



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

ÚSTAV VODNÍHO HOSPODÁŘSTVÍ OBCÍ

INSTITUTE OF MUNICIPAL WATER MANAGEMENT

**ODSTRANĚNÍ MIKROPOLUTANTŮ
Z VYČIŠTĚNÝCH ODPADNÍCH VOD ADSORBCÍ**

REMOVAL OF MICROPOLLUTANTS FROM WASTEWATER BY ADSORPTION.

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Jakub Trávníček

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. PETR HLAVÍNEK, CSc., MBA

BRNO 2021



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	B3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Bakalářský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3647R015 Vodní hospodářství a vodní stavby
Pracoviště	Ústav vodního hospodářství obcí

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student	Jakub Trávníček
Název	Odstranění mikropolutantů z vyčištěných odpadních vod adsorpcí
Vedoucí práce	prof. Ing. Petr Hlavínek, CSc., MBA
Datum zadání	30. 11. 2020
Datum odevzdání	28. 5. 2021

V Brně dne 30. 11. 2020

doc. Ing. Ladislav Tuhovčák, CSc.
Vedoucí ústavu

prof. Ing. Miroslav Bajer, CSc.
Děkan Fakulty stavební VUT

PODKLADY A LITERATURA

- [1] Metcalf + Eddy: Wastewater Engineering, Treatment, Disposal and Reuse, McGRAW-HILL, New York 1985
- [2] Parson S.: Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, IWA Publishing, ISBN: 1843390175
- [3] HLAVÍNEK Petr, MIČÍN Jan, PRAX Petr. Příručka stokování a čištění, NOEL 2000, 2001, 251 s., ISBN 80-86020-30-4.
- [4] Krejčí a kol.: Odvodnění urbanizovaných území - koncepční přístup, ISBN 80-86020-39-8, NOEL 2000, Brno 2002.
- [5] Sborníky Water Science and Technology, IWA Publishing.
- [6] Časopisy SOVAK, VODNÍ HOSPODÁŘSTVÍ.

ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ

Bakalářská práce bude zaměřena na problematiku odstraňování mikropolutantů z vyčištěných odpadních vod. V první části bude zpracována rešerše problematiky technologií adsorpce se zaměřením na biochar. V druhé části práce budou provedeny praktické filtrační testy zaměřené na čištění vod z údržby a čištění silničních tunelů v laboratoři centra AdMaS.

STRUKTURA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část závěrečné práce zpracovaná podle platné Směrnice VUT "Úprava, odevzdávání a zveřejňování závěrečných prací" a platné Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání a zveřejňování závěrečných prací na FAST VUT" (povinná součást závěrečné práce).
2. Přílohy textové části závěrečné práce zpracované podle platné Směrnice VUT "Úprava, odevzdávání, a zveřejňování závěrečných prací" a platné Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání a zveřejňování závěrečných prací na FAST VUT" (nepovinná součást závěrečné práce v případě, že přílohy nejsou součástí textové části závěrečné práce, ale textovou část doplňují).

prof. Ing. Petr Hlavínek, CSc., MBA
Vedoucí bakalářské práce

ABSTRAKT

Cílem práce je vytvořit rešerši problematiky adsorpce mikropolutantů s následným zaměřením na biochar. První část se tedy zabývá samotnými mikropolutanty, původem jejich vzniku v odpadních vodách a jejich negativním vlivem na zdraví organismů. Dále se věnuje technologii adsorpce, rozebírá její základní poznatky nutné k uchopení daného tématu a popisuje známé adsorbenty a jejich použití. Speciální pozornost pak věnuje biocharu. Druhá část práce se zabývá praktickými filtračními testy adsorpčních schopností biocharu na odpadních vodách z údržby a čištění tunelu, provedených v laboratoři centra AdMaS.

KLÍČOVÁ SLOVA

biochar, terciální stupeň čištění odpadní vody, adsorpce, mikropolutanty, odpadní vody z čištění tunelů, pyrolýza

ABSTRACT

The aim of the thesis is to create a research on the issue of adsorption of micropollutants with a subsequent focus on biochar. The first part therefore deals with the micropollutants themselves, the origin of their formation in wastewater and their negative impact on the health of organisms. It also deals with adsorption technology, discusses its basic knowledge necessary to grasp the topic and describes known adsorbents and their use. It pays special attention to biochar. The second part of the thesis deals with practical filter tests of adsorption abilities of biochar on wastewater from tunnel maintenance and treatment carried out in the laboratory of the AdMaS centre.

KEYWORDS

biochar, tertiary wastewater treatment, micropollutants, adsorption, tunnel wash water, pyrolysis

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

Jakub Trávníček *Odstranění mikropolutantů z vyčištěných odpadních vod adsorpcí*.
Brno, 2021. 57 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební,
Ústav vodního hospodářství obcí. Vedoucí práce prof. Ing. Petr Hlavínek, CSc., MBA

PROHLÁŠENÍ O SHODĚ LISTINNÉ A ELEKTTRONICKÉ FORMY ZÁVĚREČNÉ PRÁCE

Prohlašuji, že elektronická forma odevzdané bakalářské práce s názvem *Odstranění mikropolutantů z vyčištěných odpadních vod adsorpcí* je shodná s odevzdanou listinnou formou.

V Brně dne 28. 5. 2020

Jakub Trávníček
autor práce

PROHLÁŠENÍ O PŮVODNOSTI ZÁVĚREČNÉ PRÁCE

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci s názvem *Odstranění mikropolutantů z vyčištěných odpadních vod adsorpcí* zpracoval(a) samostatně a že jsem uvedl(a) všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 28. 5. 2020

Jakub Trávníček
autor práce

PODĚKOVÁNÍ

Touto cestou bych rád poděkoval prof. Ing. Petrovi Hlavínkovi, CSc., MBA za vedení mé bakalářské práce. Dále bych rád poděkoval Ing. Ivovi Korytářovi za vedení a spolupráci na praktické části práce a Ing. Adéle Žižlavské, Ph.D. za zaučení na všech potřebných laboratorních přístrojích a za její cenné rady během samotných testů.

OBSAH:

ÚVOD.....	10
2 MIKROPOLUTANTY	11
2.1 SPECIFIKACE PROBLÉMOVÝCH MIKROPOLUTANTŮ	11
2.2 Mikropolutanty z dešťových smyvů komunikací.....	12
2.3 Negativní vliv mikropolutantů na organismy.....	13
2.3.1 Vliv mikropolutantů na ekosystém	13
2.4 Odpadní vody z tunelů	14
2.4.1 Průběh čištění tunelů	14
2.4.2 Nakládání s odpadní vodou z čištění	15
2.4.3 Složení odpadních vod z čištění tunelů.....	15
2.4.4 Studie odpadních vod z tunelů.....	16
2.4.5 Negativní dopady na přírodu	22
2.5 Způsoby odstraňování mikropolutantů	22
2.5.1 Filtrace	23
2.5.2 Adsorpce.....	23
2.5.3 Oxidační procesy	24
2.5.4 Aktivovaný kal/biofilm.....	24
2.5.5 Výběr vhodné technologie.....	24
3 ADSORPCE	25
3.1 Základní pojmy	25
3.1.1 Adsorpční rovnováha.....	25
3.1.2 Rychlost adsorpce.....	26
3.1.3 Desorpce	26
3.1.4 Regenerace	27
3.1.5 Aktivace.....	27
3.1.6 Specifický povrch.....	27
3.2 Materiály adsorbentů	27
3.2.1 Aktivní uhlí.....	27
3.2.2 Ionexy	28
3.2.3 Zeolity	29
4 BIOCHAR	30
4.1 Výroba biocharu	30
4.1.1 Spalování	31
4.1.2 Zplyňování.....	31
4.1.3 Pyrolýza.....	31
4.1.4 Druhy pyrolýzy.....	32
4.1.5 Optimální parametry procesu pyrolýzy pro výrobu biocharu	34
4.2 Vlastnosti biocharu	35
4.2.1 Použité adsorbenty.....	35
4.3 Kam se ubírá výzkum biocharu	38

5	SHRnutí	41
6	ADSORPČNÍ TESTY BIOCHARU NA CENTRU ADMAS	42
6.1	Analýza dosavadních výzkumných řešení	42
6.2	Výzkumný problém	42
6.3	Laboratorní testy	42
6.3.1	Příprava vzorků	42
6.3.2	Stabilizace pH – ředěním.....	43
6.3.3	Stabilizace pH – Tepelná úprava vzorku č. 1	44
6.3.4	Stabilizace pH – Temperování vzorků.....	45
6.3.5	Příprava vzorků na chemický rozbor	46
6.4	Výsledky chemického rozboru	48
6.4.1	Interpretace dat	49
	ZÁVĚR	50
8	POUŽITÁ LITERATURA	51
9	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	54
10	SEZNAM TABULEK	55
11	SEZNAM OBRÁZKŮ	56
	SUMMARY	57

ÚVOD

S růstem lidského společenství je neoddělitelně spojený rozvoj pozemních komunikací. Zvyšující se požadavky na dostupnost a prostor, ať už v rámci velkých měst nebo horských oblastí, často vedou ke stavbě komunikací pod zemí – tunelům. Automobilová doprava je ale zdrojem velkého množství znečištění, které se v tunelech kumuluje a při čištění dochází k jejich uvolnění. Moderní technologie na něj nejsou připraveny, a tak unikají do životního prostředí.

Mikropolutanty, jež jsou takových vod součástí, pak mají negativní vliv na organismy. Rozsah a důsledky nejsou do této chvíle pořádně prozkoumány, ale předběžné výsledky nám dávají jasně najevo, že toto znečištění nelze brát na lehkou váhu a že je nutné hledat adekvátní řešení.

Z velice omezeného výběru se nám jako nejvhodnější jeví technologie na bázi adsorpce. Výběr adsorbentu nám ztěžuje nedostatek informací o této problematice a také fakt, že aplikace vhodných adsorbentů v tak širokém měřítku je ekonomicky těžko udržitelná. Vhodnou alternativou by mohl být adsorbent, kterému se v poslední době dostává čím dál větší pozornosti – biochar.

V první části práce se zaměřuji na specifikaci látek, které mezi mikropolutanty patří a které se nejčastěji v odpadních vodách z tunelů vyskytují. Rozeberu také jaký negativní vliv na organismy mají, jak vznikají a jaké máme možnosti jejich čištění. Zaměřím se přitom na technologii adsorpce a seznámím čtenáře s nejdůležitějšími termíny, které je potřeba pro pochopení problematiky znát. Následně proberu známé adsorbenty a jejich použití. Samostatnou kapitolu pak věnuji biocharu, kdy toto téma pokryji v celé šíři od výroby, vlastností až k současnému směřování jeho použití.

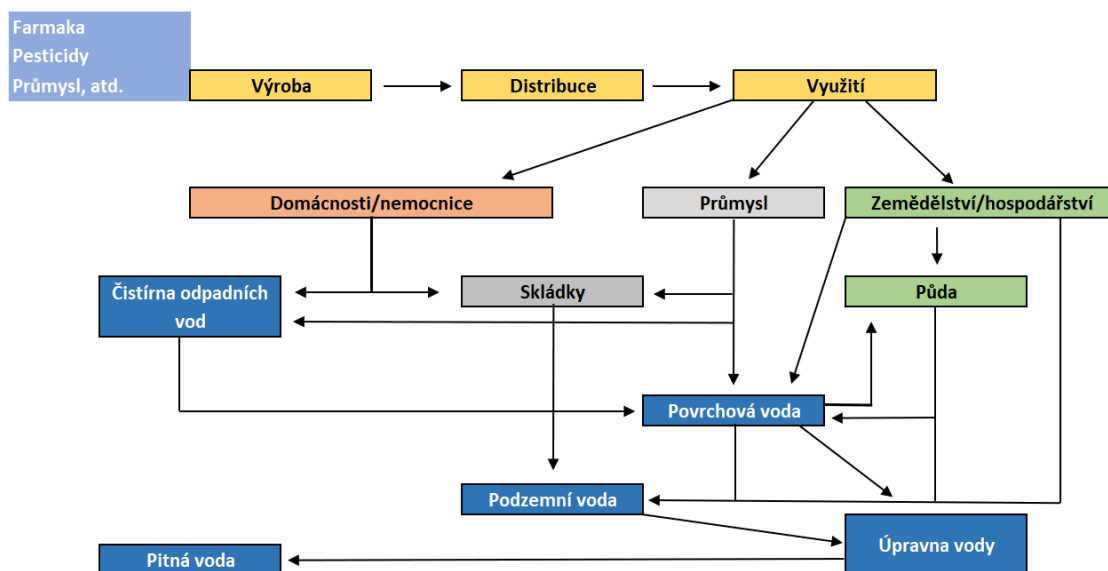
V druhé části práce následují praktické filtrační testy ve výzkumném centru AdMaS. Zaměřeny budou na čištění odpadních vod z tunelů adsorpcí na biochar a aktivní uhlí. Popíšu podrobné metodické provedení přípravy vzorků a zanalyzuji získané výsledky.

2 MIKROPOLUTANTY

Mikropolutanty nebo také mikroznečištění jsou látky organického nebo minerálního původu, jež jsou přímým důsledkem rychlého rozvoje chemického průmyslu a které mají prokazatelný negativní vliv na zdraví organismů.

Problematika mikropolutantů má původ v rychlém nárůstu chemických látek co do jejich počtu tak do množství, ve kterém je vyrábíme. Nejedná se jen o látky běžné denní potřeby nebo o odpadní látky z průmyslu a zemědělství, ale také o zbytky barev, nátěrů nebo otěrů pneumatik, které pak dešťová voda vymývá a odnáší do stokové sítě.

Tyto látky pak unikají do recipientů nebo podzemních vod, neboť je čistírny odpadních vod (ČOV) zatím nejsou schopny úplně odstranit. Koncentrace se sice pohybují mezi $\mu\text{g/L}$ a ng/L , ale i stopové množství těchto chemikálií má ekologický dopad na vodní organismy jako jsou například vrozené deformace nebo škody na pohlaví organismů.[2] Vliv na člověka je v současné době zkoumán, a i předběžné výsledky ukazují, že odstraňování mikropolutantů z odpadních vod bude nedílnou součástí terciálního čištění na ČOV. [1]



Obrázek 1 Původ mikropolutantů v pitné vodě

2.1 SPECIFIKACE PROBLÉMOVÝCH MIKROPOLUTANTŮ

Podle údajů z roku 2000 existuje více než 200 tisíc měřitelných chemických látek v životním prostředí a doposud není plně prokázáno, v jakém množství unikají přes

ČOV zpět do recipientu. Analýza odpadních vod se vyhodnocuje dle stávajících znalostí a dopady toxicity těchto látek byly mnohdy odhaleny až o desítky let později. [1]

Vzhledem k omezeným možnostem analýzy OV a rozdílným směrnici jednotlivých států na kontrolu OV bylo v minulosti k problému přistupováno spíše reaktivně. V září roku 2005 bylo založeno uskupení NORMAN Network, které si dalo mimo jiné za úkol sjednotit běžné metody měření a monitorovací nástroje v rámci Evropy a zaměřit se na výzkum tzv. „emerging pollutants“, což byl jeden z prvních ucelených proaktivních přístupů k tomuto problému.

