paraben and pesticide removal from soil. *Journal Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 337: 118–131.

Laird D., Brown R., Amonette J., Lehmann J., 2009: Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 3(5): 547 – 562.

Langmuir I., 1917: The constitution and fundamental properties of solids and liquid. II. liquids. *Journal of the American Chemical Society* 39(9): 1848-1906.

Lazarova V., Hills S., Birks R., 2003: Using recycled water for non-potable, urban uses: a review with particular reference to toilet flushing. *Water Science and Technology* 3 (4): 69–77.

Lehmann J., Kern D., Glaser B., Wodos W., 2005: Amazonian Dark Earths: Origin Properties Management. *European Journal of Soil Science* 56(5): 685 – 686.

Lehmann J., Joseph S., 2009: Biochar for Environmental Management. *Science and Technology*. London Earthscan, London, 449 s.

Lehmann J., Rillig M., Thies J., Masiello C., Hockaday W., Crowley D., 2011: Biochar effects on soil biota - A review. *Soil biology & biochemistry*. 43: 1812-1836.

Le-Minh N., Khan S. J., Drewes J. E., Stuetz R. M., 2010: Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes. *Water Research* 44(15): 4295 – 4323.

Leng L., Yuan X., Huang H., Shao J., Wang H., Chen X., Zeng G., 2015: Biochar derived from sewage sludge by liquefaction: characterization and application for dye adsorption. *Appl. Surf. Sci.* 346: 223–231.

LeVan M. D., Carta G., Yon C. M., 1997: Adsorption and ion exchange. In: Green D. W., Perry R. H., (eds): *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, The McGraw-Hill Companies, New York, 1-66

Li F., Wichmann K., Otterpohl R., 2009: Review of the technological approaches for grey water treatment and reuses. *Science of the Total Environment* 407(11): 3439–3449.

Li X., Wang J., Zhang X., Chen Ch., 2015: Powdered activated carbon adsorption of two fishy odorants in water: Trans, trans-2,4-heptadienal and trans,trans-2,4-decadienal. *Journal of environmental sciences* 32: 15-25.

Li J., Li B., Huang H., Lv X., Zhao N., Guo G., Zhang D., 2019a: Removal of phosphate from aqueous solution by dolomite-modified biochar derived from urban dewatered sewage sludge. *Sci. Total Environ.* 687: 460–469.

Li Ch., Gau Y., Li A., Zhang L., Ji G., Zhu K., Wang X., Zhang Y., 2019b: Synergistic effects of anionic surfactants on adsorption of norfloxacin by magnetic biochar derived from furfural residue. *Environmental Pollution* 254: 113005

Liu J., Li Y., Li K., 2013: Optimization of preparation of microporous activated carbon with high surface area from *Spartina alterniflora* and its p-nitroaniline

adsorption characteristics. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1: 389-397.

Liu L., Liu X., Wang D., Lin H., Huang L., 2020: Removal and reduction of Cr(VI) in simulated wastewater using magnetic biochar prepared by co-pyrolysis of nano-zerovalent iron and sewage sludge. *J. Clean. Prod.* 257(artikl 120562): 1- 10.

Lord I., Anthony S. G., 2002: Agricultural nitrogen balance and water quality in the UK. *Soil Use Manag.*18(4): 363-369.

Lu H., Zhang W., Yang Y., Huang X., Wang S., Qiu R., 2012: Relative distribution of Pb21 sorption mechanisms by sludge-derived biochar. *Water Res.* 46: 854 – 862.

Majidi A., Rahnemaie R., Hassani A., Malakouti M. J., 2010: Adsorption and desorption processes of boron in calcareous soils. *Chemosphere* 80: 733 – 39.

Mahdavi S., Tarhani Z., Sayyahzadeh A. H., Peikam E. N., 2020: Effect of Nano-MgO, Biochar and Humic Acid on Boron Stabilization in Soil in Bath and Leaching Columns. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* 29(6): 595 – 612.

Marchetti R., Castelli F., 2013: Biochar from Swine solids and digestate influence nutrient dynamics and carbon dioxide release in soil. *Journal of Environmental Quality* 42 (3): 893 – 901.

Masi F., El Hamouri B., Shafi H. A., Baban A., Ghrabi A., Regelsberger M., 2010: Treatment of segregated black/grey domestic wastewater using constructed wetlands in the Mediterranean basin: the zero-m experience. *Water Science and Technology* 61: 97–105.

