VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

SLEDOVÁNÍ ÚČINNOSTI VYBRANÝCH ADSORBENTŮ NA ODSTRANĚNÍ AOX Z VODY
MONITORING THE EFFECTIVENESS OF SELECTED ADSORBENTS IN REMOVING AOX FROM WATER

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE Bc. Natálie Rutarová
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE Mgr. Martina Repková, Ph.D.
SUPERVISOR

BRNO 2022

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA CHEMICKÁ

Zadání diplomové práce

Číslo práce:	FCH-DIP1686/2021	Akademický rok: 2021/22
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Studentka:	**Bc. Natálie Rutarová**	
Studijní program:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Studijní obor:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Vedoucí práce:	**Mgr. Martina Repková, Ph.D.**	

Název diplomové práce:

Sledování účinnosti vybraných adsorbentů na odstranění AOX z vody

Zadání diplomové práce:

1. Zpracování literární rešerše na téma využití adsorpčních procesů při odstraňování AOX z vody.
2. Na základě literární rešerše provedení experimentů zaměřených na sledování vybraných AOX v modelové vodě s využitím komerčně dostupných adsorbentů.
3. Analýza a vyhodnocení dat, interpretace výsledků.
4. Shrnutí dosažených výsledků.

Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2022:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Natálie Rutarová studentka	Mgr. Martina Repková, Ph.D. vedoucí práce	prof. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D. vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2022

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

Bibliografická citace

RUTAROVÁ, Natálie. *Sledování účinnosti vybraných adsorbentů na odstranění AOX z vody* [online]. Brno, 2022 . Dostupné z: https://www.vutbr.cz/studenti/zav prace/detail/140803. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí práce Mgr. Martina Repková, Ph.D.

Poděkování

Ráda bych poděkovala mojí vedoucí práce paní Mgr. Martině Repkové, Ph.D. za její odborné vedení a cenné rady, které mi poskytla. Taktéž chci poděkovat panu Ing. Marku Minichovi za pomoc a rady při realizování experimentů.

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že předložená diplomová práce je původní a zpracovala jsem ji samostatně. Prohlašuji, že citace použitých pramenů je úplná, že jsem ve své práci neporušila autorská práva (ve smyslu Zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském a o právech souvisejících s právem autorským).

V Praze dne podpis autora……

Abstrakt

Diplomová práce vznikla ve spolupráci s firmou Art Carbon a je zaměřena na sledování účinnosti adsorbentů ART SAND na odstranění AOX z vody. V teoretické části je uveden přehled a základní charakteristika AOX, jejich vliv na životní prostředí a možnost jejich odstranění.

Experimentální část je zaměřena na studium účinnosti vybraných adsorbentů s následným využitím vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC) s UV detekcí. Pro sledování adsorpce 2,4-dichlorfenolu a 2,6-dichlorfenolu byly vybrány dva adsorbenty ART SAND ASSP50 a ASPP50-X dodané firmou ArtCarbon.

Klíčová slova

halogenované organické sloučeniny (AOX), adsorpce, čištění odpadní vody, dichlorfenol, adsorbent

Abstract

The diploma thesis was created in cooperation with the company Art Carbon and is focused on monitoring the effectiveness of ART SAND adsorbents in removing AOX from water. The theoretical part provides an overview and basic characteristics of AOX, their impact on the environment and the possibility of their removal.

The experimental part is focused on the study of the effectiveness of selected adsorbents with the subsequent use of high performance liquid chromatography (HPLC) with UV detection. Two ART SAND, ASSP50 and ASPP50-X adsorbents, supplied by ArtCarbon, were selected 2,4-dichlorophenol and 2,6-dichlorophenol to monitor adsorption.

Key words

adsorable organically bound halogens (AOX), adsorption, wastewater treatment, dichlorophenol, adsorbent

Obsah

1 Úvod

Jedním z hlavních zdrojů výskytu AOX ve vodách po celém světě je papírenský a celulózový průmysl, ale i ostatní průmyslová zařízení, která využívají chlor a jeho sloučeniny k bělení vláken nebo pro jeho dezinfekční účinky. Část chloru nebo jeho sloučenin může reagovat s organickou hmotou za vzniku chlorovaných organických látek, které pak mohou být vypouštěny upravenými odpadními vodami a mohou být detekovatelné jako AOX. Dalším zdrojem mohou být skládky, neboť skládkové výluhy jsou bohaté na organické látky, které jsou vypouštěny do vodních toků. Výluhy, které obsahují aromatické sloučeniny, mohou snadno reagovat s aktivním chlorem a tvořit halogenované sloučeniny.