NORMAN Network rozlišuje dva typy chemických látek vyskytujících se v životním prostředí – „emerging substances“ a „emerging pollutants“. Pojem „emerging substances“ vymezuje látky, které v současné době nejsou pravidelně monitorovány a jejichž vliv na životní prostředí není dostatečně prozkoumán. „Emerging pollutants“ jsou znečišťující látky, které nejsou zahrnuty v pravidelném monitoringu odpadních vod, ale které jsou možnými adepty pro budoucí regulaci v závislosti na jejich toxicitě, kterou vyhodnotí budoucí výzkum. K dnešnímu dni má NORMAN Network svém seznamu mají přes 900 takto vyhodnocených látek rozřazených do 20 kategorií a soudě dle průběžných záznamů z roku 2011 a 2015 se tento seznam stále rozrůstá. [4]

2.2 MIKROPOLUTANTY Z DEŠŤOVÝCH SMYVŮ KOMUNIKACÍ

Správné určení různých druhů znečištění z komunikací vzniklých dešťovými srážkami je základním předpokladem pro jakékoli budoucí vyhodnocování. Výčet nejčastějších znečišťujících látek je pro lepší přehlednost zpracován v následující tabulce:

Tabulka 1 Nejčastější druhy znečištění v dešťových smyvech z komunikací [21]

Parametr	Látky a jejich zkratky
Usazeniny	Celkový obsah nerozpuštěných látek
Organický uhlík	Celkový organický uhlík, rozpuštěný organický uhlík
Nutrienty	Dusík Kjeldahlovou metodou (KN), amoniak (NH_4^+), dusitany (NO_2^-), dusičnany (NO_3^-), fosfor (P), fosfát (PO_4^{3-})
Stopové prvky (kovy)	Arsen (As), kadmium (Cd), chrom (Cr), měď (Cu), nikl (Ni), olovo (Pb), vanad (V), zinek (Zn)
Hlavní prvky	Hliník (Al), železo (Fe), mangan (Mn), molybden (Mo), stroncium (Sr), titan (Ti), sodík (Na), draslík (K), hořčík (Mg), vápník (Ca), baryum (Ba), křemík (Si)
Uhlovodíky	C_{10} - C_{40}

Polyaromatické uhlovodíky	1-Methylnaftalen (1MN), 2-methylnaftalen (2MN), acenaften (Acen), acenaftylen (Acyl), anthracen (A), benzo[a]anthracen (BaA), benzo[a]pyren (BaP), benzo[b]fluoranthen (BbF), benzo[g,h,i]perylene (BPer), benzo[k]fluoranthen (BkF), chrysen (Chry), coronen (Cor), dibenzo[a,h]anthracen (DahA), fluoranthen (Fluo), fluoren (F), indeno(1,2,3-cd)pyren (IP), naftalen (Nap), fenanthren (Phen), pyren (Pyr)
BPA/AP	Bisfenol-A (BPA), para-nonylfenol (NP), nonylfenol monoethoxylát (NP ₁ EO), nonylfenol diethoxylát (NP ₂ EO), nonylfenol monokarboxylát (NP ₁ EC), 4-terc-oktylfenol (OP), oktylfenol monoethoxylát (OP ₁ EO), oktyl (OP ₂ EO)
PAE	Dimethylftalát (DMP), diisobutylftalát (DiBP), dibutylftalát (DBP), bis (2-ethylhexyl) ftalát (DEHP), dinonylftalát (DNP)

2.3 NEGATIVNÍ VLIV MIKROPOLUTANTŮ NA ORGANISMY

Mezi mikropolutanty s největším negativním dopadem na organismy se řadí xenobiotika. Xenobiotika jsou chemické látky vyskytující se v organismech nebo v prostředí, které je ale není schopno produkovat. Xenobiotikem se také může označovat látka, která se sice v daném prostředí nebo organismu vyskytuje ale jeho koncentrace vysoce překračuje standardní hodnoty. Mezi jedny z nejdiskutovanějších a nejsledovanějších mikropolutantů v poslední dekádě patří také endokrinní disruptory (ED), jež jsou látky zasahující do endokrinního systému organismů a které mají vliv na jejich fyziologické funkce.

2.3.1 Vliv mikropolutantů na ekosystém

Studie vlivu mikropolutantů se nejčastěji zaměřují na organismy náchylné na změnu prostředí, podobně jako je chov ryb a sledování jejich chování na odtoku z ČOV. Důležitým rozdílem je ale aktivní přístup při monitorování, neboť vliv mikropolutantů je pozvolný a akumulace látek v organismu je dlouhodobý proces. Vodní organismy, přesněji sladkovodní ryby, koryši a měkkýši jsou často prvními, kteří přijdou s kontaminovanou vodou do styku a jsou tedy logickým prvním krokem pro analýzu. [5] Nutno však podotknout, že ačkoli tyto organismy přichází do styku se znečištěnou vodou jako první, nemusí to nutně znamenat, že budou v konečném důsledku zasaženi nejvíce. Vodní ekosystém je velice komplexní a živočichové na vrchu potravinového řetězce mohou mít s odbouráváním mikropolutantů mnohem větší problém. [1]

Rozsáhlá studie [6] nám ukazuje, jaký vliv mají xenobiotika na změnu miRNA od různých druhů organismů citlivých na změnu prostředí až po savce. Jedním z těchto organismů jsou právě mlži, přesněji slávka středomořská a slávka zelená u kterých byla

zjištěna bioakumulace těžkých kovů a herbicidů a jejichž důsledkem je zrychlená apoptóza buněk. Na jiné druhy slávek, převážně původem z USA a Kanady, negativně působily zbytky farmaceutických látek jako je ibuprofen nebo fluoxetin, jež mají za následek nižší přizpůsobivost těchto organismů na výkyvy teplot.

Jiná studie [7] ukazuje vliv xenobiotik na karase zlatého, konkrétně endokrinních disruptory nonylfenolu, který se do odpadních vod dostává z čistících prostředků a letrozolu, což je účinná látka protinádorových hormonálních léků. Zkoumaný subjekt byl vystaven koncentraci nonylfenolu v řádu desítek mikrogramů a následně u něj bylo zjištěno hned několik zdravotních problémů jako poškození jaterních mitochondrií nebo urychlené zrání spermií. Žádný z nich nebyl přímo zdraví ohrožující, ale je potřeba si uvědomit, že se jedná o laboratorní podmínky v rámci jednoho měsíce na dospělém a zdravém jedinci. Vodní organismy mohou být vystavovány různým koncentracím látek po celou dobu jejich života, a proto jsou i tak tyto výsledky dostatečným důvodem k obavám.

2.4 ODPADNÍ VODY Z TUNELŮ

S rozvojem hustě osídlených území přichází i problém rozrůstání dopravní infrastruktury a vzhledem k nedostatku nadzemního prostoru se v mnoha případech přistupuje k budování podzemních komunikací – tunelů. Aby byla zajištěna bezpečnost a provozuschopnost tunelů je nutné je pravidelně čistit. Frekvence a způsob čištění se odvíjí od mnoha aspektů, převážně dle vytiženosti komunikace, ventilace tunelu, délky úseku a ročního období. Při čištění tunelů vzniká silně znečištěná odpadní voda, která má až pětkrát tolik suspendovaných pevných částic než dešťové vody z komunikací a je tedy důvodnou obavou, že nepřečištěná voda může způsobovat závažné škody na životním prostředí. [8][11]

2.4.1 Průběh čištění tunelů

Odpadní vody ze silničních tunelů vznikají především při jejich pravidelném čištění. Čištění probíhá dle potřeby 2–12 ročně v minimální frekvenci jednou před a jednou po zimním období. Během prací je daný úsek komunikace uzavřen. Samotné čištění probíhá nejčastěji za pomoci užití vysokotlakých vodních systémů za přídavku detergentu. Hodnoty tlaku vody na trysce se mění dle potřeby od nízkotlakého čištění do 3 barů po

vysokotlaké čištění až do 150 barů. Spotřeba vody na metr délky tunelu se odvíjí od velikosti znečištění, běžně však mezi 30 až 150 litry. Často je v kombinaci s nakrácením použito také kartáčů pro odstranění silně usazených nečistot. Kromě vozovky se čistí i stěny a strop tunelu.

Voda se pak odvádí dvěma způsoby. První počítá s možností odvedení odpadní vody do dešťového kanalizačního systému tunelu, který je ukončený odpadní jímku. Druhý způsob je za pomoci samosběrných čistících vozidel, které odpadní vodu odsávají do svého interního rezervoáru. [8] [9] [10]

2.4.2 Nakládání s odpadní vodou z čištění

Odpadní vodu z čištění tunely odvádějí kanalizačním systémem do dešťových jímek, odkud je voda buď přečerpávána do ČOV zkonstruované jako součást daného tunelu nebo vyčerpána a odvezena na separátní ČOV. Dle zadání veřejných zakázek [10][14] se dá vycházet z předpokladu, že odčerpání a likvidace odpadních vod z tunelů na území ČR probíhá právě odčerpáním a následnou likvidací na separátní ČOV.

Předmětem Norské studie [8] bylo zjistit, zda by nebylo možné využít jednoduchých technik čištění k vypouštění vody přímo do recipientu. V tomto případě využívali usazovací nádrže na konci kanalizačního systému tunelu k prosté sedimentaci/flokulaci. Doba zdržení v usazovací nádrži se výrazně liší podle toho, zda je nebo není do nádrže přidán flokulant. Dle [8] nebylo dosaženo dostatečné koncentrace nerozpustných látek (pod 50 mg/L) při prosté sedimentaci dřív než za 36 hodin. Při přidání flokulantu se doba nutného zdržení zkrátila pod 24 hodin. Samotná studie ale poukazuje na fakt, že ačkoli bylo po použití flokulantu dosaženo dostatečně malé koncentrace znečištění za požadovaný časový úsek, tak by vypouštění do recipientu náchylného na změnu chemismu mohlo mít negativní důsledky a tento způsob tak vyžaduje bližší toxikologickou studii.

2.4.3 Složení odpadních vod z čištění tunelů

Složení znečišťujících látek v odpadních vodách z tunelů je podobné jako znečištění dešťové vody z komunikací, ačkoli koncentrace ve vodě z tunelů jsou značně vyšší. Ve většině případů pochází znečištění z otěrů pneumatik, spalování motorů a z oděrků různých automobilových součástí. Na vznik znečištění a také na jeho množství ale

může mít zásadní vliv i technické vybavení tunelu nebo materiál, z něhož je zhotoven nebo obložen strop a stěny tunelu. Mezi látky s nejvyšší koncentrací patří kovy (Fe, Al, Zn, Mn, Ba, Cu, V, Ni, Co, Mo, Pb, Cr, Sb, As, Cd), uhlovodíky a polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU). Během prvních čištění po zimních měsících lze pozorovat zvýšený obsah chloridů a síranů jako důsledek solení silnic. Dále obsahují detergenty použité při čištění a v menším množství další druhy látek. Těmi jsou například sloučeniny dusíku a fosforu, ropné látky nebo chlorované uhlovodíky. [1] [8] [11]

Zdroje hlavního látkového znečištění jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka 2 Hlavní zdroje látkového znečištění v dešťovém odtoku ulic a silnic [1]

Ukazatele látkového znečištění	Zdroj
Nerozpuštěné látky	Zvětralý a poškozený materiál povrchu, opotřebení pneumatik, saze, odpadky
Rostlinné živiny	Suché atmosférické depozice
Olovo	Pneumatiky, olověný benzín (pokud je ještě používán)
Zinek	Pneumatiky, motorový olej, mazací prostředky
Železo	Koroze vozidel a kovových konstrukcí
Měď	Brzdy motorových vozidel, fungicidy
Kadmium	Pneumatiky, insekticidy
Chrom	Povrchy kovů, brzdy motorových vozidel
Nikl	Nafta a benzín, kovové povrchy, asfalt
Mangan	Pohyblivé části motorových vozidel
Titan	Značení na povrchu vozovek
Chloridy, kyanidy, sodík, vápník	Zimní provoz vozovek
Uhlovodíky	Benzín, ztráty oleje, asfalt

2.4.4 Studie odpadních vod z tunelů

V následující části rozeberu jednotlivé studie odpadních vod z čištění tunelů. Všechny studie jsou původem z Norska a často jsou ve spolupráci stejných autorů, což do určité napomáhá konzistenci a ulehčuje porovnání. Je nutné mít ale na paměti, že průběh a způsob čištění byl v každém z níže uvedených případů rozdílný, a není tedy možné výsledky porovnat do detailu. Cílem je odhalit podobné trendy v druzích a množství jednotlivých ukazatelů znečištění pro vyhodnocení nejvhodnějších metod pro čištění OV.

Tunel Nordby

První studie [11] pochází z roku 2010, avšak vzorky byly odebrány už v roce 2006. Tunel z roku 1993 se nachází zhruba 30 km jihovýchodně od Osla, je dlouhý 3,84 km a denně jím projede přibližně 25 000 vozidel (z toho 11 % vozidel je nad 3,5 t). Rychlostní limit je 90 km/h. Tunel je čištěný 4–6 za rok. Než je voda vypuštěna do nedaleké řeky Årungselsva, tak protéká sedimentační vodní nádrží. Kromě vzorků přímo z odpadních vod byly také odebrány referenční vzorky z nádrže a recipientu ještě před začátkem čištění tunelu.