Masi F., Bresciani R., Rizzo A., Edathoot A., Patwardhan N., Panse D., Langergraber G., 2016: Green walls for greywater treatment and recycling in dense urban areas: a case-study in Pune *Journal of Water, Sanitation and Hygiene for Development* 6(2): 342-347.

Masulili A., Utomo W. H., Syechfani M., 2010: Rice husk biochar for rice based cropping system in acid soil. 1. The characteristics of rice husk biochar and its influence on the properties of acid sulfate soils and rice growth in West Kalimantan, Indonesia (online) [cit. 2021.05.03], dostupné z:

<https://www.researchgate.net/publication/41940835_Rice_Husk_Biochar_for_Rice_Based_Cropping_System_in_Acid_Soil_1_The_Characteristics_of_Rice_Husk_Biochar_and_Its_Influence_on_the_Properties_of_Acid_Sulfate_Soils_and_Rice_Growth_in_West_Kalimantan_In>

- Meininger F., Oldenburg M., 2009:** Characteristics of source-separated household wastewater flows: a statistical assessment. *Water Science and Technology* 59 (9): 1785–1791.
- Meyer S., Glaser B., Quicker P., 2011:** Technical, Economical, and Climate-Related Aspects of Biochar Production Technologies: A Literature Review. *Environmental Science and Technology* 45(22): 9473 – 9483.
- Moreno-Castilla C., 2004:** Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon* 42(1): 83–94.
- Myers D., 2006:** *Surfactant Science and Technology*. Hoboken: Wiley-Interscience, 2006. 400 s.
- Namaalwa J., Sankhayan P., Hofstad O., 2007:** A dynamic bio-economic model for analyzing deforestation and degradation: An application to woodlands in Uganda. *Forest Policy and Economics* 9(5): 479-495
- Nartey D. O., Zhao B., 2014:** Biochar Preparation, Characterization, and Adsorptive Capacity and Its Effect on Bioavailability of Contaminants: An Overview. Hindwi Publishing Corporation, China, 12 s
- Newcombe G., 2006:** Removal of natural organic material and algal metabolites using activated carbon. In: Newcombe G., Dixon D., (eds): *Interface science in drinking water treatment: Theory and application*. Elsevier Ltd., Amsterdam. 133-153s.
- Newcombe G., Drikas M., 1997:** Adsorption of NOM onto activated carbon: Electrostatic and nonelectrostatic effects. *Carbon* 35(9): 1239-1250.
- Novak J. M., Busscher W. J., Laird D. L., Ahmedna M., Watts D. W., Niandou M. A., 2009:** Impact of biochar amendment on fertility of a southeastern coastal plain soil. *Soil Sci.* 174: 105 - 112.
- Novotny E., Maia C., Carvalho M. T., Madari B., 2015:** Biochar: Pyrogenic carbon for agricultural use - A critical review. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* 39(2): 321-344.
- OECD. Test No. 106:** Adsorption -- Desorption Using a Batch Equilibrium Method. Paříž: OECD Publishing, 2000. 44 s.
- Ogawa M., Okimory Y., 2010:** Pioneering works in biochar research. *Soil Research* 48 (7): 489 – 500
- Ogawa M., Okimori Y., Takahashi F., 2006:** Carbon Sequestration by Carbonization of Biomass and Forestation: Three Case Studies. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*. 11: 429-444

Okimori Y., Ogawa M., Takahashi F., 2003: Potential of CO₂ emission reductions by carbonizing biomass waste from industrial tree plantation in South Sumatra. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*. 8(3): 261 – 280

Ottosson J., 2003: *Hygiene Aspects of Greywater and Greywater Reuse*. Royal Institute of Technology, Stockholm, 49 s.

Palansooriya K. N., Yang Y., Tsang Y. F., Sarkar B., Cao X., Meers E., Rinklebe J., Kim K., Ok Y. S., 2019: Technology Occurrence of contaminants in drinking water sources and the potential of biochar for water quality improvement : a review. *Critical Reviews in Environmental Science Technology* 50(6): 549 - 611.

Palmquist H., Hanæus J., 2005: Hazardous substances in separately collected grey- and blackwater from ordinary Swedish households. *Science of the Total Environment* 348 (1): 151–163.

Pansu M., Gautheyrou J., 2006: *Handbook of Soil Analysis: Mineralogical, Organic and Inorganic Methods*. Springer - Verlag, Berlin. 993 s.