Nadměrná expozice látkám patřící do skupiny AOX může ovlivnit životní prostředí a zdraví člověka v závislosti na konkrétní látce. Některé látky z této skupiny jsou toxické pro vodní prostředí, mnohé jsou perzistentní a mají schopnost bioakumulace. Velkým problémem je jejich odolnost rozkladu v prostředí. Mohou se také hromadit v potravním řetězci a představují potencionální hrozbu pro vodní organismy a organismy žijící v okolí řek.

Dle Nařízení vlády č. 445/2021 Sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací je přípustná hodnota sloučenin AOX pro odpadní vody vypouštěné z vybraných průmyslových a zemědělských odvětví stanovena na 0,5 mg/L. Toto nařízení je platné od 1. 1. 2022.

2 Teoretická část

2.1 Základní charakteristika adsorbovatelných organických halogenů (AOX)

Organické halogenidy tvoří jednu z největších skupin látek znečišťujících životní prostředí. Variace v molekulární struktuře a stupeň halogenace mohou modifikovat vlastnosti organických halogenidů, což má za následek jejich široké použití v mnoho odvětvích. Analýza všech jednotlivých druhů halogenovaných kontaminantů je složitá a časově náročná. Proto v roce 1976 byl představen kolektivní parametr pro rychlé stanovení celkového množství organických halogenů „adsorbovatelné organické halogeny (AOX)“. AOX jsou definovány jako součet všech halogenovaných organických sloučenin, které mohou být adsorbovány na aktivní uhlí. Tento parametr zahrnuje širokou škálu látek, včetně jednoduchých těkavých organických látek, jako je chloroform, a komplexní organické látky, jako jsou halogenované dioxiny/furany [1–3].

2.1.1 Zdroje emisí

Skupina látek AOX nemá využití jako takové, ale jejím celosvětovým zdrojem je průmysl papíru a celulózy. V tomto průmyslovém odvětví je hodně využíván chlór pro své bělící účinky. Průměrně 90 % chlóru ve formě oxidu chloričitého, chlóru nebo chlornanů se při procesu přemění na chloridový iont, ale zbylých 10 % vytvoří vazbu s uhlíkem za vzniku AOX. Tyto látky pak mohou být vypouštěny s vyčištěnými odpadními vodami do životního prostředí. Nicméně v zemích EU byly zavedeny ekologičtější bělící technologie. Chlór je také hojně využíván pro procesy chlorování vod například pitné vody, vody v bazénech, chladící vody v průmyslu a užitkové vody v prádelnách. Za další zdroj halogenovaných organických látek lze považovat veškeré odpadní vody z průmyslu, kde jsou využívány látky obsahující chlór nebo obecně halogeny. Těmito průmyslovými odvětvími může být chemický, tiskařský a textilní průmysl [4–6].

2.1.2 Rizika AOX

AOX jsou velice široká skupina látek, patří sem látky málo škodlivé, tak i látky se silně toxickými účinky jako jsou například polychlorované dibenzodioxiny nebo polyfurany [7]. Některé z těchto látek patřících do AOX mohou být vysoce toxické pro ryby a jiné ostatní vodní organismy. Jsou to mnohdy látky bioakumulativní, což znamená, že jsou těžce odbouratelné a šíří se potravním řetězcem. Pro člověka mohou některé látky být

vysoce škodlivé až karcinogenní [2]. Nicméně běžně se nevyskytuje riziko pro člověka, neboť jsou tyto látky v životním prostředí v příliš malých koncentracích, ale mohou představovat ekologické zátěže, například staré průmyslové provozovny [4]. Mnohé látky, které spadají do AOX, jsou špatně odbouratelné a kumulují se v životním prostředí, spadají také do skupiny POP[1], které v životním prostředí dlouho setrvávají podobně jako dioxiny, polychlorované bifenyly, DDT, perfluoroktansulfonát (PFOS) a mnoho dalších [8].

2.2 Osud AOX v životním prostředí

Zatímco některé chlorované organické sloučeniny mají potencionálně toxickou povahu, toxikologické chování těchto sloučenin v životním prostředí bude záviset na jejich perzistenci a distribuci. Chlorované organické sloučeniny mohou být bioakumulovány vodními organismy, které mohou nebo nemusí být schopné metabolizovat a/nebo vylučovat tyto sloučeniny. Mikroorganismy a chemické a fyzikální vlastnosti mohou degradovat nebo transformovat sloučeniny AOX. Kromě toho AOX mohou být adsorbovány na částice a sedimenty. Zatímco AOX analýzy mohou poskytnout údaje o perzistenci nebo distribuci organicky vázaného vypuštěného chlóru, takováto měření neindikují typ environmentálních procesů, na které působí AOX ani specifická povaha prvotní látky nebo produktu sloučeniny. Úplné pochopení osudu AOX v životním prostředí vyžaduje znalost osudu složek chlorovaných organických sloučenin [5, 9].