Tabulka 3 Parametry měřené pro řeku Årungselsva [11]

Parametr	Jednotky	Recipient	Nádrž	Voda z čištění tunelu			
				Průměr	SEM ^a	Min.	Max.
pH	–	7	7,5	–	–	–	–
Vodivost	mS/m	22,8	66,1	–	–	–	–
Teplota	°C	–	3,1	–	–	–	–
Tvrlost	mg CaCO ₃ /l	72	105	160	3	154	165
TOC*	mg/l	6,7	3,1	10,6	0,1	10,3	10,8
TOC LMM**	mg/l	4,2	2,3	11,4	0,8	9,8	13,3
Ca	mg/l	20,7	35,4	47	0,5	46	48
K	mg/l	3,8	3,3	12,6	0,4	11,7	13,3
Mg	mg/l	4,9	4	10,3	0,4	9,4	11,4
Mn	mg/l	0,04	0,02	0,18	0,01	0,15	0,21
Na	mg/l	13,5	86,3	645	21	592	692
Si	mg/l	4,3	2,5	7,5	0,6	6,5	9
Chloridy	mg/l	23,6	98,6	788	18	736	820
Sírany	mg/l	13,3	41,4	59,6	0,7	58,1	61,4
Dusičnany	mg/l	3,2	0,9	2,3	0,4	1,9	3,4
Fluoridy	mg/l	0,3	0,2	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

^a SEM, Standard Error of the Mean, Střední chyba průměru

* TOC, Total Organic Carbon, Celkový organický uhlík

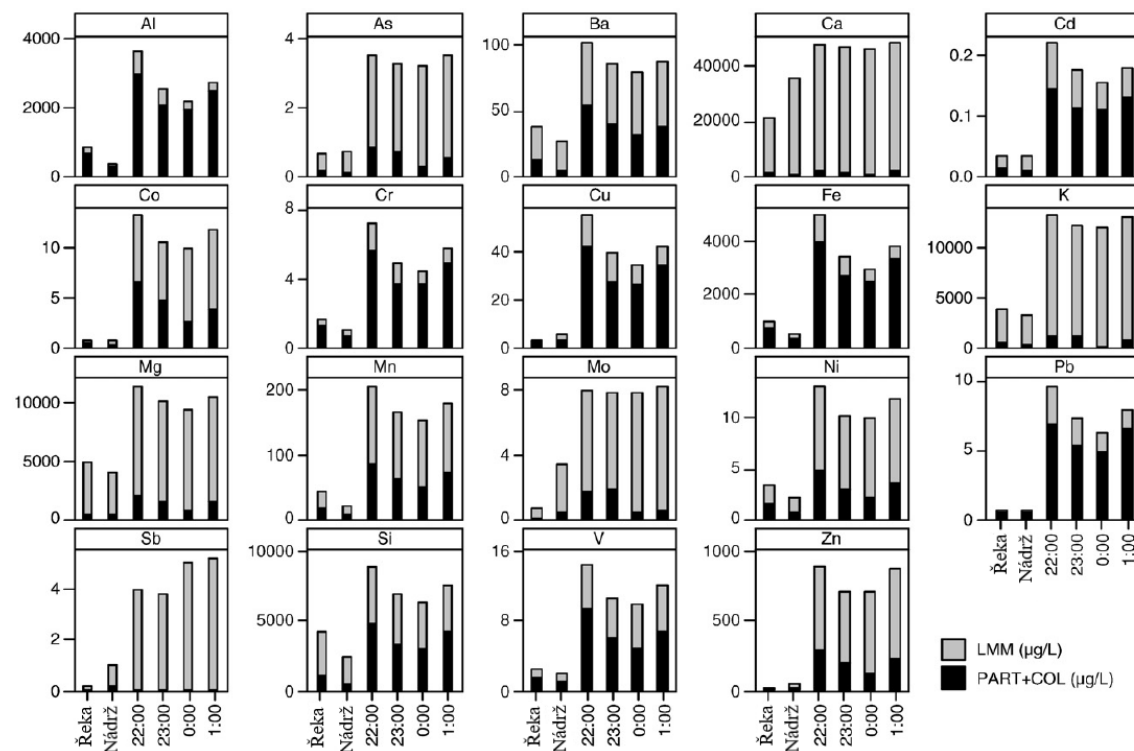
** TOC LMM, Total Organic Carbon Light Molecular Mass, Celkový organický uhlík pro látky s nízkomolekulární hmotností (<10 kDa)

Pozn. pH, vodivost a teplota vody z čištění tunelu nejsou součástí této tabulky

Na první pohled je u vody z čištění tunelu zřejmá zvýšená koncentrace sodíku a chloridů. Tento fakt není nijak překvapivý vzhledem k tomu, že sodík a chloridy jsou běžně přítomné v posypové soli, která je hojně užívaná k udržení provozuschopnosti komunikací během zimního období. [11] Hodnoty pro jednotlivé parametry v nádrži a následně v recipientu potvrzují, že sedimentace nezanedbatelně snižuje koncentraci látek, které se dostanou do recipientu. Skutečnost, že některé parametry dosahují vyšších koncentrací v recipientu, než v nádrži přisuzují tomu, že doba zdržení v nádrži není dost dlouhá na úplnou sedimentaci látek s nižší schopností sedimentace.

Pro lepší vizualizaci následuje grafické znázornění koncentrace kovů v odpadní vodě ve srovnání s referenčními vzorky v řece a nádrži (odebranými před začátkem čištění).

Tabulka 4 Koncentrace kovů v odpadní vodě z čištění ve srovnání s referenčními vzorky [11]



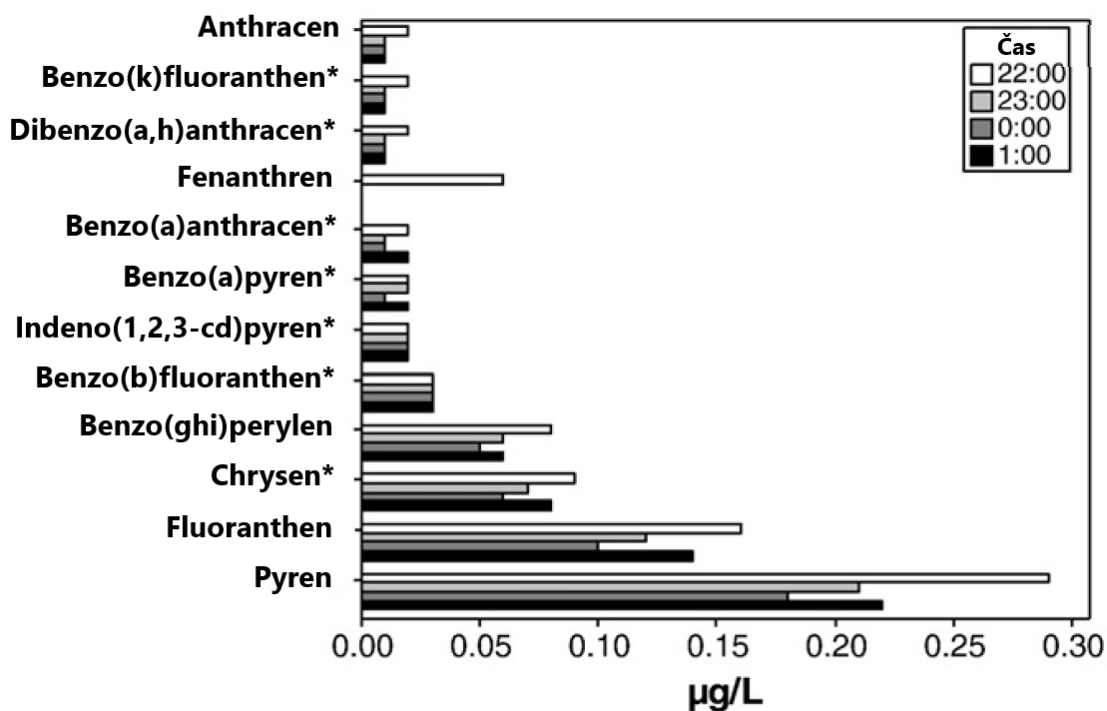
Pozn.: PART+COL, Particulate and colloidal fraction, Částice a koloidní frakce
LMM, Low molecular mass, Nízkomolekulární prvky

Koncentrace kovů z rozborů předcházející čištění ukazuje, že jejich množství je v řece i nádrži srovnatelné. Odebírání vzorků bylo naplánováno na třetí noc čištění tunelu a rozděleno na čtyři části po hodině. [11] Ze záznamů lze vyčíst, že koncentrace kovů v odpadní vodě byla v případě tohoto tunelu 3–30krát vyšší než koncentrace prvků v recipientu. Výjimkou z tohoto trendu je vápník, jehož hodnoty se liší v případě toku a odpadních vod pouze dvojnásobně a z příslušného grafu lze odvodit jistou lineární souvislost při sedimentaci odpadních vod v nádrži. Na tuto skutečnost lze nahlížet ze dvou úhlů. První je, že povodí řeky Årungselyvy je přirozeně bohaté na vápenaté sloučeniny a takto vysoký obsah vápníku je v rámci jejího přirozeného chemismu. Druhý pohled by mohl být ten, že za dlouhé období znečišťování tohoto toku jde o důsledek jeho akumulace. Nutno podotknout, že sedimentační nádrž byla vybudována až v roce 2000. V každém případě je zřejmé, že prostá sedimentace v přechodné nádrži

mezi tunelem a recipientem má zásadní vliv na konečnou koncentraci kovů, která se do recipientu dostane.

Dvanáct z šestnácti měřených aromatických uhlovodíků mělo koncentraci nad mezí stanovitelnosti a jak vidno z následující tabulky, většina z nich je karcinogenní a mutagenní. Zdroj polyaromatických uhlovodíků je dle [11] možné odvodit z poměrů produktů spalovacích motorů ku produktům neprošlých spalovacím procesem. Na základě těchto informací byl vyvozen závěr, že jejich poměr nasvědčuje původ polyaromatických uhlovodíků částečně pyrogenní a částečně petrogenní. Studie z Japonska dokládá tento fakt, na základě jejich vlastních výsledků, kdy hlavním zdrojem polyaromatických uhlovodíků označili otěr pneumatik a prach z cest následovaný asfaltem jako druhým největším původcem. [11]

Tabulka 5 Naměřené koncentrace pro vybrané polyaromatické uhlovodíky [11]



Pozn.: Karcinogenní polyaromatické uhlovodíky jsou označeny *

Tunely Nordby, Oslofjord a Granfoss

Cílem studie bylo stanovit množství znečištění z jmenovaných tunelů a následně objasnit dvě otázky. První, jaký vliv má znečištění na růst a životaschopnost řas (*Pseudokirchneriella Subcapitata*) a druhou, jak xenobiotika (především těžké kovy a polyaromatické uhlovodíky) ovlivňují genovou expresi pstruha duhového.

Vzorky byly stejně jako v případě první studie odebrány během standardního čistícího procesu. Důležitou informací je, že tunely Nordby a Granfoss mají přibližně stejné dopravní zatížení (30 000–33 000 vozidel denně), tunel Oslofjord má však toto zatížení výrazně nižší (kolem 6800 vozidel denně). Vzorky byly sesbírány průběžně během let 2013 a 2014. Je podstatné zmínit, že odpadní voda z tunelů odtéká do tří různých recipientů, avšak sedimentační nádrží disponuje pouze tunel Nordby. Z předchozí studie je zřejmé, že tento fakt může mít zásadní vliv na koncentraci znečištění, které odtéká do recipientu. Před laboratorními testy in vitro na živých organismech byly vzorky filtrovány (0,45 µm) z důvodu odstranění velkého množství znečištění vázaného na pevné částice a jejich koncentrace byla upravena, aby odpovídala 1 mL extraktu z tunelu na 2 L vody. [12]

Tabulka 6 Měřené parametry pro odpadní vody z čistěných tunelů Nordby, Granfoss a Oslofjord
 Koncentrace jsou uvedeny v µg/L, polyaromatické uhlovodíky jsou uváděny včetně suspendovaných částic

	Nordby 1 OV	Nordby 2 OV	Grandfoss OV	Oslofjord OV
Parametry vody				
pH	7,42	7,59	7,55	7,88
Formazin Nephelometric Units	1 769	1 420	2 706	8,77
Suspendované částice (mg/l)	1 510	2 180	1 850	20,30
Kovy (mg/L)				
Ag	3	<0.25	<1	<1
Al	36 100	<30	38 100	<30
As	4,70	<0.25	13	<1
B	110	110	103	780
Ba	313	130	553	10,00
Be	1,30	<0.05	1,80	<0.2
Bi	5	<0.5	5	<2
Ca	72 700	61 000	110 000	234 000
Cd	0.41	0.22	1,01	0.1
Co	33.5	0.88	43.4	0.2
Cr	133	5,60	110	<2
Cu	316	27,20	448	7,50
Fe	67 000	0,04	62 000	120
Hg	<0.001	<0.001		0
K	23 000	21 000	22 200	68 200
Li	48	12	45	42
Mg	25 500	9 700	43 400	28 600
Mn	1 050	348	2 350	<0.4
Mo	36	7,90	68	6,90
Na	322 000	1 480 000	117 000	2 220 000
Ni	70.1	4,90	103	<1
P	2 580	<200	2 380	<200
Pb	37.4	0.05	66.5	0.1

S	18 700	25 000	38 100	208 000
Sb	27	44 444	28	<1
Se	<20	<5	<20	60
Si	34 500	4 140	36 300	6 070
Sn	37	<0.5	48	<2
Sr	251		1 220	3 610
Th	11	<0.5	10,50	<2
Ti	44 382	<2	6 940	<2
Tl	<1	<0.25	<1	<1
U	3,80	0,94	5,36	21,30
V	112	3,84	158	<0.2
Zn	3 290	501	2 300	9
	Nordby 2	Granfoss	Nordby 2	Granfoss
	CFC	CFC	SWP	SWP
Polyaromatické uhlovodíky (ng/g d.w.)				
C1-3Dibenzothiofen	3 500	3 700	970	740
C1-3Fenanthren	2 900	4 700	1 400	810
C1-3Nafthalen	2 000	1 300	200	190
PAH16	3 000	4 800	1 400	790
Nitrosloučeniny polyaromatických uhlovodíků (ng/g d.w.)				
1-N-nafthalen	1,3	1,9	0,9	<0,5
2-N-bifenylyl	<5	<5	<3	<3
4-N-bifenylyl	<5	<5	<3	<3
2-N-fluoren	<1	<1	<0.5	<0,5
9-N-anthracen	13	9,2	5,8	2,6
3-N-fenanthren	0,9	1,0	0,6	<0,5
1-N-pyren	<1	1,5	0,7	<0,5
2-N-pyren	<5	<5	<3	<3
7-N-Benzo[a]anthracen	<5	<5	<3	<3
6-N-chrysen	<5	<5	<3	<3

Pozn.: OV, Odpadní vody
CFC, Chlorofluorcarbons, Chlorfluoruhlovodíky
SWP, Sweeper, Zametací vůz

Výsledky se pro tunel Oslofjord od zbylých dvou liší. Testy provedené s odpadní vodou z tohoto tunelu neměly žádný prokazatelný vliv na růst řas ani na jaterní buňky pstruha duhového. Tato skutečnost je přisuzována výrazně menšímu provozu, a tedy znatelně nižší koncentraci znečištění v odpadní vodě. Testy s odpadní vodou z tunelu Nordby i Granfoss měli průkazný vliv jak na růst a životaschopnost řas, tak na jaterní tvorbu proteinů pstruha duhového. Studie tedy prokazuje, že odpadní voda z tunelů může být potenciálním nebezpečím pro recipient a organismy v něm žijící. [12]

2.4.5 Negativní dopady na přírodu

Norská studie [30] se zaměřila na znečištění ekosystému sedimentační nádrže zasažené vysokými dávkami polyaromatických uhlovodíků. Zajímalo je především, zda jsou ryby v nádrži ovlivněny znečištěním a jestli má toto znečištění zásadní vliv na další organismy v něm žijící. K výzkumu si zvolili místní populaci střevlí. Několik kusů odebrali jak z nádrže, tak z recipientu, do kterého se nádrž vlévá. Jako referenční vzorek použili střevle z 8 km vzdáleného jezera Svartoren. Ze dna získali vzorky vodního moru kanadského a z hladiny rdest vzplývavý. Pro úplnou obsáhlost ke vzorkům přidali skokana hnědého a různokřídlici.

Testy na střevlích prokázaly, že mikropolutanty mají nezanedbatelný vliv na poškozování jejich DNA. A to nejen na ryby v nádrži, ale také na ty v recipientu. Mikropolutanty pak dále mají vliv na jejich imunitní systém, funkci žaber nebo pohlavní orgány. Zvýšené hladiny polyaromatických uhlovodíků našli i u ostatních odebraných rostlin a živočichů, avšak nikoli tak vysoké, jako u ryb.