Paris S., Schlapp C., 2010: Greywater recycling in Vietnam – application of the HUBER MBR process. *Desalination* 250 (3): 1027–1030.

Pidou M., Avery L., Stephenson T., Jeffrey P., Parsons S. A., Liu S., Memon F. A., Jefferson B., 2008: Chemical solutions for greywater recycling. *Chemosphere* 71 (1): 147–155.

Pitter P., 2015: *Hydrochemie*. VŠCHT, Praha, 792 s.

Pohořelý M., Moško J., Šyc M., Václavková Š. , Skoblia S., Beňo Z., Svoboda K., 2017: Materiálové a energetické využití suchého stabilizovaného čistírenského kalu (online) [cit. 2021.01.15], dostupné z: <http://www.cpga.cz/files/prednasky/1806_KAO_Pohorely_fulltext.pdf>

Prathapar S. A., Jamrah A., Ahmed M., Al Adawi S., Al Sidari S., Al Harassi A., 2005: Overcoming constraints in treated greywater reuse in Oman. *Desalination* 186: 177 –186.

PubChem, ©2021: 1H-Benzotriazole (online) [cit.2021.03.07.], dostupné z: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1H-Benzotriazole#section=Information-Sources>>

Qian K., Kumar A., Zhang H., Bellmer D., Huhnke R., 2015: Recent advances in utilization of biochar. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 42: 1055-1064

Quinlivan P. A., Li L., Knappe D. R. U., 2005: Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter. *Water Research* 39 (8): 1663-1673.

Raclavský J., Hlušík P., Biela R., Raček J., Bartoník A., 2012: Hospodaření s šedou a dešťovou vodou v budovách. *Vodní hospodářství* 62(2): 65-68.

Rajkovich S., Enders A., Hanley K., Hyland C., Zimmerman A. R., Lehmann J., 2012: Corn growth and nitrogen nutrition after additions of biochars with varying properties to a temperate soil. *Biology and Fertility of Soils* 48: 271–284.

Redlich O., Peterson D. L., 1959: A useful adsorption isotherm. *The Journal of Physical Chemistry* 63(6): 1024-1024.

Rehrah D., Reddy M. R., Novak J. M., Bansode R. R., Schimmel K. A., Yu J., Watts D. W., Ahmedna M., 2014: Production and characterization of biochars from agricultural byproducts for use in soil quality enhancement. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 108: 301 – 309.

Rhoades J. D., 1996: Salinity: electrical conductivity and total dissolved salts. In *Methods of Soil Analysis* 2(1): 417–435.

Rivera-Utrilla J., Bautista-Toledo I., Ferro-García M. A., Moreno-Castilla C., 2003: Bioadsorption of Pb(II), Cd(II), and Cr(VI) on activated carbon from aqueous solutions. *Carbon* 41(2): 323-330.

Ronen Z., Guerrero A., Gross A., 2010: Greywater disinfection with the environmentally friendly Hydrogen Peroxide Plus (HPP). *Chemosphere* 78(1): 61–65.

Rouquerol J., Rouquerol F., Sing K., 1999: *Adsorption by Powders and Porous Solids, Principles, Methodology and Applications*. Elsevier Science & Technology, San Diego, 468 s

Rubeena K. K., Reddy H. P., P., Laiju A. R., Nidheesh P. V., 2018: Iron impregnated biochars as heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of acid red 1 dye. *J. Environ. Manag.* 226: 320–328.

Ryan A. M., Spash C. L., Measham T. G. 2009: Socio-economic and psychological predictors of domestic greywater and rainwater collection: evidence from Australia. *Journal of Hydrology* 379(1–2): 164–171.

Saadat S., Raei E., Talebbeydokhti N., 2018: Enhanced removal of phosphate from aqueous solutions using a modified sludge derived biochar: comparative study of various modifying cations and RSM based optimization of pyrolysis parameters. *J. Environ. Manag.* 225: 75–83.

Saha P., Chowdhury S., 2011: *Insight Into Adsorption Thermodynamics*. *Thermodynamics* (online) [cit. 2021.03.03], dostupné z <<https://www.intechopen.com/books/thermodynamics/insight-into-adsorption-thermodynamics>>

Sebben D., Pendleton P., 2015: (Amino acid + silica) adsorption thermodynamics: Effects of temperature. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 87: 96-102.