2.2.1 Bioakumulace

Potenciál bioakumulace jednotlivých sloučenin AOX v tukových tkáních vodních organismů je do značné míry funkcí jejich molekulární velikosti a stupně chlorování. Pokud jde o velikost, materiál s vysokou molekulovou hmotností AOX je příliš velký na to, aby snadno prošel biologickými membránami, a proto není schopen se akumulovat v biotě, pokud není nejdříve degradován na hydrofobní chlorované organické sloučeniny s nižší molekulovou hmotností. Nízkomolekulární sloučeniny AOX jsou schopné proniknout buněčnou membránou, a tak mají potenciál k bioakumulaci. Stupeň substituce chlórem je důležitým faktorem při zvažování bioakumulačního potenciálu sloučenin

[1] Perzistentní organické látky

AOX s nízkou molekulovou hmotností. Obecně platí, že se lipofilita nebo bioakumulační potenciál se zvyšuje s počtem substituovaných chlórů ve sloučenině [5, 10].

2.2.2 Nejvýznamnější AOX v životním prostředí

Některé z těchto látek mohou výjimečně vznikat i v přírodě ale ve většině případů jde o látky vznikající antropogenní činností [4].

Chlorfenoly

Chlorace fenolů nebo hydrolýza chlorbenzenů ve velkém průmyslovém a obchodním měřítku vedou ke vzniku chlorfenolů. Jako hlavní zdroje těchto sloučenin jsou odpadní vody z farmaceutického, textilního, papírenského, celulózového, petrochemického a plastového průmyslu. Mezi další zdroje chlorfenolů v životním prostředí patří spalování městského odpadu, spalování organických látek a biodegradace pesticidů [11].

Tyto látky mají charakteristicky pronikavý a štiplavý zápach. Silně dráždí sliznice, oči a vstřebávají se kůží. Podstatou toxicity je schopnost rozpojit oxidační fosforylaci v dýchacím řetězci a tímto ukončit přeměnu ADP[2] na ATP[3], což může ovlivnit všechny aerobní eukaryotní formy života [12]. Chlorfenoly se řadí do skupiny látek imunotoxických, fytotoxických, embryotoxických, ale karcinogenní a mutagenní účinky nebyly prokázány. Velký efekt na toxicitu má stupeň chlorace, čím vyšší stupeň, tím je více toxický, a to především vlivem jejich vyšší rozpustnosti v tucích. Také distribuce molekul mezi lipidovou a vodnou fází je důležitým aspektem pro akumulaci v životním prostředí [5, 13].

V této práci budou jako modelové polutanty použity 2,4 a 2,6-dichlorfenoly. Tyto dichlorfenoly jsou organochloridy fenolu a jsou považovány za jednu z nově vznikajících znečišťujících látek v odpadních vodách kvůli své extrémní korozivní povaze a toxicitě i při nízkých koncentracích. Pití takto kontaminované vody je škodlivé pro lidské zdraví, protože ovlivňuje centrální nervový systém, kardiovaskulární systém a urogenitální systém [14].

[2] Adenosindifosfát
[3] Adenosintrifosfát

Chlorbenzeny

Chlorbenzeny jsou široce používány ve farmaceutickém, pesticidním, tiskařském, barvicím, kožedělném a elektronickém průmyslu na celém světě. Kvůli jejich těkavosti, biologické rozložitelnosti a dlouhé historii použití v průmyslu a zemědělství vstupují do systému životního prostředí záměrně a neúmyslně, což způsobí, že budou všudypřítomnou znečišťující látkou v prostředí. Chlorbenzeny jsou navíc klasifikovány jako vysoce toxické sloučeniny podobné POPs i při nízkých koncentracích a jejich toxicita se obvykle zvyšuje s nárůstem atomů chloru [15, 16].