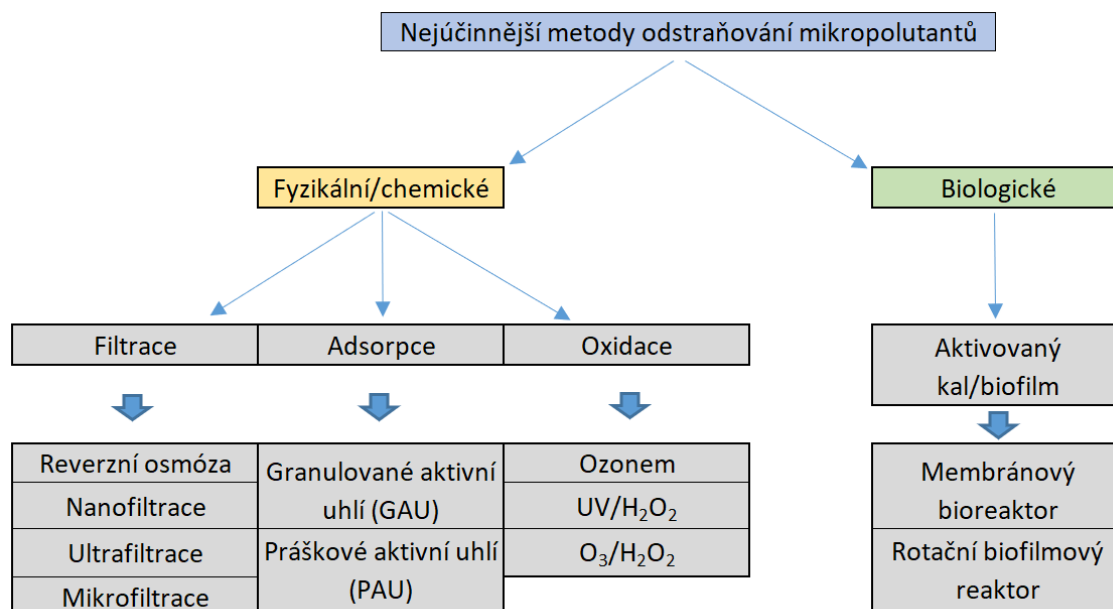
Studie z jižní Brazílie [31] zkoumala hrozbu mikropolutantů ve vodách řeky Iguaçu na tlamounovi nilském. Každý zkoumaný subjekt byl vystaven jiné procentuální koncentraci vody z výše zmíněné řeky. Testy prokázaly velmi vysokou bioakumulaci kovů především v játrech. Pitevní rozbor zjistil rozsáhlé oblasti nekrózy buněk na pěti různých jedincích. Dále pak u jedinců vystavených 100% koncentraci z řeky docházelo k vnitřnímu krvácení z malých ranek, nádorům a narušení funkčnosti pohlavních orgánů.

2.5 ZPŮSOBY ODSTRAŇOVÁNÍ MIKROPOLUTANTŮ

Odstraňování mikropolutantů je náročným úkolem. Nejen ze strany ekonomické, kdy musí být způsob jejich odstraňování udržitelný, ale také ze strany vhodně zvolené metody. Abychom mohli správně zvolit metodu odstraňování, musíme znát dobře vlastnosti odstraňované látky. V případě mikropolutantů se jedná především o:

- Molární hmotnost
- Velikost molekul
- Náboj
- Adsorpční schopnost
- Hydrofobii
- Schopnost biodegradace
- Těkavost

V průběhu let bylo vyzkoušeno mnoho způsobů, jakými mikropolutanty z odpadních vod odstraňovat a mezi čtyři neúčinnější patří filtrace, adsorpce, oxidace a biodegradace. [16]



Obrázek 2 Vybrané metody odstraňování mikropolutantů [16]

2.5.1 Filtrace

Filtrace patří mezi jednu z nejpoužívanějších technologií pro odstraňování nečistot z odpadních vod. Zahrnuje mnoho druhů, ale pro naše potřeby jde především o mikrofiltraci, ultrafiltraci, nanofiltraci a reverzní osmózu. K výhodám patří možné použití na široké spektrum látek od velikosti 1 μm do 1 nm. Reverzní osmóza pak dokáže filtrovat i látky s menší molekulární hmotností.

Nevýhodou je, že dané metody nejsou schopny mikropolutanty rozkládat, pouze zachycovat a jejich úplné rozložení tak vyžaduje jiné řešení. Manipulace se zachyceným filtrátem je náročná a drahá a celý proces energeticky náročný. [16]

2.5.2 Adsorpce

Adsorpce je v případě mikropolutantů řešena pomocí granulovaného aktivního uhlí (GAU) a práškového aktivního uhlí (PAU). K výhodám této technologie patří její spolehlivost a použitelnost na velké množství rozdílných mikropolutantů.

Nevýhodou je, že GAU je nutné v pravidelných intervalech regenerovat, popřípadě vyměňovat. V případě PAU je pak vzniklý kal nutno vysušit a spálit. Regenerace aktivního uhlí je obecně energeticky náročný proces. Možný problém může vzniknout i tehdy, kdy je v odpadní vodě obsažený jiný adsorbent, který bude adsorpci na aktivní uhlí částečně znemožňovat. [16]

2.5.3 Oxidační procesy

V případě oxidace se jedná o ozonizaci a další dva kombinační způsoby. První je využívání UV záření a peroxidu vodíku, druhé pak ozonu a peroxidu vodíku. Výhoda těchto způsobů je přizpůsobivost dávkování v závislosti na množství znečištění a že efektivita čištění odpadní vody je poměrně stabilní.

Mezi největší nevýhody patří fakt, že oxidační procesy nejsou schopné rozkládat mikropolutanty úplně. Důsledkem je pak vznik neznámých meziproduktů s neznámým vlivem na životní prostředí. Pro vytváření ozonu a funkčnost UV lamp je zapotřebí velké množství energie. [16]

2.5.4 Aktivovaný kal/biofilm

Čištění odpadní vody se v případě biodegradačních metod děje průchodem kapaliny přes membránový bioreaktor nebo rotační biofilmový reaktor. Výhodou je energetická nenáročnost a poměrně spolehlivá schopnost adsorpce biofilmem.

Nevýhodou se pak stává ze samotné podstaty této metody starost o mikrobiologické procesy a její nutné sledování. Rychlost celého procesu nejde ovládat tak jednoduše jako u jiných metod a důsledkem této metody je opět vznik neznámých meziproduktů s neznámým vlivem na životní prostředí. [16]

2.5.5 Výběr vhodné technologie

Pro odstraňování mikropolutantů existuje mnoho metod, avšak s přihlédnutím k efektivitě celého procesu a jeho finanční náročnosti se mnoho studií shodlo, že nejvýhodnější jsou tyto dvě – ozonizace a adsorpce na aktivované uhlí. [16] V případě aktivovaného uhlí je jedna z nevýhod jeho cena. Proto se v posledních letech hledá alternativa a jednou z nich by mohl být biochar. [16]

3 ADSORPCE

S vývojem měřicích systémů zaměřených na kvalitu vody přichází lidská společnost na nové problémy, kterým v rámci jakosti vody musí čelit. V posledních dekadách se pozornost pomalu začíná obracet na problém mikropolutantů a jejich zvyšující se dopad na životní prostředí. Současná zařízení na čištění odpadních vod nejsou uzpůsobeny na řešení tohoto problému, a tak nejsou dostatečně účinné na jeho odstranění. Z dostupných technologií se správným krokem jeví adsorpce, která by jako terciální stupeň čištění mohla akumulaci mikroznečištění zabránit.

3.1 ZÁKLADNÍ POJMY

V první řadě je nutné si definovat adsorpci: „*Při styku dvou fází, z nichž alespoň jedna je fluidní (kapalná nebo plynná), se i za rovnovážného stavu liší složení nebo hustota fází v blízkosti rozhraní od složení, popř. hustoty, zjištěných v místech od rozhraní (mezifází) vzdálených, tj. v nitru fází. Zvýšení koncentrace (hustoty) v okolí míst, kde dochází ke vzájemnému styku fází, proti koncentraci (hustotě) v nitru dané fáze, se nazývá adsorpce. V roztocích např. elektrolytů se můžeme setkat naopak s poklesem koncentrace a jev se pak nazývá negativní adsorpce. Fázi, na jejímž povrchu dochází k hromadění látky z druhé fáze, označujeme jako adsorbent, látku v adsorbovaném stavu nazýváme adsorbát.*“ [17]

Podle sil, které adsorpci vyvolávají, ji dělíme na:

- Fyzikální adsorpci
- Chemickou adsorpci neboli chemisorpci

Fyzikální adsorpce vzniká na základě Van der Waalsových přitažlivých sil. Dochází k polarizaci elektronového oblaku adsorbátu a následné adsorpci na adsorbent. Při chemisorpci dochází ke sdílení nebo přenosu elektronů jak adsorbentu, tak adsorbátu. [17]

3.1.1 Adsorpční rovnováha

Adsorpční rovnováha se využívá ke zjištění látkového množství adsorbátu. Jedná se o funkci závislosti adsorbovaného množství na koncentraci. Při jejím stanovení

uvažujeme uzavřený systém, ve kterém adsorpce probíhá za stálé teploty nebo stálého tlaku. Závislosti objemu na tlaku při stálé teplotě pak říkáme izoterma, podobně pak izobara pro závislost objemu na teplotě za stálého tlaku. Nejznámější adsorpční izoterma je Langmuirova a Freundlichova. [17] [18]

Langmuirova adsorpční izoterma [18]:

$$n_i = \frac{n_i^S K_i c_i}{1 + K_i c_i}$$

kde n ... látkové množství adsorbátu na jednotku váhy adsorbentu [mol/kg]

n_i^S ... maximální adsorbovatelné množství [mol/kg]

K_i ... rovnovážná konstanta mezi adsorpcí a desorpcí [-]

c_i ... molární koncentrace kapaliny [mol/L]

Freundlichova adsorpční izoterma [18]:

$$y = K c^{\frac{1}{m}}$$

kde y ... látkové množství adsorbátu na jednotku váhy adsorbentu [mol/kg]

c ... molární koncentrace kapaliny [mol/L]

K a m ... empirické konstanty [-]

3.1.2 Rychlost adsorpce

Výpočet rychlosti adsorpce je dosti složitý, a proto se obvykle využívá zjednodušený zápis, kde se uvažuje za lineárně závislou na vzdálenosti od adsorpční rovnováhy [17][18]:

$$\frac{dc_g}{dt} = \beta(c_g - c'_g)$$

kde c_g ... látkové množství adsorbátu na jednotku váhy adsorbentu [mol/kg]

β ... rychlostní konstanta [-]

t ... čas [s]

3.1.3 Desorpce

Desorpce je opačným procesem adsorpce, při němž se z povrchu adsorbentu uvolňuje adsorbovaná látka. [17]

3.1.4 Regenerace

Regenerací adsorbentu se rozumí snaha odstranit z něj adsorbované látky, aby byly zlepšeny (obnoveny) jeho adsorpční vlastnosti. Podstatou tohoto procesu je desorpce. [17]

3.1.5 Aktivace

Při vzniku některých adsorbentů, jako je například aktivní uhlí, je jejich potenciální adsorpční schopnost snížena ucpáním prostorů mezi elementárními mikrokrystalitami. Aktivace je proces, při kterém jsou tyto prostory uvolněny a dojde ke zvětšení vnitřního specifického povrchu. [17]

3.1.6 Specifický povrch

Specifický povrch adsorbentu je poměr plochy povrchu pevné látky ke hmotnosti dané látky. Obvykle se udává v m²/g a pro každý druh adsorbentu je rozdílný. [17]

3.2 MATERIÁLY ADSORBENTŮ

Dle záznamů celosvětové prodejnosti adsorbentů pro komerční použití z roku 1997 patřily k nejpoužívanějším adsorbentům tyto čtyři [19]:

- Aktivní uhlí 1 miliarda dolarů
- Zeolity 100 milionů dolarů
- Silikagel 27 milionů dolarů
- Aktivovaný oxid hlinitý 26 milionů dolarů

Ačkoli v průběhu let na třetí a čtvrté příčce docházelo ke změnám z důvodu vyvíjení nových technologií a zaměření se trhu na ionexy a polymerní látky, aktivní uhlí a zeolity jsou dodnes nejpoužívanější adsorbenty na trhu.

3.2.1 Aktivní uhlí

Aktivním uhlím (AU) se rozumí široká skupina uhlíkatých adsorbentů. AU se vyrábí v mnoha různých provedeních, aby se lépe přizpůsobilo úkolu, pro který je vytvořeno.

Mezi nejznámější patří úprava do granulí nebo prášku. Vyrábí se ale i v podobě válečků a za pomoci modernějších technologií i ve formě tkanin nebo vláken.

Kvalita výsledného produktu při výrobě se odvíjí především od výchozího materiálu, který je určen ke karbonizaci. Mezi takovéto materiály patří dřevo, černé, hnědé i dřevěné uhlí, lignit, kokosové skořápky, rašelina, ovocné pecky a třeba také kosti. Výchozí surovina pro výrobu se pak podrobí tepelnému rozkladu za nepřístupu vzduchu ve dvou fázích. První fáze je karbonizace mezi 400–900 °C pro přeměnu vznětlivého materiálu, druhá fáze slouží k rozvoji pórovitosti a specifického povrchu. Po ukončení druhé fáze následuje aktivace produktu oxidačními činidly.

Hlavním důvodem, proč je aktivní uhlí tak vyhledávaným sorbentem je jeho mnohonásobně větší specifický povrch (2–3krát) než u jiných materiálů a široké spektrum odstranitelného znečištění včetně mikropolutantů a těžkých kovů. [19]

3.2.2 Ionexy

Ionexy je souborný název pro skupinu vysokomolekulárních látek s uspořádaným polymerním skeletem. Tyto látky jsou pak schopné vyměňovat ionty mezi ionexovou fází a roztoky elektrolytu. Vyrábí se ve formě granulí, zrn, a perliček, ale také ve formě vláken. Ionexy obecně dělíme na:

1. Přírodní
 - a. Organické (humínové látky, sacharidy)
 - b. Anorganické (především zeolity)
2. Syntetické
 - a. Organické (např. polymery styrenu atp.)
 - b. Anorganické (syntetické zeolity, silikagel)

A dle ionogenních skupin na:

1. Anexy
 - a. Silně bazické
 - b. Slabě bazické
2. Katexy
 - a. Silně kyselé
 - b. Slabě kyselé

Mezi velké výhody ionexů patří možnost selektivního odstraňování prvků, například těžkých kovů. Využívají se také k odstraňování dusičnanů a amoniakálního dusíku, změkčování a deionizaci vody. [19]

3.2.3 Zeolity

Přírodní zeolity jsou krystalické látky na bázi hydratovaných hlinitokřemičitanů alkalických kovů nebo prvků alkalických zemin. Základní stavební jednotkou jsou tetraedry AlO_4 a SiO_4 . Tyto jednotky se pak druhotně spojují, čímž vytvářejí trojrozměrnou krystalickou strukturu. Ta je pak tvořena mnoha kanálky a póry, které jsou základním předpokladem pro adsorpční schopnost materiálu, neboť mají vysoký specifický povrch a adsorpční kapacitu. Atomy křemíku a hliníku jsou ukryty v tetraedrách atomů kyslíku, a tudíž nejsou tak lehce přístupné pro molekuly adsorbátu.

V rámci vylepšování vlastností a specializace na určité úkony zažívají v poslední době rozvoj syntetické zeolity. Díky rozdílným strukturám jsou schopny tvořit molekulární síta různých velikostí, což je zásadní krok kupředu pro molekulární chemii.