Shimabuku K. K., Kearns J. P., Martinez J. E., Mahoney R. B., Moreno-Vasquez L., Summers R. S., 2016: Biochar sorbents for sulfamethoxazole removal from surface water, stormwater, and wastewater effluent. *Water Res.* 96: 236–245

Scheufele F. B., Módenes A. N., Borba C. E., Ribeiro C., Espinoza-Quiñones F. R., Bergamasco R., Pereira N. C., 2016: Monolayer - multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal* 284: 1328-1341.

Schreiber B., Brinkmann T., Schmalz V., Worch E. 2005: Adsorption of dissolved organic matter onto activated carbon--the influence of temperature, absorption wavelength, and molecular size. *Water research* 39(15): 3449-3456.

Singh B., Singh B. P., Cowie A. L., 2010: Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment. *Australian Journal of Soil Research* 48: 516.

Singh B., Dolk M. M., Shen Q., Camps M., 2017: Biochar pH, electrical conductivity and liming potential. In: Singh B., Lehmann J., Camps M., (eds): *Biochar: A Guide to Analytical Methods*. CSIRO Publishing, New Zeland. 23-38 s

Skjemstad, J. O., Reicosky D. C., Wilts A. R., McGowan J. A, 2002: Charcoal Carbon in U.S. Agricultural Soils. *Soil Science Society of America Journal* 66 (4): 1249 – 1255

Smider B., Singh B., 2014: Agronomic performance of a high ash biochar in two contrasting soils. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 191: 99–107.

Soni G., Taylor S. L., Greenberg N. A., Burdock G. A., 2002: Evaluation of the health aspects of methyl paraben: a review of the published literature. *Food and Chemical Toxicology* 40(10): 1335 – 1373.

Stelt M. J. C., Gerhauser H., Kiel J., Ptasinski K., 2011: Biomass Upgrading by Torrefaction for the Production of Biofuels: A Review. *Biomass & Bioenergy* 35(9):3748-3762

Šabršulová A., 2020: The application of biochar in green infrastructure used for greywater treatment: mitigation of organic micropollutants. *Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta životního prostředí, Katedra aplikované ekologie, Praha. 84 s. (diplomová práce). „nepublikováno“.* Dep. SIC ČZU v Praze.

Tan C., Zeyu Z., Rong H., Ruihong W., Hongtao W., Wenjing L., 2015: Adsorption of cadmium by biochar derived from municipal sewage sludge: impact factors and adsorption mechanism. *Chemosphere* 134: 286–293.

Tang S., Shao N., Zheng C., Yan F., Zhang Z., 2019a. Amino-functionalized sewage sludge-derived biochar as sustainable efficient adsorbent for Cu(II) removal. *Waste Manag.* 90: 17–28.

Tang Y., Alam M. S., Konhauser K. O., Alessi D. S., Xu S., Tian W. J., Liu Y., 2019b: Influence of pyrolysis temperature on production of digested sludge biochar and its application for ammonium removal from municipal wastewater. *J. Clean. Prod.* 209: 927–936.

Tandlich R., Zuma B. M., Whittington-Jones K. J., Burgess J. E., 2009: Mulch tower treatment system for greywater reuse. Part II: destructive testing and effluent treatment. *Desalination* 242 (1–3): 57–69.

Tareq R., Akter N., Azam M. S., 2019: Biochars and Biochar Composites: Low-Cost Adsorbents for Environmental Remediation. In: Ok J. S., Tsang D. C. W., Bolan N., Novak J. M. (eds.): *Biochar from biomass and waste, Fundamentals and Application*. Candice Janco, Chennai: 169 – 209.

Temkin M. J., Pyzhev V., 1940: Recent modification to Langmuir isotherms, *Acta physicochimica URSS* 12: 217-222.

Thines K. R., Abdullah E. C., Mubarak N. M., Ruthiraan M., 2017: Synthesis of magnetic biochar from agricultural waste biomass to enhancing route for waste water and polymer application: a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 67: 257276

Thomas W. J., Crittenden B., 1998: *Adsorption Technology and Design*. Butterworth-Heinemann, Oxford, 271 s.

Trakal L., Bingöl D., Pohořelý M., Hruška M., Komarek M., 2014. Geochemical and spectroscopic investigations of Cd and Pb sorption mechanisms on contrasting biochars: engineering implications. *Bioresour. Technol.* 171: 442 - 451.

Tuček F., Chudoba J., Koníček Z., 1988: *Základní procesy a výpočty v technologii vody*. SNTL, Praha, 640 s.