Dioxiny, furany a polychlorované bifenyly

Polychlorované dibenzo-p-dioxiny (PCDD) a polychlorované dibenzofurany (PCDF), běžně známé jako dioxiny a furany, a polychlorované bifenyly (PCB) jsou perzistentní sloučeniny s vysokým potenciálem akumulace v biologických tkáních. Byly nalezeny ve všech složkách ekosystému, včetně vody [17]. Ačkoli je teoreticky možných až 209 kongenerů PCB, nejvýznamnější riziko toxicity bylo hlášeno u koplanárních kongenerů, které mají substituce chloru „meta“ a „para“ a které jsou označovány jako „dioxinům podobné“ PCB [17, 18]. Obecně mají sloučeniny nízkou rozpustnost ve vodě a nízký tlak par. Většina z nich je chemicky velmi stabilní a má sklon k bioakumulaci. Počet atomů chloru připojených k molekule, od jedné do osmi, a jejich poloha v molekule určuje chemické a fyzikální vlastnosti i toxickou účinnost. Nejvíce studovaným a nejtoxičtějším dioxinem je 2,3,7,8-tetrachlorodibenzodioxin (TCDD). Akutní toxicita u člověka se projevuje poškozením kůže tzv. chlorakné, kdy vznikají tmavé skvrny na kůži. Zároveň je i negativně ovlivněna činnost jater. Chronická toxicita se vyznačuje poškozením imunitního, nervového a endokrinního systému a také reprodukčních funkcí. Dioxiny a látky s dioxinovým efektem jsou karcinogenní [5, 17, 19, 20].

Toxicita jednotlivých látek je přehledně zapsána do tabulky 1.

Tabulka 1: Toxicita AOX (přeloženo z [6]).

Chlorfenoly	Chronická expozice vede k poškození jater a ledvin, ztrátě hmotnosti, celkové únavě a nízké chuti k jídlu. U ryb tyto sloučeniny způsobují zhoršenou funkci jater, enzymového systému, metabolického cyklu, zvyšují výskyt deformit páteře a snižují vývoj pohlavních žláz.
Chlorbenzeny	Chronické expozice mají nepříznivé účinky na plíce, renální degeneraci a porfyrii. Hexachlorbenzen je při zkouškách na zvířatech karcinogenní. Je známo, že monochlorbenzeny způsobují více účinků na centrální nervový systém jako jsou bolesti hlavy, závratě, cyanóza, hyperestézie a svalové křeče.
Chlorované dibenzodioxiny a dibenzofurany	Látky vysoce toxické a teratogenní. Akutní expozice způsobují těžkou kožní vyrážku, změny barvy kůže, hyperpigmentaci, polyneuropatie rukou a nohou. Působí jako endokrinní disruptory tím, že narušuje produkci, uvolňování, transport, metabolismus, vazebné působení nebo vylučování přirozených hormonů v těle. Mohou způsobit poruchy reprodukčního a imunitního systému a abnormální vývoj plodu. U ryb snižují rychlost růstu, zvyšují úmrtnost vajec a vyvolávají histologické změny v játrech.

2.3 Čištění odpadní vody

Halogenové organické sloučeniny nejsou přítomné pouze ve vodě, ale jsou také identifikovány v komunálních a průmyslových odpadních vodách. Přítomnost těchto sloučenin byla potvrzena v detergentech, přípravcích na ochranu rostlin, organických rozpouštědlech, přísad do barev, laků a benzínu, čisticích přípravků, chladicích kapalin, a dalších chemických výrobků. Nosiči chlorovaných organických derivátů jsou výluhy ze skládek, odpadní vody z celulózy a papíru odpadní vody z nemocnic[21, 22].

Zdrojem těchto sloučenin v odpadní vodě z celulózy a papíru je reakce organické zbytky vyluhované ze dřeva ionty chloru používané k bělení celulózy [22].

Existují různé zdroje kontaminace vody, ale jedním z největších zůstává jeho rozsáhlé využívání průmyslem. Obecně se rozlišují čtyři kategorie vody: dešťová voda, domovní odpadní vody, zemědělské vody a průmyslové odpadní vody. Poslední skupinu lze rozdělit na chladicí vodu, odpadní vodu z praní (různého složení) a vodu na výrobu nebo na zpracování (biologicky odbouratelná a/nebo potenciálně toxická). Obecně největší problém představují technologické vody. Odpadní vody se významně liší od zdrojů pitné vody (obvykle řek, jezer nebo nádrží) jedním důležitým způsobem: úrovně kontaminantů ve většině zdrojů pitné vody jsou poměrně nízké ve srovnání s úrovněmi kontaminantů v odpadních vodách pocházejícími z činností průmyslového typu. Jejich toxicita však samozřejmě závisí na jejich složení, které zase závisí na jejich průmyslovém původu. Průmyslová odvětví zemědělsko-potravinářského, textilního, celulózového a povrchového průmyslu jsou dnes považována za čtyři největší spotřebitele vody a nejvíce znečišťující látky, a to i přes značné úsilí vynaložené ke zlepšení čistících procesů. Všechny tyto činnosti spotřebovávají energii a vodu a jsou vysoce chemicky znečišťující. Problémy, s nimiž se setkáváme při čištění odpadních vod, jsou obecně velmi složité, protože odpadní voda obsahuje znečišťující látky různých typů v závislosti na jejich původu. Existují tedy různé typy odpadních vod, z nichž každý má své vlastní vlastnosti vyžadující specifické procesy čištění [23, 24].