Bráno v úvahu chemické složení, jsou zeolity velice stabilní co se týká termických vlastností a také jsou poměrně odolné vůči agresivním látkám. I z těchto důvodů se zeolity nevyužívají jen jako adsorbenty, ale jsou použitelné i jako molekulární síta a filtrační média. [19]

4 BIOCHAR

Biochar nebo také biouhel je tuhý produkt tepelné úpravy organických materiálů, který je velice bohatý na uhlík. [25] Vznik prvního biocharu se odhaduje před 500–9000 lety na území Amazonské pánve. Amazonské tmavé půdy neboli terra preta de Índio (TP) jsou unikátním typem půdy vyznačující se výbornou schopností akumulace půdního organického uhlíku. Typické jsou svojí černou barvou, která ji ostře odlišuje od okolních půd majících barvu v odstínech žluté a červené. Je velice bohatá na fosfor, hořčík, zinek a mangan a vyniká vysokou kapacitou pro zadržování vody. Její nejpozoruhodnější vlastnost je však její odolnost. Pralesní oblasti jsou typické pro svoje vlhké a teplé podnebí, což přirozeně napomáhá rychlému rozkladu organických látek. Je s podivem, že si TP uchovala své vlastnosti i po tisících let. Výzkumy se v minulosti zaměřovali především na vznik, historii, mineralogii a úrodnost těchto půd spíše než na její strukturu z pohledu chemického, a tak je důvod její dlouholeté odolnosti stále předmětem výzkumů.

Zprvu nebylo jasné, zda jsou TP přirozeným jevem nebo dílem člověka. Archeologické nálezy různých osídlení v okolí však jasně dokazují, že jejich vznik je antropogenního původu. Původní obyvatelé spalovali zemědělský odpad zakrytý hliněným zásypem a takto vzniklé produkty zpětně obohacovaly zemědělskou půdu. Tato metoda dala vzniknout biocharu, ačkoli doposud není jasné, zda byla úmyslná. [22] [23]

4.1 VÝROBA BIOCHARU

Biochar vzniká jako vedlejší produkt technologií na přeměnu organického materiálu v energii. Při využívání těchto technologií hraje hlavní roli snaha co největšího energetického zisku za co nejmenší náklady s přihlédnutím k ekologickým dopadům. Tyto technologie dělíme na biochemické a termochemické. Mezi jednu z nejpoužívanějších biochemických metod patří fermentace, která je používána k získávání metanolu a bio oleje, k výrobě biocharu však vedou metody termochemické. Ty dále dělíme na spalování, zplyňování a pyrolýzu. Ačkoli jsou biochemické metody příznivější k životnímu prostředí, jejich energetický zisk je v porovnání s metodami termochemickými zásadně nižší. [24]

4.1.1 Spalování

Spalování je nejstarší známou metodou zpracovávání organického materiálu k získání energie. Děje se tak za přístupu kyslíku při teplotě 800–1000 °C. Většina energie je uvolňována jako energie tepelná a část z ní je ztracena ve spalinách a popílku. Biomasa určená ke spálení by neměla mít vlhkost větší jak 50 % neboť to dále zvyšuje cenu celého procesu a snižuje tak jeho efektivitu. [24]

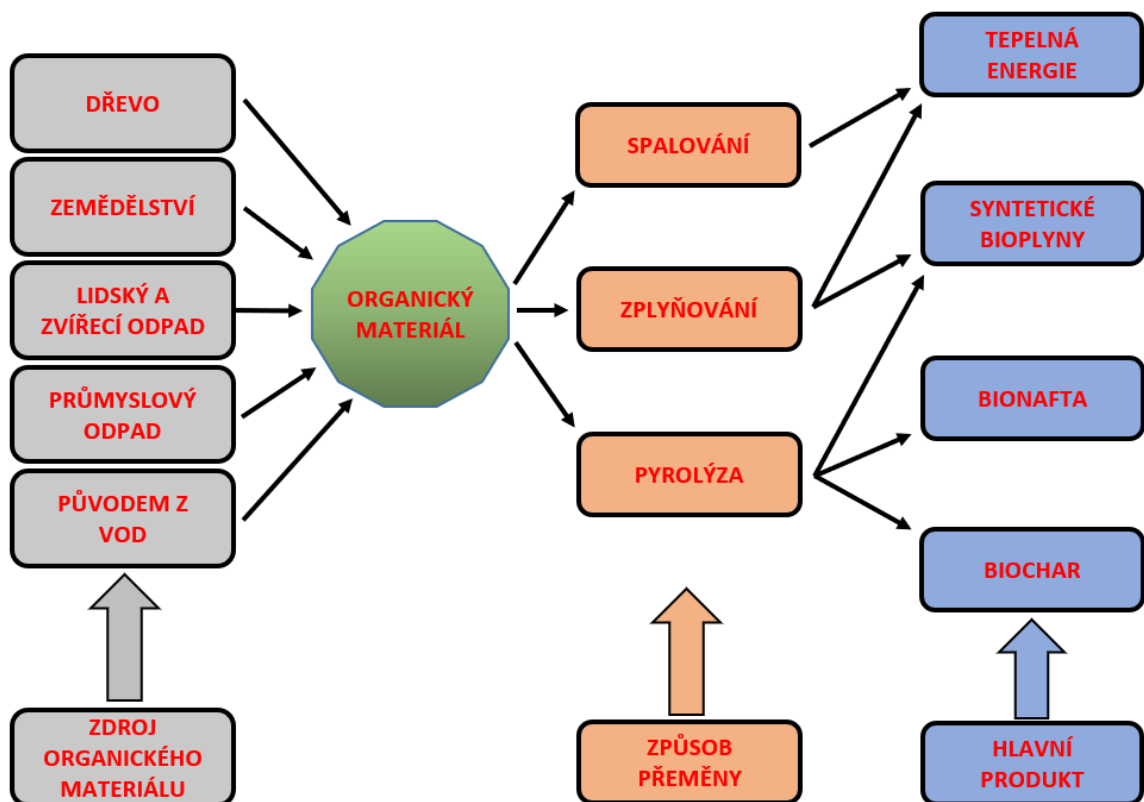
4.1.2 Zplyňování

Zplyňování je proces, při kterém v rámci získávání energie přeměňujeme uhlíkovou složku organického materiálu v plynné palivo. Podobně jako u spalování teploty dosahují od 700 do 900 °C, ale přístup kyslíku je částečně omezen z důvodu přeměny energie v chemické vazby vznětlivých plynných produktů. Produkty zplyňování jsou pak oxid uhelnatý, oxid uhličitý, vodík a dusík. V menší míře pak vznikají vedlejší produkty jako pevné uhlíkaté materiály, popílek, dehet a malé množství nafty. Významný podíl má především vznik vodíku, který se touto metodou získává ve velkém měřítku a slouží pro další účely. Důležitým faktorem této metody je především správný poměr kyslíku ku celkovému uhlíku ve spalovaném materiálu, neboť to má přímý vliv na efektivitu celé metody. Pro zlepšení výsledných vlastností pevných produktů zplyňování se využívá tzv. pražení. Pražení je proces předcházející zplyňování, zahřívající organický materiál po 50 °C/min na konečných 200–300 °C. Výsledná energetická hodnota se touto tepelnou předúpravou zvýší o přibližně 30 %. [24]

4.1.3 Pyrolýza

Pyrolýza je jednou z nejúčinnějších metod tepelné úpravy organického materiálu. Probíhá spalováním za velice nízkého a kontrolovaného přístupu plynů ke spalovanému materiálu. Celý proces probíhá v rozmezí 400–1200 °C a výsledné produkty závisí na celé řadě parametrů. Kromě jiných se mezi ně řadí bio olej, biochar a syntetický bioplyn. Vyznačuje se menším množstvím vzniklého znečištění a širokou škálou vzniklých produktů.

Pyrolýza je velice složitý proces, který zahrnuje mnoho termochemických reakcí. Průběh bez přístupu kyslíku umožňuje zahřát organický materiál až za hranici jeho termální stability, čímž se dosáhne vzniku stabilnějších produktů a tuhých usazenin. [24]



Obrázek 3 Technologie přeměny organického odpadu z různých zdrojů a jejich produkty [24]

4.1.4 Druhy pyrolýzy

V závislosti na výchozích podmínkách může být pyrolýza rozdělena na šest různých typů, z nichž každá má své výhody a nevýhody.

Pomalá pyrolýza

Pomalé pyrolýzy se využívá pro výrobu dřevěného uhlí. Typický je pro ni pomalý nárůst teploty a dlouhá délka celého procesu. Teplota narůstá po 0,1–1 °C/s, než dosáhne maximálních 400–500 °C. Produktem je sice dřevěné uhlí, ale v malém množství vznikají i kapalně a plynné produkty. Pro tvorbu biocharu je zásadní pomalý nárůst teploty, který umožní vypařování se vedlejších produktů, což v konečném důsledku vede k tvorbě čistšího uhlíkatého biocharu. [24]

Rychlá pyrolýza

Při rychlé pyrolýze se teplota zvedá o 10–200 °C po dobu 1–10 s, než dosáhne požadovaných 850–1250 °C. Tato metoda je určena pro výrobu bio oleje, jelikož množství kapalných produktů převažuje nad pevnými a plynnými. Konečný výtěžek

tvoří 60–75 % kapalně produkty, 15–25 % biochar a 10–20 % nekondenzovatelné plynné produkty. Cílem tohoto druhu pyrolýzy je dosáhnout rychle vysokých teplot, které umožňují vzniku bio oleje a zamezit tak vzniku nechtěného uhlí. [24]

Blesková pyrolýza

Blesková pyrolýza je do jisté míry podobná rychlé pyrolýze. Změna nastává v průběhu samotného procesu, kdy je organický materiál vystaven teplotě 900–1200 °C v časovém rozpětí 0,1–1 s. Tento způsob ještě více zvyšuje množství kapalně složky ve finálním produktu, ale za cenu sníženého množství složky pevné. [24]

Vakuová pyrolýza

Vakuová pyrolýza se vyznačuje přeměnou materiálu za nízkých tlaků a bez přístupu vzduchu. Běžné hodnoty tlaku během jejího průběhu se pohybují v rozmezí 0,05–0,20 MPa, kdy se teplota pohybuje mezi 450 a 600 °C. Tato metoda je velice podobná pyrolýze pomalé, ale s tím rozdílem, že podtlak má za následek odvádění výparů pryč od přeměňovaného materiálu. Tímto způsobem je snižováno množství vlhkosti v průběhu reakce, což má za důsledek vysoké množství kapalně části výsledného produktu. Výhodou je nejen vysoký výnos kapalně části, ale také vysoká a různorodá pórovitost vzniklého biocharu. Dle studií má na velikost pórů vliv množství ligninu a celulózy. Zatímco organický materiál s vysokým obsahem ligninu napomáhá vzniku makropórů, vysoký obsah celulózy umožňuje vznik většího množství mikropórů. [24]

Přechodová pyrolýza

Druh této pyrolýzy kombinuje metodu pomalé a rychlé pyrolýzy s cílem optimalizovat poměr množství výsledných produktů. Během procesu se udržuje tlak na hodnotě 0,1 MPa s postupně se zvyšující teplotou po 0,1–10 °C/min z časovém rozmezí 300–1000 s. Konečná teplota se pohybuje mezi 500 až 650 °C. Výsledný produkt tvoří 40–60 % kapalně složka, 20–30 % plynně složka a 15–25 % biochar. Výhodou tohoto typu pyrolýzy je, že kapalně složka, na rozdíl od rychlé pyrolýzy, neobsahuje vysoké množství dehtu a je tedy ihned použitelná k užití do kotlů a motorů. [24]

Hydropyrolyza

Jedná se o kombinaci procesu pyrolýzy a hydrokrakování. Rozdílné jsou tlakové podmínky, za kterých probíhá, tj. přetlak 5–20 MPa. Tepelné podmínky jsou v podstatě shodně s pyrolýzou rychlou. Podmínkou je použití materiálů na bázi vodíku. Při procesu funguje vodík jako redukční činidlo pro uvolněný kyslík, což dává za vznik kvalitnímu bio oleji se sníženým obsahem kyslíku a zároveň napomáhá produkci biocharu. Při hydrolyze se často využívá katalyzátorů k odstranění kyslíku, vody a různých uhlíkatých oxidů. [24]

4.1.5 Optimální parametry procesu pyrolýzy pro výrobu biocharu

Vzhledem k faktu, že pyrolýza je velice komplexní proces, tak vliv na kvalitu a množství výsledného produktu, biocharu, má do jisté každý z následujících parametrů:

- Druh výchozího organického materiálu
- Délka vystavení pyrolýze
- Velikost organického materiálu
- Rychlost zvyšování teploty
- Teplota
- Konstrukce pyrolýzního reaktoru (statický, pohyblivý)
- Tlak
- Přítomnost a výměna plynů
- Přítomnost katalyzátorů

Aby bylo dosaženo co největší produkce biocharu, je potřeba optimalizovat výše zmíněné parametry. Jak již bylo dříve zmíněno, obsah a poměry celulózy, a především ligninu ve výchozím materiálu jsou zásadním kritériem pro vytvoření správně pórovitého výsledného produktu. Druhým důležitým kritériem je co nejnižší vlhkost – snižená před začátkem pyrolýzy ať už přirozeně nebo pražením. Zásadní roli hraje také teplota. Při vyšších teplotách se zvyšuje poměr kapalné části na úkor pevné, což má za následek menší množství biocharu, proto jsou doporučovány teploty mezi 450 až 600 °C. Velikost organického materiálu hraje roli především proto, že teplo proniká materiálem o menší velikosti lépe. Studie ale ukazují, že výhodnější je použít materiály větší velikosti, neboť během dlouhého vystavení vyšším teplotám uvnitř něj dochází

k repolymerizaci a rekombinaci, což má za následek vyšší objem tuhého produktu. Výměna plynů ve velkém měřítku není pro zvýšení produkce biocharu potřebná. Kyselé katalyzátory jako je NaCl, LiCl, KCl a $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mají vliv na produkci biocharu, stejně jako zvýšený tlak po čas pyrolýzy. [24]

4.2 VLASTNOSTI BIOCHARU

Hlavními vlastnostmi adsorbentů je jejich schopnost adsorpce a desorpce v závislosti na druhu látek, kterému jsou vystaveny a pH prostředí, ve kterém se nachází. Tato schopnost se odvíjí jejich fyzikálně-chemických vlastností, jmenovitě měrný povrch, pórovitost a schopnost výměny iontů, na kterou má zásadní vliv materiál, ze kterého byly vyrobeny. Všechny atributy se tedy mění na základě zvoleného výrobního procesu a jsou rozdílné případ od případu. Obecně se však dá říct, že snaha je se přiblížit podobným hodnotám, jaké má aktivní uhlí.