Turner R.D.R., Warne J., Dawes L. A., Thompson K., Will G. D., 2019: Greywater Irrigation as a Source of Organic Micro-Pollutants to Shallow Groundwater and Nearby Surface Water. *Science of the Total Environment* 669: 570–78.

Van Zwieten, L., Kimber S., Morris S., Rust J., Chan K., Downie A., Joseph S, Cowie A., 2010: Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. *Plant and Soil* 327: 235-246

Verheijen F., Jeffery S., Bastos A., Velde M., Diafas I., 2010: Biochar application to soils: A critical scientific review of effects on soil properties. Processes and functions, Lucembursko, 162

Vijayaraghavan K., 2019: Recent advancements in biochar preparation, feedstocks, modification, characterization and future applications. Environ. Technol. Rev. 8: 47–64.

Vikrant K., Kim K., Kumar S., Bukhvalov D. W., 2020: Metal-Organic Frameworks for the Adsorptive Removal of Gaseous Aliphatic Ketones. ACS Applied Materials and Interfaces 12(9): 10317 - 10331

Vispute T., Huber G., 2008: Breaking the chemical and engineering barriers to lignocellulosic biofuels. International Sugar Journal: 110: 138-149

Wang Y., Mu Y., Zhao Q. B., Yu H. Q., 2006: Isotherms, kinetics and thermodynamics of dye biosorption by anaerobic sludge. Separation and Purification Technology 50: 1-7.

Wang J.P., Feng H.M., Yu H.Q. 2007: Analysis of adsorption characteristics of 2,4-dichlorophenol from aqueous solution by activated carbon fiber. Journal of Hazardous Materials 144: 200-207.

Wang F., Zeng Q., Su W., Zhang M. Hou L., Wang Z. L., 2019: Adsorption of Bisphenol A on Peanut Shell Biochars: The Effects of Surfactants (online) [cit. 2021.03.03], dostupné z: <<https://www.hindawi.com/journals/jchem/2019/2428505/>>

Wei J., Liu Y., Li J., Zhu Y., Yu H., Peng Y., 2019a: Adsorption and co-adsorption of tetracycline and doxycycline by one-step synthesized iron loaded sludge biochar. Chemosphere 236: 124254.

Wei S., Zhu M., Fan X., Song J., Peng P., Li K., Jia W., Song H., 2019b: Influence of pyrolysis temperature and feedstock on carbon fractions of biochar produced from pyrolysis of rice straw, pine wood, pig manure and sewage sludge. Chemosphere 218: 624–631

WHO (World Health Organization), © 2006: Guidelines for the Safe Use of Wastewater, Excreta and Greywater: Vol. 4. Excreta and Greywater Use in Agriculture (online) [2021.01.25], dostupné z <https://www.who.int/water_sanitation_health/publications/gsuweg4/en/>

Wick K., Heumesser C., Schmid E., 2012: Groundwater nitrate contamination: factors and indicators. J. Environ. Manag. 111: 178-186.

Wildman J., Derbyshire F., 1991: Origins and functions of macroporosity in activated carbons from coal and wood precursors. Fuel 70(5): 655-661

Xiang-Yang Y., Guang-Guo Y., Rai K., 2006: Sorption and Desorption Behaviors of Diuron in Soils Amended with Charcoal. *Journal of agricultural and food chemistry*. 54: 22

Yang K., Jing Q., Wu W., Zhu L., Ying B., 2010: Adsorption and conformation of a cationic surfactant on single-walled carbon nanotubes and their influence on naphthalene sorption. *Environmental Science and Technology* 44(2): 681 – 687.

Yang H. I., Lou K., Rajapaksha U. A., Ok S. Y., Anyia A. O., Chang S. X., 2018: Adsorption of ammonium in aqueous solutions by pine sawdust and wheat straw biochars. *Environmental Science and Pollution Research* 25: 25638 – 25647.

Yang Q., Wang X., Luo W., Sun J., Xu Q., Chen F., Zhao J., Wang S., Yao F., Wang D., Li X., Zeng G., 2018: Effectiveness and Mechanisms of Phosphate Adsorption on Iron-Modified Biochars Derived from Waste Activated Sludge. *Bioresource Technology* 247: 537 – 544.

Zhang M., Gao B., Varnoosfaderani S., Hebard A., Yao Y., Inyang M., 2013: Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal. *Bioresour. Technol.* 130: 457 – 462.

Zhang H., Shao L., Chen D., He P., 2015a: Multiscale visualization of the structural and characteristic changes of sewage sludge biochar oriented towards potential agronomic and environmental implication. *Science Reports* 5: 1–8.