Pro čištění povrchových odpadních vod se používají následující metody čištění: mechanické, chemické, fyzikálně-chemické a biologické [25].

2.3.1 Mechanické čištění

Mechanické čištění povrchových odpadních vod se provádí pomocí: sedimentace, filtrace, flotace. Klasické schéma čistíren odpadních vod zahrnuje mřížky, lapače písku, usazovací nádrže. Filtry (písek, koalescenční, sorpční) a biologické nádrže se používají k dočišťování povrchových odpadních vod z ropných produktů. Flotátory lze použít k čištění průmyslových povrchových odpadních vod s vysokou koncentrací ropných produktů místo sedimentačních nádrží [25]. V tabulce 2 vidíme použité způsoby a zařízení se stručným popisem používané pro mechanické čištění odpadních vod.

Tabulka 2: Přehled způsobů a zařízení pro mechanické čištění odpadních vod (převzato z [17]).

Způsob	Používaná zařízení
Cezení - jsou zachycovány nerozpuštěné příměsi, které jsou větší než otvory, kterými protéká cezená voda	česle, síta
Usazování a zahušťování - využívá gravitační sílu a rozdíl hustot oddělovaných složek	lapák štěrku, lapák písku, usazovací nádrž, dosazovací nádrž, zahušťovací nádrž
Vzplývání - využívá vztlakovou sílu a rozdíl hustot oddělovaných látek	lapáky tuků, odlučovač olejů a ropných látek, usazovací nádrž
Filtrace - jsou zachycovány nerozpuštěné příměsi, které jsou rozměrově větší než otvory, kterými protéká cezená voda	pískové (jiné) lože, jemná síta, bubnové filtry, sítopásové lisy, kalolisy, ultrafiltrační membrány
Flotace - je uměle snižována hustota příměsí a vzniklý rozdíl hustot je využíván k oddělení složek (vztlakem)	flotační vany s tlakovým vzduchem, elektroflotační vany
Odstřeďování (centrifugace) - využívá odstředivou sílu a rozdíl hustot oddělovaných složek	kontinuální odstředivky

2.3.2 Biologické čištění

Biologická metoda čištění povrchových odpadních vod je založena na využití vitální aktivity aerobních mikroorganismů. Biologické čištění se doporučuje použít k odstranění rozpuštěných organických sloučenin (CHSK[4] a BSK[5]) z povrchového odtoku a ke snížení obsahu syntetických povrchově aktivních látek, sloučenin dusíku a fosforu [25]. Biologické látky obsažené v odpadních vodách se dělí na biologicky rozložitelné a nerozložitelné látky. Organické látky biologicky rozložitelné jsou odstraňovány pomocí mikroorganismů a jsou složeny z uhlíku, kyslíku, vodíku, dusíku, síry a fosforu. Tyto látky slouží jako potrava pro mikroorganismy díky čemuž dochází k růstu a rozmnožování těchto mikroorganismů. Z roztoku následně vzniká opět suspenze mikroorganismů a vody, kterou lze oddělit pomocí sedimentace [26, 27].

2.4 Možnosti odstranění AOX

Organické znečišťující látky z průmyslu celulózy a papíru se připisují hlavně procesu bělení. Velké množství organických chloridů se vyrábí bělením chlornanem a reakcemi chlorace během tradičního procesu chlorace (bělení). Znečištění způsobené bělením na základě tradičního bělení chlornanem se stává stále vážnějším problémem životního prostředí. Proto je nejlepším způsobem, jak tento problém zmírnit, technologie nízkého znečištění a vysoké účinnosti bělení, jako je bělení bez elementárního chlóru a celkově bezchlorové. Během bělení elementárním chlórem se výrazně snížila tvorba adsorbovatelných organických halogenů AOX. Hlavní složky těchto sloučenin jsou charakterizovány jako perzistentní organické znečišťující látky (POPs). Podobně jako POPs tedy AOX jsou bioakumulativní, vysoce toxické, semistabilní, vykazují mobilitu na dlouhé vzdálenosti a vytvářejí trvalé / dlouhodobé zbytky. Zvýšení vypouštění bělících odpadních vod přispívá k akumulaci celkové tvorby AOX v životním prostředí [6, 28, 29]. Na otázku, která metoda je pro odstraňování AOX nejlepší neexistuje přímá odpověď, protože každé ošetření má své výhody a omezení nejen z hlediska nákladů, ale také z hlediska účinnosti, proveditelnosti a dopadu na životní prostředí. Obecně se eliminace znečišťujících látek provádí fyzikálními, chemickými a biologickými prostředky. V současné době neexistuje žádná jednotlivá metoda schopná adekvátního zpracování, zejména kvůli složité povaze průmyslových odpadních vod. V praxi se k

[4] Chemická spotřeba kyslíku
[5] Biologická spotřeba kyslíku

dosažení požadované kvality vody nejhospodárnějším způsobem často používá kombinace různých metod [23].