Aktivní uhlí je stále nejpoužívanějším adsorbentem na trhu. Těžké kovy jsou prokazatelně jedním z nejrozšířenějších mikropolutantů v odpadních vodách z tunelů. Na základě těchto informací je nasnadě, zdali je biochar schopný aktivnímu uhlí konkurovat. Odpověď na tuto otázku podrobněji rozebírá následující kapitola. [26]

4.2.1 Použité adsorbenty

Vzorky biocharu v použité studii [26] byly získány od americké společnosti Coaltec Energy. Adsorbent byl vyroben jako produkt zplyňování bez přístupu kyslíku. Morfologie vzorku byla změřena elektronovým mikroskopem. Výchozí materiál biocharu byl biologický odpad chovu dobytka. Aktivní uhlí je komerční produkt typu Purolite AC 20 vyráběný z uhlí bohatého na asfalt. Fyzikálně-chemické vlastnosti obou adsorbentů jsou uvedeny v následující tabulce:

Tabulka 7 Fyzikálně-chemické vlastnosti biocharu a aktivního uhlí [26]

Charakteristika	BC	AU
Vlhkost (%)	3.95	9.99
Obsah popílků (%)	59.42	14.90
Těkavé látky (%)	15.11	14.55
pH _{pzc}	9.8	6.8
%C	29.12	77.10
%H	0.82	1.41
%N	0.82	0.66
Specifický povrch (m ² /g)	115.5	759.9
Velikost pórů (Å)	58.763	55.789
Objem pórů (cm ³ /g)	0.074724	0.420963

Pozn.: BC, Biochar

AU, Aktivní uhlí

pH_{pzc}, Point of zero charge, Izelektrický bod

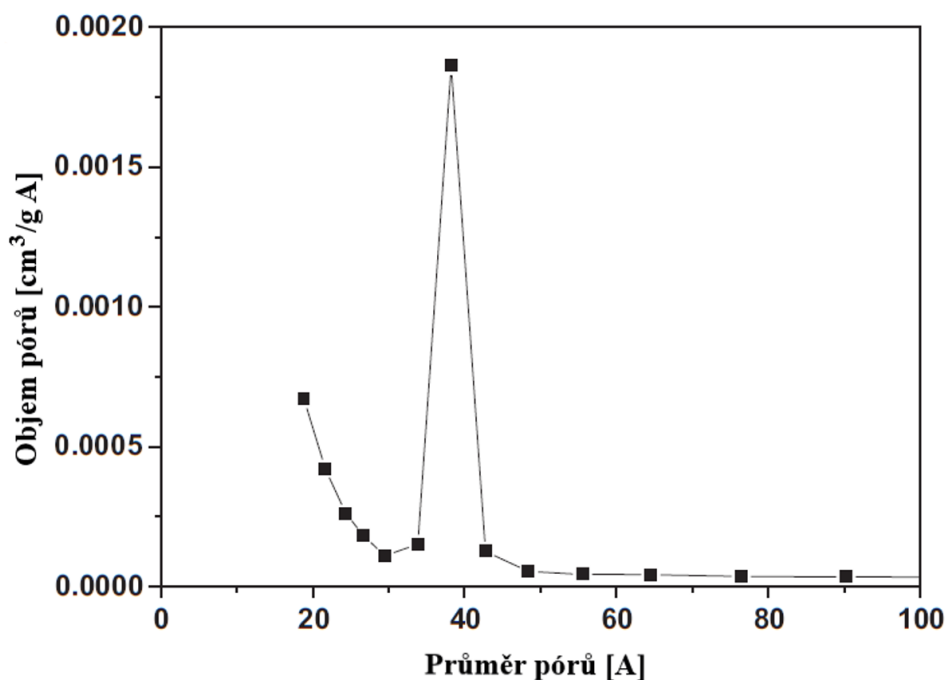
Velikost pórů, metodou Barrett, Joyner a Halenda (BJH)

Objem pórů, P/P₀ = 0,99

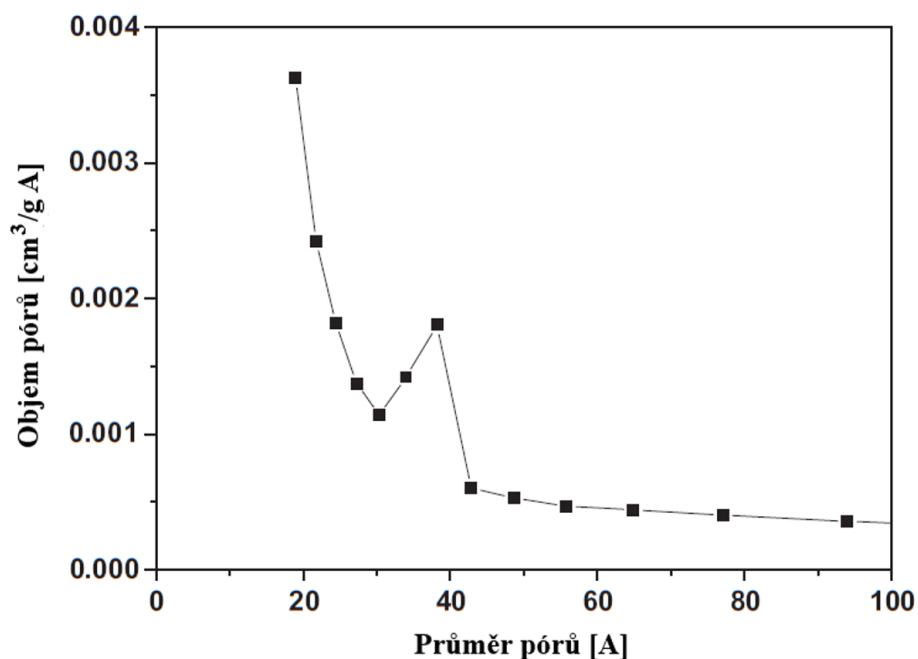
Co se týká specifického povrchu, tak už na první pohled je na tom biochar více než šestkrát hůř než aktivní uhlí. Ačkoli je velikost pórů srovnatelná, jejich objem je téměř šestkrát větší ve prospěch aktivního uhlí. Důležitým parametrem je také izoelektrický bod (pH_{pzc}), který má biochar zásadně vyšší, než aktivní uhlí a který velkým dílem ovlivňuje schopnost adsorpce.

Oba vzorky byly podrobeny kinetickým testům za pomoci elektromagnetického míchadla na adsorpční schopnost. Test trval šest hodin. Jako zdroj kovových iontů byly použity sloučeniny CuCl₂·2H₂O, ZnCl₂, Cd(NO₃)₂·4H₂O, CoCl₂·6H₂O a Pb(NO₃)₂. Na začátku testování bylo pH roztoku 5. Následovaly desorpční testy, které byly provedeny podobným způsobem.

Ačkoli se zprvu může zdát, že obecně větší objem pórů je výhodou, výsledky testování nasvědčují tomu, že důležitější je mít co největší objem pórů se specifickým průměrem podmíněných druhem adsorbátu. Přesné roztrídění objemu pórů v závislosti na jejich průměru je zřejmé z následujících grafů [26]:



Obrázek 4 Biochar – Graf závislosti objemu pórů na jejich průměru [26]



Obrázek 5 Aktivní uhlí – Graf závislosti objemu pórů na jejich průměru [26]

Výsledky studie prokázaly, že adsorpční schopnost jak biocharu, tak aktivního uhlí se zvyšuje s dobou kontaktu s adsorbátem. Co se porovnání týče, biochar za daných podmínek dokázal naadsorbovat větší množství mikropolutantů než aktivní uhlí a to dle množství sestupně v tomto pořadí: Pb(37,80 mg/g)>Cd(33,90 mg/g)>Cu(24,95 mg/g)>Zn(23,26 mg/g)>Co(20,23 mg/g). Ideální pH pro nejvyšší adsorpční kapacitu

bylo stanoveno na 5,0 pH. Nejlepších výsledků desorpce u obou produktů dosáhl roztok HNO₃, jehož efektivita se pohybovala mezi přibližně 89–97 % u biocharu a mezi 55–81 % u aktivního uhlí. [26]

4.3 KAM SE UBÍRÁ VÝZKUM BIOCHARU

Vývoj a výzkum biocharu jako adsorbentu budoucnosti je navzdory různorodým snahám stále v začátcích. Ze svých zkušeností a informací, ke kterým jsem během vypracování své bakalářské práce měl možnost přístupu bych toto téma roztrídil do následujících skupin:

1. Adsorpční schopnosti zaměřené na určitý prvek nebo skupinu prvků (látek)
2. Výroba a optimalizace jejího procesu
3. Výchozí materiály pro výrobu a jejich vliv na vlastnosti konečného produktu
4. Vliv vyčištěných odpadních vod za pomoci biocharu na organismy
5. Úprava vlastností již vyrobeného biocharu
6. Obohacování půd biocharem a jeho vliv na její výnosnost
7. Specifické nebo úzce zaměřené využití
8. Shrnutí a posouzení dosavadních poznatků
9. Kombinace dvou a více kterýchkoli výše zmíněných bodů

Mezi asi nejpočetnější skupinu patří bod č.1. Jak již bylo řečeno v dříve zmiňovaných studiích [10][11][12][16][26], testovány jsou především adsorpční vlastnosti biocharu na odpadních vodách. Během nich byla zjištěna jeho výjimečná schopnost dobře na sebe vázat těžké kovy, což by do budoucna mohlo být průlomové pro cíle vodního hospodářství. Této problematice je věnována kapitola 2.4.4.

Mezi příklady zabývajících se výrobou a optimalizací procesu bych uvedl studii [24]. Rozebírá nejen výrobu biocharu, ale také komplexně shrnuje velké množství dosavadních poznatků. Bližší informace k této problematice naleznete v kapitole 4.1.

Otázka nejvhodnějších výchozích materiálů je neoddelitelnou součástí výroby biocharu, neboť ihned po volbě správného výrobního procesu nejvíce ovlivňuje vlastnosti výsledného produktu. Ty jsou založeny na správném objemu a poměru uhlíku, kyslíku, vodíku, dusíku a síry. Studie dokázaly, že pro optimální výsledek je zapotřebí surovina s vysokým obsahem uhlíku, vodíku a kyslíku. Dusík a síra mohou mít vliv na tvorbu

vazeb s vyšší energetickou hodnotou, ale jejich role v celém procesu musí být ještě lépe prozkoumána. Nejvhodnějšími kandidáty se tak stávají dřeviny, jmenovitě březové, dubové, smrkové dřevo. [24]

Studiím zabývajícím se vlivem vyčištěných odpadních vod na živé organismy, jsem věnoval kapitolu 2.4.5., kde naleznete bližší informace týkající se tohoto tématu.

Zajímavou částí ve vývoji biocharu je snaha vylepšit nebo upravit jeho po výrobní vlastnosti. Studie [27] byla zaměřena na změnu ve schopnosti výměny iontů kadmia při stárnutí biocharu vyrobeného z ramie sněhobílé. Vzorek byl během ní vystavován kyselině a oxidačním procesům, aby bylo simulováno jeho stárnutí. Při jeho využívání pro zemědělské účely se očekává postupná degradace a informace o přibližné délce jeho životnosti by pro asijské země se stále se zvyšující populací a silně spoléhající na zemědělskou soběstačnost byla dozajista velice cenná. Studie prokázala zásadní změnu u takto umělé zestárlého biocharu, určení časového horizontu si však vyžaduje další výzkum.

Vliv biocharu na úrodnost půdy je z důvodu velké škály proměnných v přírodních podmínkách dosti širokým odvětvím a ze své podstaty je jeho přesné vyhodnocení časově náročné. V rámci studie z roku 2021 [28] se tedy její autoři zaměřili na tři základní indikátory – půdní pH, stabilitu půdních agregátů a obsah její organické složky. Na základě těchto indikátorů vyhodnotili směr, jakým by se měly budoucí výzkumy ubírat. Pro lepší uchopitelnost jsem je zpracoval do následujících bodů:

- Výběr vhodného druhu biocharu cíleného na specifické typy půd
- Brát na zřetel rozdílné klimatické oblasti
- Rozsáhlé testy v terénu dělat až po zhodnocení výzkumů z laboratoří
- Správnost závěrů – potvrdit korelaci mezi jednotlivými faktory kvantitativními testy
- Správný výběr relevantních faktorů kvality půd
- Zaměření na alternativních výzkumy vlastností biocharu bez nutnosti dlouholetého pozorování výsledků v terénu (viz studie [27])
- Pokročilá analýza – bude vyžadovat inovativní přístup
- Efektivita analýzy – nacházet jednoduchá a efektivní řešení

Je vidno, že využití biocharu v zemědělství je v samých počátcích a v následujících letech lze očekávat jeho další vývoj.

Na závěr této kapitoly jsem si nechal výzkumy se specifickým nebo úzkým zaměřením. Studie [29], kterou bych rád v tomto bodu zmínil se zabývá využitím biocharu jako plniva do cementových směsí. Zaměřuje se na vlastnosti biocharu ovlivňující kvalitu této směsi a výsledného produktu. Rozebírá způsob výběru vhodného druhu biocharu pro tyto účely a jeho správné dávkování. Výsledkem je pak komplexní shrnutí problematiky s návrhy, jak k výrobě cementové směsi s přidaným biocharem přistupovat. V závěru také zmiňuje, že pevnost a trvanlivost by měly být předmětem dalších výzkumů.

5 SHRNU TÍ

Na základě získaných poznatků se dá bezpečně říct, že mikropolutanty jsou a budou problémem, který má nezanedbatelný vliv na životní prostředí a kterému musíme věnovat pozornost. Aby to však bylo možné, je nejdříve nutné správně rozpoznat, co je jejich zdrojem. Co se odpadní vody z vyčištěných tunelů týče, existuje dostatečné množství podkladů, které dokazují, že v mnoha případech mají vliv na životní prostředí a organismy, které v něm žijí. Nedá se předpokládat, že bude vyřešena jejich příčina, neboť automobilová doprava je pevně spjata s rychle se rozrůstající lidskou společností a v dohledu nejsou technologie, které by nahradily širokou paletu aspektů mající na svědomí mikropolutanty v těchto vodách. Jediným řešením zůstává zaměřit se na důsledek, tedy odpadní vody čistit.

Vody z vyčištěných tunelů obsahují velké množství toxických látek. Mezi nejčastější patří kovy a polyaromatické uhlovodíky. Najdeme v nich i další prvky, které sice nejsou tak toxické, ale ve větším množství zhoršují kvalitu vody – například chlor a sodík. Na téma čištění těchto vod existuje jen omezené množství studií. Ve skandinávských zemích se osvědčilo zařazení prosté sedimentace před výtok do recipientu, a ačkoli je tato metoda efektivní pro dobře sedimentující látky, nezabránilo to znečištění dostatečně na to, aby byla nezávadnost prokazatelná. Naopak jiná studie potvrdila, že i velice malé množství těchto mikropolutantů má prokazatelný vliv na životaschopnost řas a rozmnožovací funkci organismů.

Ze všech dostupných technologií, po zvážení nákladů na jejich provoz a jejich efektivitu, dokázala obstát jen jedna – adsorpce. Adsorbenty jsou obecně velice dobré na odstraňování těžkých kovů a jiných mikropolutantů a jejich fungování nevyžaduje elektrickou energii ani častou údržbu. Z dostupných adsorbentů má požadované vlastnosti aktivní uhlí, ale jeho vysoká cena si vyžádala hledání jiného řešení. Tím by mohl být biochar. Adsorbent na bázi uhlíku má velice podobné vlastnosti jako aktivní uhlí a je cenově dostupnější. Ačkoli je jeho vývoj teprve v rané fázi, předběžné výsledky ukazují, že může být rovnocennou alternativou nejen na poli adsorbentů a zaslouží si tak větší pozornost.

6 ADSORPČNÍ TESTY BIOCHARU NA CENTRU ADMAS

Tato kapitola je zaměřena na praktickou část bakalářské práce, jejíž náplní je testování adsorpčních schopností biocharu. Testované vzorky biocharu, aktivního uhlí, odpadní vody a veškerá technická zařízení byla poskytnuta výzkumným centrem AdMaS. Vyhodnocení vzorků provedla Fakulta chemická Vysokého učení technického v Brně.