Zhang W., Zheng J., Zheng P., Tsang D. C. W., Qiu R., 2015b: Sludge-derived biochar for arsenic(III) immobilization: effects of solution Chemistry on sorption behavior. *J. Environ. Qual.* 44: 1119–1126.

Zhang J., Wang Q., 2016: Sustainable mechanisms of biochar derived from brewers' spent grain and sewage sludge for ammonia-nitrogen capture. *J. Clean. Prod.* 112: 3927–3934.

Zhu X., Nanny M. A., Butler E. C., 2008: Photocatalytic oxidation of aqueous ammonia in model gray waters. *Water Research* 42 (10–11): 2736–2744.

Zielińska A., Oleszczuk P., Charmas B., Zieba J., Pasieczna Parkowska S., 2015: Effect of Sewage Sludge Properties on the Biochar Characteristic. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 112: 201-213

10. Seznam obrázků a tabulek

Obr. 1 - Systémy pro čištění šedých vod	8
Obr. 2- strukturní vzorec metylparabenu	10
Obr. 3- strukturní vzorec diklofenaku	10
Obr. 4 – strukturní vzorec benzotriazolu	11
Obr. 5- strukturní vzorec dekan – 1 – sulfonanu sodného	11
Obr. 6 - Produkce biouhlu	13
Obr. 7 - rozdělení technických zařízení pro produkci biouhlu	14
Obr. 8 - kritéria pro pyrolýzní reaktory	15
Obr. 9 - charakterizace biocharu	19
Obr. 10 - Předpokládaná struktura biouhlu	20
Obr. 11 - porovnání snímků z elektronového rastrovacího mikroskopu (SEM) zobrazujících makropóry získané pomalou pyrolýzou	21
Obr. 12 - heteroatomy a funkční skupiny, které se běžně vyskytují v biouhlu	25
Obr. 13 - Ilustrace mechanismů adsorpce na biochar	27
Obr. 14 - Základní typy adsorpčních izoterm	30
Obr. 15 - Stanovení doby ekvibrace S1DS	41
Obr. 16 – porovnání adsorpce NH_4^+ na biochary BCHSL, BCHTL, BCHTH, a BCHSH	42
Obr. 17 - adsorpce NO_3^- na biochar BCHSH	43
Obr. 18 - adsorpce B na biochar BCHTH a BCHSH	43
Obr. 19 - adsorpce PO_4^{3-} na biochary BCHTH, a BCHSH	44
Obr. 20 - adsorpce S1DS na biochary BCHTL s větším množstvím roztoku	44
Obr. 21 - Poměr C/Co pro N-NH ₄ a N-NO ₃ v závislosti na počátečním pH roztoků (kde C je konečná koncentrace a C ₀ je počáteční koncentrace)	46
Obr. 22 – Dynamický test kontaminantů BTR, DCF, MPB a S1DS	47
Obr. 23- vliv S1DS na sorpci BTR	47
Obr. 24 - vliv S1DS na sorpci MPB	48
Obr. 25 - vliv S1DS na sorpci DCF	48
Obr. 26 - vliv teploty na sorpci BTR	50
Obr. 27 - vliv teploty na sorpci MPB	50
Obr. 28 - vliv teploty na sorpci DCF	51
Tab. 1 - Vlastnosti šedých vod	4
Tab. 2 - Pokyny a normy pro opětovné použití odpadních vod	6
Tab. 3 - Technologie pyrolýzy	16
Tab. 4 - Efekt teploty a doby procesu na složení biouhlu	18
Tab. 5 - hodnoty pH vodného výluhu biouhlu v závislosti na vstupním materiálu a teplotě pyrolýzy	22
Tab. 6- relativní poměr rozsahu hlavních složek biocharu	24
Tab. 7 - zastoupení některých prvků v několika příkladech reprezentativních vstupních surovin při stejných podmínkách	24

Tab. 8 - vstupní suroviny, značení, teplota pyrolýzy a frakce biouhlů použitých pro experiment	35
Tab. 9 - výsledky analýzy vstupní biomasy a biocharů	35
Tab. 10 – Parametry popisující adsorpční izotermy jednotlivých kontaminantů.....	45
Tab. 11 – Parametry adsorpčních izoterm popisujících vliv S1DS na adsorpci	49
Tab. 12 - Parametry adsorpčních izoterm popisujících vliv teploty na adsorpci	51