2.4.1 Biologické procesy

Biologická oxidace je nejběžněji používanou technikou k odstranění BSK spočívající v úplné oxidaci organické sloučeniny na CO_2 a vodu. Nejběžněji používanými aerobními reaktory pro čištění odpadních vod v papírenském a celulózovém průmyslu jsou provzdušněné laguny, provzdušněné stabilizační nádrže, aktivovaný kal a sekvenční vsádkové reaktory [6].

Aerobní procesy

Uvádí se, že houby odstraňují chlorované sloučeniny se současnou redukcí CHSK, BSK a barevných sloučenin. Chlorované sloučeniny se odbourávají během sekundárního metabolismu, když je vyčerpána jedna z živin dusík, fosfor nebo uhlík. Degradace je obvykle neúplná a v důsledku toho vyžaduje následnou bakteriální asociaci pro úplnou mineralizaci znečišťujících látek. Podobné experimenty ukázaly, že účinnost odstraňování AOX lze zvýšit použitím specifických dechlorujících bakterií. Použití zpracování na bázi enzymu je výhodné, protože je zapotřebí pouze katalytického množství enzymů. Nízké organické koncentrace a velké objemy, typické pro bělení odpadních vod, zvyšují atraktivitu enzymatického čištění. Rovněž bylo prokázáno, že jak kompletní mikrobiální systémy, tak izolované enzymy snižují akutní toxicitu polymerací a tím snižují rozpustnost sloučenin, jako jsou polychlorované fenoly [6, 30].

Anaerobní procesy

Anaerobní úpravy vyvinuté původně nezaznamenaly hladiny AOX v odpadních vodách. Proces Enso-Fenox byl mezi prvními zpracovatelskými procesy, které uváděly odstranění toxicity, a byl vyvinut Hakulinem v roce 1982. Skládal se z anaerobního reaktoru s fluidním ložem a aerobního stékacího filtru. Dokázal odstranit 64-94 % toxicity chlorfenolu, mutagenity a chloroformu v odtoku z bělení. Jednotka anaerobního fluidního lože také chránila aerobní reaktor před škodlivými účinky způsobenými nárazy pH, náplní a jinými pevnými látkami, které by jinak ucpaly reaktor. Ukázalo se, že chlorfenolové sloučeniny byly v reaktoru mineralizovány na netoxické konečné produkty, CO_2 a chloridové ionty [6, 30, 31].

2.4.2 Chemické procesy

Mezi nejrůznějšími potenciálně toxickými sloučeninami, které se vyskytují v odpadních vodách z průmyslu výroby papíru a celulózy, jsou pravděpodobně ty nejvíce adsorbovatelné organické halogenidy (AOX), což je skupina ekologicky odolných, bioakumulativních chemikálií produkovaných reakcí halogenů s organickými látkami [29].

Uvádí se, že pokročilé oxidační procesy (AOP) snižují organickou zátěž, toxicitu a obsah sloučenin, jako jsou AOX z odpadních vod. Tyto techniky zahrnují tvorbu vysoce reaktivních a neselektivních hydroxylových radikálů, které atakují organické sloučeniny. Hlavní nevýhodou AOP jsou velká množství požadovaných chemických činidel a elektrické energie [29, 32].

Fentonův proces

Fentonův proces je rychlý a efektivní AOP založený na katalytické disociaci oxidantu na hydroxylové radikály schopné oxidovat silné organické znečišťující látky. Reakce probíhá dle rovnice [29]:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH\cdot + OH^-$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \leftrightarrow FeOOH^+ + H^+$$

$$Fe(OH)^{2+} \rightarrow HO\cdot_2 + Fe^{2+}$$

$$Fe^{3+} + HO\cdot_2 \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+ \qquad \text{(Rovnice 1)}$$

Vytvořené železité ionty lze redukovat reakcí s přebytkem peroxidu vodíku za vzniku opět železnatého iontu a dalších radikálů, jak je uvedeno v rovnici. Tato reakce umožňuje regeneraci železitých iontů v účinném cyklickém mechanismu. Při Fentonově reakci se kromě regenerace železných iontů produkují hydroperoxylové radikály. Hydroperoxylové radikály mohou také napadat organické kontaminanty, ale jsou méně agresivní než hydroxylové radikály. Je třeba poznamenat, že železo přidávané v malém množství působí jako katalyzátor, zatímco peroxid vodíku se nepřetržitě spotřebovává k výrobě hydroxylových radikálů [29, 33]. Je důležité při reakci dodržovat podmínky, například pH vyšší než 3,5 vede k vysrážení hydroxidu železitého, který poté nereaguje s peroxidem vodíku. Zatímco nižší pH vede ke snížení rychlosti produkce hydroxylových

radikálů a vede k nižší účinnost odstraňování. Poměr ovlivňuje množství produkovaných hydroxylových radikálů a rychlost konverze peroxidu vodíku a hydroxylových radikálů [24].