6.1 ANALÝZA DOSAVADNÍCH VÝZKUMNÝCH ŘEŠENÍ

Z poznatků rešeršní části práce vyplývá, že technologie čištění odpadních vod biocharem je poměrně mladé téma a má mnoho mezer. Ačkoli je způsob jeho výroby známý, samotný proces má mnoho proměnných a přesný způsob nebyl jasně stanoven. Důvodem je zaprvé fakt, že výchozí materiál určený k pyrolýze není homogenní a výsledky se tak produkt od produktu liší. Druhým důvodem je, že studie jsou často zaměřeny na jeden produkt vytvořený jedním výrobním procesem, který projde jedním testováním. Co se tedy kvantitativního výzkumu týče má toto téma jasné nedostatky. Testy v této části jsou zaměřeny na biochar vzniklý pyrolýzou z gastronomického odpadu, čímž se odlišují od jiných studií. Na základě těchto informací usuzuji, že praktická část práce má své místo v rozšiřování vědomostí o biocharu a může být přínosem pro jeho budoucí vývoj.

6.2 VÝZKUMNÝ PROBLÉM

Usuzuje se, že biochar má adsorpční schopnosti srovnatelné s aktivním uhlím. Vzhledem ke kumulujícímu se problému s mikropolutanty ve vyčištěných odpadních vodách z tunelů se hledá ekonomicky udržitelná varianta jejich čištění. Biochar by mohl být vhodnou alternativou. Pro vyhodnocení této skutečnosti zatím není dostatečné množství studií. Praktická část se tedy zabývá otázkou, jak dobře jsou poskytnuté vzorky biocharu schopné adsorbovat látky v odpadních vodách v porovnání s aktivním uhlím.

6.3 LABORATORNÍ TESTY

6.3.1 Příprava vzorků

Vzorky byly dvou druhů. Seřazeny jsou spolu se svými specifikacemi v následující tabulce:

Tabulka 8 Výchozí charakteristiky vzorků

Vzorek č.	Slovně	Frakce	Hmotnost
[-]	[-]	[mm]	[g]
1	Gastro, hrubé	1-2	45,0
2	Gastro, jemné	0,5-1	45,0

Všechny vzorky byly před začátkem testů aktivovány v 35% roztoku HCl po dobu 24 hodin.

6.3.2 Stabilizace pH – ředěním

Před jakýmkoli dalším postupem bylo nutné stabilizovat pH vzorků. Kyselina chlorovodíková byla z kádinek v největší možné míře odebrána pipetou a vzorky se nechaly přirozeně vysušit. Následně byly přesypány do nových kádinek o objemu 1 L a zality 1 L demineralizované vody o teplotě 19 °C. Obsah kádinek byl 30 s promícháván skleněnou tyčinkou v obou směrech, aby došlo k homogenizaci roztoku a následně bylo každému vzorku změřeno pH digitálním víceparametrovým laboratorním přístrojem inoLab Multi 9430, který byl použit i pro všechna následující měření pH.

Každý vzorek byl následně ručně proléván 10 L demineralizované vody o teplotě 19 °C a po homogenizaci bylo opět změřeno pH. Výsledky jsou zaznamenány v tabulce č. 9.



Obrázek 6 Vážení vzorků

Tabulka 9 Hodnoty pH před a po prolévání

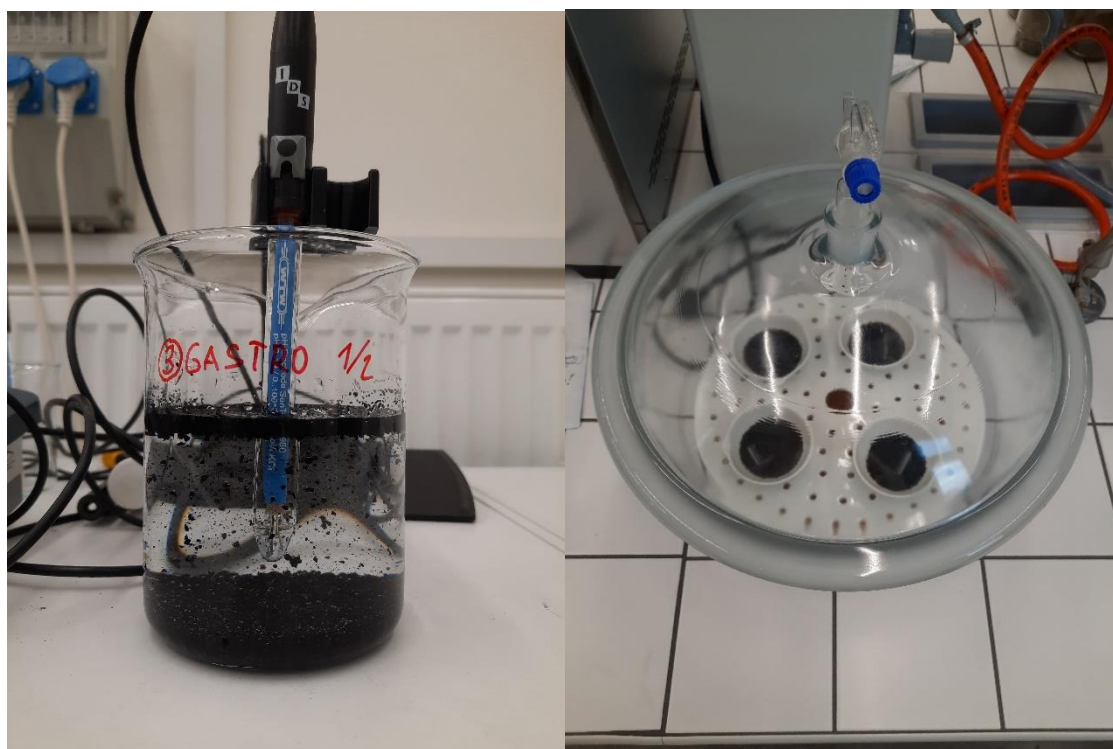
Vzorek č.	Slovně	pH před proléváním	pH po prolévání
[-]	[-]	[pH]	[pH]
1	Gastro, hrubé	3,40	4,05
2	Gastro, jemné	4,60	4,05

6.3.3 Stabilizace pH – Tepelná úprava vzorku č. 1

S přihlédnutím k dosaženým hodnotám pH bylo nutné přistoupit ke změně metody, neboť nebylo dosaženo očekávaných výsledků. Z nabídky dostupných metod byla zvolena tepelná úprava a to vzorku č. 1. Vzorek byl vybrán z důvodu, že hrubší frakce materiálu bude z hlediska prostupu tepla vykazovat horší výsledek.

Vzorek byl zvážen a rozdělen na čtyři díly do keramických misek. Pro celý proces byla využita sušárna Memmert UF 55. Vzorky byly v sušárně ponechány po dobu 24 h při 70 °C se zapnutým automatickým odsáváním. Teplota a čas byly zvoleny na základě ekonomického zhodnocení celého procesu při případném budoucím využití. Po 24 h byly vzorky vytaženy a ponechány v exsikátoru ke zchlazení na pokojovou teplotu.

Vzorky byly sesypány do 1 L kádinky, zality 1 L demineralizované vody o teplotě 19 °C a po jejich promíchání bylo změřeno pH.



Obrázek 7 Měření pH (vlevo) a ustalování teploty v exsikátoru (vpravo)

Tabulka 10 Výsledky pH vzorků před a po tepelné úpravě

Vzorek č.	Slovně	pH před úpravou	pH po úpravě
[-]	[-]	[pH]	[pH]
1	Gastro, hrubé	4,05	3,19

6.3.4 Stabilizace pH – Temperování vzorků

Na základě nedostatečných výsledných hodnot z tepelné úpravy vzorku č. 3 bylo usouzeno, že je potřeba najít vhodnější metodu pro stabilizaci pH. Z dostupných možností bylo vybráno zahřívání vzorů za konstantního míchání.



Obrázek 8 Temperování a míchání vzorků

Vzorky byly pro širší pokrytí výsledků zváženy a rozděleny (tabulka 11) na různý počet stejných částí, vloženy do kádinek o objemu 250 mL a zality 200 mL demineralizované vody. Pro míchání bylo využito elektromagnetického míchacího zařízení OxiTop IS 12, které bylo spolu se vzorky vloženo do temperovací skříně a ponecháno na 24 h při 40 °C. Teplota a čas byly opět zvoleny na základě ekonomického zhodnocení procesu. Po 24 h byly vzorky ze skříně vytaženy a zbaveny přebytečné vody filtrací přes filtrační papír. Po přesunutí do 1 L kádinek, přilítí 1 L demineralizované vody o teplotě 19 °C a promíchání bylo změřeno pH (tabulka 11). Následně byl každý vzorek přenesen na nový filtrační papír a proléván 4 L demineralizované vody. Nakonec byly zality 1 L

demineralizované vody, řádně promíchány a změřeny na pH (tabulka 11). Během elektromagnetického míchání došlo k rozmělnění vzorku č.1 a důsledkem byla změna jeho frakce (tabulka 11). Výsledné pH bylo prohlášeno za stabilizované.



Obrázek 9 Změna frakce vzorku č.1

Tabulka 11 Charakteristiky vzorků po temperování

Vzorek č.	Slovně	Rozděleno	Poměr	pH po temp.	Změna fr.	pH po filt.
[-]	[-]	[počet dílů]	[g/200 mL]	[pH]	[mm]	[pH]
1	Gastro, hrubé	10	4,50	3,21	0,5–1	4,58
2	Gastro, jemné	9	5,00	3,56	-	4,27

6.3.5 Příprava vzorků na chemický rozbor

Vzhledem ke změně frakce vzorku č.1 bylo nadále bezpředmětné držet oba vzorky odděleně, a proto byly sloučeny v jeden. Vzorek byl navážen a sesypán do tmavých, skleněných 0,5 L lahví. První sada byly 4 lahve z nichž každá obsahovala 1 g vzorku. Další dvě sady byly udělány obdobně, ale obsahovaly 2,5 a 4 g vzorku v každé lahvi. Před zalitím byla odpadní voda ručně homogenizována v plastovém, 10 L kanystru, bylo odměřeno 0,5 L pomocí kádinky a přelito do lahví. Následovalo míchání za pomoci elektromagnetického míchacího zařízení OxiTop IS 12 po dobu 1 h. Do dalších osmi

lahví o objemu 0,5 L byla stejnou metodou odlita odpadní voda bez přidávaných adsorbentů. Vzorky byly po ukončení míchání pevně uzavřeny a odvezeny na chemický rozbor na Fakultu chemickou Vysokého učení technického v Brně.



Obrázek 10 a 11 Homogenizace vzorku (horní) a míchání vzorků v lahvích (spodní)

6.4 VÝSLEDKY CHEMICKÉHO ROZBORU

V následující tabulce jsou shrnuty výsledky chemického rozboru včetně aktivního uhlí, které slouží k porovnání adsorpční schopnosti s biocharem.

Tabulka 12 Výsledky chemického rozboru

Charakteristiky			Adsorbent					
Název/specifikace	Jednotky	Zkratka	AG	AG	AG	AG	AU	AU
Množství adsorbentu	[g/L]	MA	0	1	2,5	4	0	1
Doba kontaktu	[hod]	T	0	1	1	1	0	1
Objem (lahev)	[L]	V	1 L	1 L	1 L	1 L	1 L	1 L
Období odběru	podzim/jaro	OO	pod. 2020	pod. 2020	pod. 2020	pod. 2020	pod. 2020	pod. 2020
pH	[-]	pH	8,395	8,398	8,306	8,274	8,288	8,421
Teplota	[°C]	t	21,1	22,5	22,4	22,5	21,5	21,8
Redox potenciál	[mV]	U	-63,2	-63,5	-58,6	-57	-57,4	-64,8
Salinita		Sal	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Konduktivita	[μS/cm]	kappa	1 090	1 093	1 087	1 100	1 085	1 094
TDS		TDS	1 090	1 093	1 087	1 100	1 085	1 094
Specifický odpor	[Ωcm]	spec ρ	916	915	920	909	922	914
Popis	-	Pozn.	PŘFP	POFP	POFP	POFP	PŘFP	POFP
Látky								
Nerozpuštěné látky	[g/L]	NL	0,418	-	-	-	0,156	-
Nepolární látky	-	NEL	-	-	-	-	-	-
Polyaromatické uhlovodíky	-	PAH	-	-	-	-	-	-
Tenzidy po filtraci	[mg/L]	tenzidy	0,31	0,36	0,17	0,16	0,25	0,27
Uhlovodíky	[g/L]	C10-C40	0,639	0,171	0,219	0,148	0,054	0,109
Chloridy po filtraci	[mg/L]	chloridy	185	150	170	185	225	190
Sírany po filtraci	[mg/L]	sírany	73	64	79	83	63	84
Prvky								
Měď	[μg/L]	Cu	1,506	<LOQ	1,078	1,571	1,376	0,917
Olovo	[μg/L]	Pb	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Nikl	[μg/L]	Ni	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Chrom	[μg/L]	Cr	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Arsen	[μg/L]	As	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Kadmium	[μg/L]	Cd	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Zinek	[μg/L]	Zn	29,589	9,294	9,661	21,145	29,504	<LOD
Sodík	[μg/L]	Na	66 667	110 000	76 667	96 667	100 000	123 333
Vápník	[μg/L]	Ca	60 333	59 000	60 000	63 000	58 000	54 000
Hořčík	[μg/L]	Mg	9 314	9 057	8 553	9 175	8 800	9 301
Železo	[μg/L]	Fe	130,843	<LOD	<LOD	<LOD	234,122	<LOD
Rtuť	[μg/L]	Hg	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

Pozn.: AG, aktivovaný gastro biochar
 AU, aktivní uhlí
 PŘFP, před filtrací přes filtrační papír
 POFP, po filtraci přes filtrační papír

6.4.1 Interpretace dat

Co se charakteristik porovnávaných adsorbentů týče, je mezi nimi minimální rozdíl. Jediný parametr, který je rozdílný o více jak 5 % je redoxní potenciál. Za povšimnutí stojí, že při dávkování adsorbentu 1 g/L má tendenci jít dál do záporných hodnot, ale při zvyšování množství adsorbentu opět klesá. Ostatní charakteristiky nevykazují v odchylkách podobný ani jiný vzor a usuzuji tedy, že se jedná o běžný rozptyl hodnot při měření.

K látkovému rozboru nutno poznamenat, že stanovení nepolárních látek a polyaromatických uhlovodíků nebylo součástí měření a nerozpuštěné látky byly odstraněny přes filtrační papír. Při adsorpci tenzidů na biochar dochází ke dvěma pozoruhodným jevům. Naproti očekávání, že při zvyšovaném množství adsorbentu v roztoku dojde k větší adsorpci, je tato tendence opačná, a to až o 50 %. Druhým jevem je hodnota naadsorbovaných tenzidů, která v případě biocharu s koncentrací 1 g/L přesahuje hodnotu množství tenzidů v roztoku bez adsorbentu. Podobná tendence je i u množství síranů. Chloridy naopak vykazují až ukázkový předpoklad nárůstu adsorbovaných látek se zvyšujícím se množstvím biocharu. Hodnota uhlovodíků je kolísavá bez jakékoli zřejmé lineární závislosti. Aktivní uhlí, podobně jako biochar, u tenzidů, síranů a uhlovodíků přesahuje množstvím adsorbátu hodnoty v odpadní vodě bez adsorbentu. A to více jak dvojnásobně u posledně zmiňovaného. Hodnota chloridů se jeví jako přijatelná v porovnání s hodnotou biocharu.