2.4.3 Fyzikální procesy

Současný výzkum se zaměřuje hlavně na redukci zdrojů adsorbovatelného organického halogenu (AOX), zatímco studií na monitorování a řízení AOX v životním prostředí je málo [34].

Adsorpce

Díky svému jednoduchému provedení zůstává nejlepším způsobem při odstraňování chlorovaných organických látek ve vodách. K odstraňování látek dochází při adsorpci, kdy jsou látky v roztoku vázány na povrch adsorbentu [35]. Adsorpce je fyzikálně chemický jev, který probíhá na fázovém rozhraní. Je to jev, při kterém se mění hustota či koncentrace jedné či více komponent. Obvykle se hustota nebo koncentrace zvyšuje, a to se nazývá pozitivní adsorpce a v opačném případě se jedná o negativní adsorpci. Pro zajištění co největší adsorpce tuhé látky by měl mít adsorbát co největší povrch. Proto se také využívají pórovité či práškové materiály [36].

Adsorpce se rozlišuje na dva typy. Fyzikální adsorpce vzniká na základě působení Van der Waalsových sil a chemická adsorpce je tvořena chemickými vazbami a proto je pevnější, než adsorpce fyzikální [36, 37].

Adsorpční izotermy

Adsorpční izoterma je vyjádření závislosti mezi adsorbovaným množstvím adsorbátu na adsorbentu.

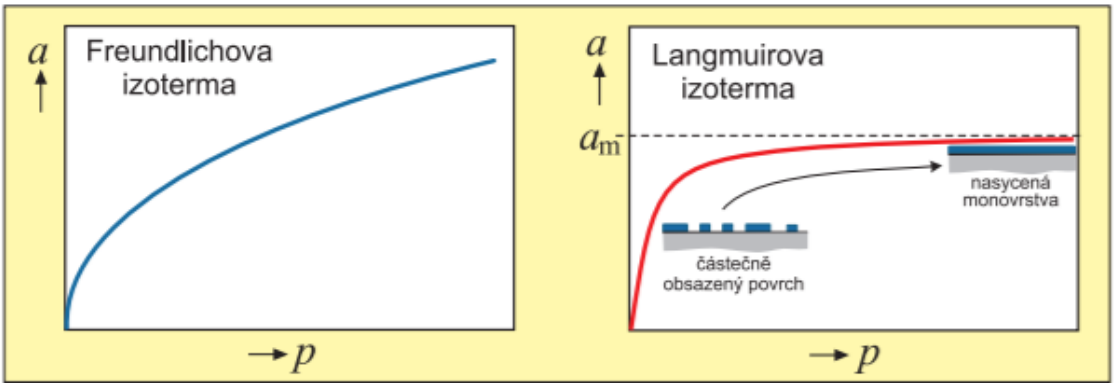
Langmuirova izoterma

Langmuirův model předpokládá, že vychytávání molekuly adsorbátu se vyskytuje na homogenním povrchu s konečným počtem adsorpčních míst, monovrstvou adsorpce bez jakékoli interakce mezi adsorbovanými molekulami. Jakmile je místo obsazeno molekulou adsorbátu, nemůže na tomto místě nastat žádná další adsorpce. Povrch dosáhne bodu nasycení a bude dosaženo maximální adsorpce povrchu [38–42].

Freundlichova izoterma

Freundlichova izoterma popisuje neideální a reverzibilní adsorpci, neomezující se na tvorbu monovrstvy. Tento empirický model lze aplikovat na vícevrstvou adsorpci s nerovnoměrnou distribucí adsorpčního tepla a afinit na heterogenním povrchu. Adsorbované množství je součtem adsorpce na všech místech (každé místo má vazebnou energii), přičemž silnější vazebná místa jsou obsazena jako první, dokud se adsorpční energie po dokončení adsorpčního procesu exponenciálně nesníží. V současné době je Freundlichova izoterma široce používána v heterogenních systémech zejména pro organické sloučeniny na aktivním uhlí a molekulárních sítech [38, 40–42].

Průběh Freundlichovy a Langmuirovy izotermy je znázorněn na obrázku 1.