Koncentraci prvků nebylo možné u šesti položek z dvanácti prokázat vůbec a u zinku, železa a mědi byla neprokazatelnost jen u některých vzorků. Ze zbylých hodnot však lze vyvodit závěry. I s přihlédnutím k opakujícímu se vzoru, kdy je množství adsorbátu vyšší ve vzorcích s adsorbentem, než bez něj mohu konstatovat, že jak biochar, tak aktivní uhlí mají srovnatelně účinnou schopnost adsorpce testovaných charakteristik.

Nesrovnalosti v měření přisuzuji tomu, že i přes veškerou snahu nebyla zajištěna homogenita vzorku, a proto jsou výsledky v některých případech kolísavé. S přihlédnutím k tomu, že ani odpadní vody se při praktické aplikaci nebudou chovat jako dokonale homogenizovaný roztok, hodnotím výsledky jako přijatelné. Na základě předložených poznatků se domnívám, že ačkoli se vyskytuje ve výsledcích mnoho nejasností, jsou do jisté míry hodnotným podkladem pro další výzkum.

ZÁVĚR

Bakalářská práce měla za úkol shrnout problematiku odstraňování mikropolutantů z vyčištěných tunelových vod s důrazem na adsorpční technologie a především biochar. V druhé části pak vyhodnotit praktické filtrační testy. Aby však bylo možné správně uchopit zadané téma a opodstatnit důvod jeho vzniku, bylo nutné v první řadě přiblížit problematiku mikropolutantů a jeho důsledky na životní prostředí.

Dostupné studie prokázaly, že jejich vliv na organismy žijící nejen ve vodních tocích není zanedbatelný. Odpadní vody z čištění tunelů, tedy jeden z hlavních zdrojů mikropolutantů, jsou přitom v lidských silách řešit. K tomuto úkolu je však nutné s jistotou vědět, jaký problém před námi stojí a která technologie je nejvhodnější pro dosažení uspokojivých výsledků.

Z dostupných alternativ přitom vyniká biochar, který v sobě kombinuje nejefektivnější čistící metodu tunelových odpadních vod, adsorpci, a přitom by při zavedení do celosvětové výroby mohl cenově konkurovat aktivnímu uhlí, čímž by se stal ekonomicky udržitelným řešením. K patřičnému prokázání, zdali je schopný toho dosáhnout, však stále existuje jen velice malé množství zdrojů.

Za cíl praktické části tedy bylo stanoveno porovnat adsorpční schopnosti biocharu a aktivního uhlí. Laboratorní testy byly výzvou především proto, že v průběhu příprav vzorků nebylo dosahováno požadovaných hodnot a několikrát se muselo přijít s efektivním a zároveň cenově dostupným řešením k nově vyvstalým problémům. Ty však byly úspěšně překonány a potvrdilo se, že biochar má potenciál do jisté míry nahradit aktivní uhlí.

8 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] KREJČÍ, Vladimír. *Odvodnění urbanizovaných území - koncepční přístup*. Brno: Noel 2000, [2003?]. ISBN 80-86020-39-8.
- [2] JUNG, Chanil, Ahjeong SON, Namguk HER, Kyung-Duk ZOH, Jaeweon CHO a Yeomin YOON. Removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in water using carbon nanotubes: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015, (27), 1-11. ISSN 1226-086X.
- [3] DURIO, Valeria, Bert VAN BAVEL a Eva BRORSTRÖM-LUNDÉN. *Emerging pollutants in the EU: 10 years of NORMAN in support of environmental policies and regulations*. 2018, (5). Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1186/s12302-018-0135-3>
- [4] *NORMAN Network* [online]. c2012-2021 [cit. 2021-5-13]. Dostupné z: <https://www.norman-network.net/?q=Home>
- [5] PEI SHAN NEO, Jacqueline a Boon HUAN TAN. The use of animals as a surveillance tool for monitoring environmental health hazards, human health hazards and bioterrorism. *Veterinary Microbiology*. 2017, (203), 40-48. ISSN 0378-1135. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.vetmic.2017.02.007>.
- [6] BURGOS-ACEVES, Mario Alberto, Amit COHEN, Gaetana PAOLELLA, Marilena LEPRETTI, Yoav SMITH, Caterina FAGGIO a Lillà LIONETTI. Modulation of mitochondrial functions by xenobiotic-induced microRNA: From environmental sentinel organisms to mammals. *Science of The Total Environment*. 2018, (645), 79-88. ISSN 0048-9697. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.109>.
- [7] WU, Fengxia, Li LIN, Jian-Wen QIU, Hao CHEN, Shaoping WENG a Tiangang LUAN. Complex effects of two presumably antagonistic endocrine disrupting compounds on the goldfish *Carassius auratus*: A comprehensive study with multiple toxicological endpoints. *Aquatic Toxicology*. 2014, (155), 43-51. ISSN 0166-445X. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2014.06.003>.
- [8] HALLBERG, M., G. RENMAN, L. BYMAN, G. SVENSTAM a M. NORLING. Treatment of tunnel wash water and implications for its disposal. *Water Science Technology*. 2014, (69), 29-35. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.2166/wst.2014.113>
- [9] Strojní čištění komunikací. *Pražské služby* [online]. Praha: Pražské služby, 2019 [cit. 2021-5-15]. Dostupné z: <https://www.psas.cz/udrzba-komunikaci-letni-udrzba-strojnicisti>
- [10] *Zadávací dokumentace veřejné zakázky: Mytí klenby a stěn dopravního prostoru Tunelového komplexu Blanka*. Praha: Technická správa komunikací hl. m. Prahy, 2016, 9s.
- [11] MELAND, Sondre, Reidar BORGSTRØM, Lene SØRLIE HEIER, Bjørn OLAV ROSSELAND, Oddvar LINDHOLM a Brit SALBU. Chemical and ecological effects of contaminated tunnel wash water runoff to a small Norwegian stream. *Science of The Total Environment*. 2010, (408), 4107-4117. ISSN 0048-9697. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.05.034>.
- [12] PETERSEN, Karina, Kine BÆK, Merete GRUNG, Sondre MELAND a Sissel BRIT RANNEKLEV. In vivo and in vitro effects of tunnel wash water and traffic related contaminants on aquatic organisms. *Chemosphere*. 2016, (164), 363-371. ISSN 0045-6535. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.08.108>.

- [13] MELAND, Sondre, Lene SØRLIE HEIER, Brit SALBU, Knut ERIK TOLLEFSEN, Eivind FARMEN a Bjørn OLAV ROSSELAND. Exposure of brown trout (*Salmo trutta* L.) to tunnel wash water runoff — Chemical characterisation and biological impact. *Science of The Total Environment*. 2010, (408), 2646-2656. ISSN 0048-9697. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.03.025>.
- [14] ŘEDITELSTVÍ SILNIC A DÁLNIC ČR. I/23, I/42 – tunely VMO Brno - čištění povrchu a obnova protismykových vlastností vozovek 2017. 2017, 10 s. Dostupné také z: <https://tenderarena.cz/dodavatel/seznam-profilu-zadavatelu/detail/Z0003026/zakazka/102024>
- [15] E. CLARK, Shirley a Robert PITT. Targeting treatment technologies to address specific stormwater pollutants and numeric discharge limits. *Water Research*. 2012, (46), 6715-6730. ISSN 0043-1354. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.07.009>.
- [16] KOSEK, Klaudia, Aneta LUCZKIEWICZ, Sylwia FUDALA-KSIAŻEK, et al. Implementation of advanced micropollutants removal technologies in wastewater treatment plants (WWTPs) - Examples and challenges based on selected EU countries. *Environmental Science & Policy*. 2020, (112), 213-226. ISSN 1462-9011. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.envsci.2020.06.011>.
- [17] PONEC, Vladimír, Slavoj ČERNÝ a Zlatko KNOR. *Adsorpce na tuhých látkách*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1968. Metody a pochody chemické technologie. ISBN Adsorpce na tuhých látkách.
- [18] W. GREEN, Don a Robert H. PERRY. *Perry's Chemical Engineers' Handbook, Eighth Edition*. 8th ed. McGraw-Hill, 2008. ISBN 9780071422949.
- [19] YANG, Ralph T. *Adsorbents: fundamentals and applications*. Hoboken: Wiley-Interscience, 2003. ISBN 04-712-9741-0.
- [20] JELÍNEK, Luděk. *Desalinační a separační metody v úpravě vody*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008. ISBN 978-80-7080-705-7.
- [21] FLANAGAN, Kelsey, Philippe BRANCHU, Lila BOUDAHMANE, Emilie CAUPOS a Dominique DEMARE. Retention and transport processes of particulate and dissolved micropollutants in stormwater biofilters treating road runoff. *Science of The Total Environment*. 2019, (656), 1178-1190. ISSN 0048-9697. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.304>.
- [22] SOLOMON, D. et al. Molecular signature and sources of biochemical recalcitrance of organic C in Amazonian Dark Earths. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2007, (71), 2285-2298.
- [23] GLASER, Bruno a Jago JONATHAN BIRK. State of the scientific knowledge on properties and genesis of Anthropogenic Dark Earths in Central Amazonia (terra preta de Índio). *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2012, (82), 39-51. ISSN 0016-7037. Dostupné z: doi:[doi:doi.org/10.1016/j.gca.2010.11.029](https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.11.029).
- [24] TRIPATHI, Manoj, Sahu J.N. a Ganesan P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016, (55), 467-481. ISSN 1364-0321. Dostupné z: doi:[doi:doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.122](https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.122).
- [25] MAŠEK, Ondřej, Vitaly BUDARIN, Mark GRONNOW, Kyle CROMBIE, Peter BROWNSORT, Emma FITZPATRICK a Peter HURST. Microwave and slow pyrolysis biochar—Comparison of physical and functional properties. *Journal of Analytical and*

- Applied Pyrolysis*. 2013, (100), 41-48. ISSN 0165-2370. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.11.015>.
- [26] KOŁODYŃSKA, D., J. KRUKOWSKA a P. THOMAS. Comparison of sorption and desorption studies of heavy metal ions from biochar and commercial active carbon. *Chemical Engineering Journal*. 2017, (307), 353-363. ISSN 1385-8947. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.088>.
- [27] SU, Yifeng, Yujiao WEN, Wenjing YANG, Xin ZHANG, Mao XIA, Nan ZHOU, Yuanfu XIONG a Zhi ZHOU. The mechanism transformation of ramie biochar's cadmium adsorption by aging. *Bioresource Technology*. 2021, (330). ISSN 0960-8524. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124947>.
- [28] HE, Mingjing, Xinni XIONG, Lei WANG, Deyi HOU, Nanthi S. BOLAN, Yong SIK OK, Jörg RINKLEBE a Daniel C.W. TSANG. A critical review on performance indicators for evaluating soil biota and soil health of biochar-amended soils. *Journal of Hazardous Materials*. 2021, (414). ISSN 0304-3894. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125378>.
- [29] MALJAEI, Hamid, Rozita MADADI, Helena PAIVA, Luis TARELHO a Victor M. FERREIRA. Incorporation of biochar in cementitious materials: A roadmap of biochar selection. *Construction and Building Materials*. 2021, (283). ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122757>.
- [30] GRUNG, Merete, Eirik Fjeld, Eirik FJELD, Ian ALLAN, Jan H. CHRISTENSEN, Linus M.V. MALMQVIST, Sondre MELAND a Sissel RANNEKLEV. PAH related effects on fish in sedimentation ponds for road runoff and potential transfer of PAHs from sediment to biota. *Science of The Total Environment*. 2016, (566–567), 1309-1317. ISSN 0048-9697. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.191>.
- [31] LUCIANO GEMUSSE, Satar, Nilce MARY TURCATTI FOLLE, Angie THAISA DA COSTA SOUZA a Maristela AZEVEDO-LINHARES. Micropollutants impair the survival of *Oreochromis niloticus* and threat local species from Iguaçú River, Southern of Brazil. *Environmental Toxicology and Pharmacology*. 2021, (83). ISSN 1382-6689. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.etap.2021.103596>.

9 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

OV – Odpadní voda

ČOV – Čistírna odpadních vod

PAU – Polycyklické aromatické uhlovodíky

AU – Aktivní uhlí

TP – Terra preta de Índio

10 SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Nejčastější druhy znečištění v dešťových smyvcích z komunikací [21]	12
Tabulka 2 Hlavní zdroje látkového znečištění v dešťovém odtoku ulic a silnic [1].....	16
Tabulka 3 Parametry měřené pro řeku Årungsälva [11].....	17
Tabulka 4 Koncentrace kovů v odpadní vodě z čištění ve srovnání s referenčními vzorky [11].....	18
Tabulka 5 Naměřené koncentrace pro vybrané polyaromatické uhlovodíky [11].....	19
Tabulka 6 Měřené parametry pro odpadní vody z čištěných tunelů Nordby, Granfoss a Oslofjord	20
Tabulka 7 Fyzikálně-chemické vlastnosti biocharu a aktivního uhlí [26].....	36
Tabulka 8 Výchozí charakteristiky vzorků	43
Tabulka 9 Hodnoty pH před a po prolévání	44
Tabulka 10 Výsledky pH vzorků před a po tepelné úpravě.....	45
Tabulka 11 Charakteristiky vzorků po temperování.....	46
Tabulka 12 Výsledky chemického rozboru	48

11 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Původ mikropolutantů v pitné vodě	11
Obrázek 2 Vybrané metody odstraňování mikropolutantů [16]	23
Obrázek 3 Technologie přeměny organického odpadu z různých zdrojů a jejich produkty [24].....	32
Obrázek 4 Biochar – Graf závislosti objemu pórů na jejich průměru [26].....	37
Obrázek 5 Aktivní uhlí – Graf závislosti objemu pórů na jejich průměru [26].....	37
Obrázek 6 Vážení vzorků	43
Obrázek 7 Měření pH (vlevo) a ustalování teploty v exsikátoru (vpravo)	44
Obrázek 8 Temperování a míchání vzorků	45
Obrázek 9 Změna frakce vzorku č.1	46
Obrázek 10 a 11 Homogenizace vzorku (horní) a míchání vzorků v lahvích (spodní) ...	47

SUMMARY

The bachelor's thesis was intended to summarize the issue of removing micropollutants from purified tunnel waters with an emphasis on adsorption technologies and, above all, biochar. In the second part, to evaluate practical filter tests. However, in order to correctly grasp the given topic and justify the reason for its creation, it was necessary to bring the issue of micropollutants and its consequences on the environment closer first.

Available studies have shown that their effect on organisms living not only in watercourses is not negligible. Wastewater from tunnel treatment, one of the main sources of micro-pollutants, is realistically possible to deal with. However, for this task, it is necessary to know with certainty what problem is ahead of us and which technology is most suitable for achieving satisfactory results.

Biochar stands out from the available alternatives, combining the most efficient tunnel wastewater treatment method, adsorption, and could compete with activated carbon in a cost-effectivity when introduced into global production, making it an economically sustainable solution. However, there are still very few sources to properly demonstrate whether he is capable of achieving this.

The objective of the practical part was therefore to compare the adsorption capabilities of biochar and activated carbon. Laboratory tests were a challenge mainly because during the preparation of the samples the required values were not achieved and in several cases it had to come up with an effective and at the same time affordable solution to the newly created problems. However, these have been successfully overcome and it has been confirmed that biochar has the potential to replace activated carbon to some extent.