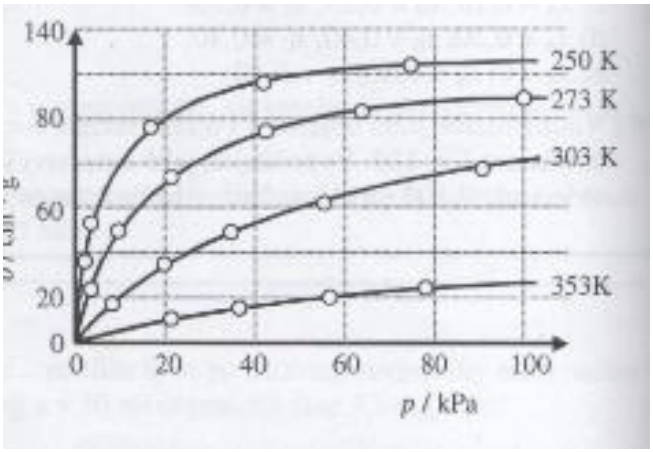


Obrázek 1: Průběh Freundlichovy a Langmuirovy izotermy (převzato z [38]).

Langmuir-Freundlich izoterma zahrnuje znalost adsorpčních heterogenních povrchů a popisuje rozložení adsorpce energie na heterogenní povrch adsorbentu. Při nízké koncentraci adsorbátu se model stává modelem Freundlichovy izotermy, zatímco při vysoké koncentraci adsorbátu stává se Langmuirovou izotermou [43].

Adsorpce je exotermický děj a lze to potvrdit tím, že se kinetická energie částic zachycovaných na povrchu adsorbentu a energie uvolňována při vysycování zbývajících vazebných sil v povrchu tuhé fáze mění na teplo. Lze díky tomuto odhadnout typ adsorpce. Pokud jsou hodnoty poklesu entalpie negativní méně než -25 kJ/mol lze říct, že se jedná o fyzikální adsorpci. Naopak pokud je hodnota poklesu entalpie negativnější než -40 kJ/mol, svědčí to pro adsorpci chemickou. Na obrázku 2 lze vidět experimentální hodnoty adsorpce amoniaku na aktivním uhlí, kde je názorně vidět, že při nízkých

teplotách je adsorpce nejlepší. To hovoří také o tom, že adsorpce obecně je reakce exotermická [44].



Obrázek 2: Experimentální izotermy amoniaku na aktivním uhlí (převzato z [44]).

Mechanismus adsorpce

Selektivita adsorbentu je silně spojena do své inframikrokrystalické struktury. Skládá se z mikrokrystalů spojených dohromady povrchově funkčními organickými skupinami. Dochází k adsorpci mechanismem komplexace donor-akceptor, kde atomy povrchu darují elektrony molekulám adsorbátu. Funkční organické skupiny na povrchu adsorbentu určují typ vazby adsorbát-adsorbent, a proto rozhodne, zda je proces fyzikální adsorpcí nebo chemisorpcí. Ve fyzikální adsorpci se vytváří proces Van der Waalsových sil, je reverzibilní a systém má nízké adsorpční teplo. Jedná se o nespecifický proces, kdy nedochází k žádnému přenosu elektronů. Na druhé straně chemisorpce zahrnuje iontovou nebo kovalentní vazbu, vyžaduje vysokou energii a je nevratná. Je to také vysoce specifický proces, který je možný v širokém teplotním rozmezí, zatímco fyzikální sorpce se vyskytuje pravděpodobněji při nižších teplotách. Vzhledem ke své nevratnosti se očekává vznik jedné vrstvy, zatímco více vrstev se očekává u fyzikální sorpce [36, 45].

2.5 Adsorbenty

Zejména většina adsorbentů užitečných pro průmyslové aplikace má póry s rozměry otvorů v oblasti nanometrů; v této zóně velikosti pórů je adsorpce na jedné straně významnou metodikou pro charakterizaci porézních materiálů. Adsorpce plynu je důležitou jednotnou operací pro aplikace nanoporézních materiálů pro udržitelnou energii a snižování znečištění spolu s průmyslovým využitím, kde materiály jako kovový

organický rámový molekulární síta, kovové organické rámce, pruské modré analogy, mezoporézní molekulární síta, sloupové jíly, oxid křemičitý, oxid hlinitý, aktivní uhlí, dioxidy titanu, oxidy hořčíku, uhlíkové nanotrubičky spolu se zeolity a souvisejícími materiály jsou nejvíce studovanými a používanými adsorbenty ve vědě a technologii [46, 47].

K odstraňování organických a anorganických mikropolutantů z vodných roztoků se v současnosti značně používá adsorpční technologie. Používá se mnoho absorbentů [48].

2.5.1 Aktivní uhlí

V přirozeném prostředí jsou znečišťující látky ve vodě připevněny k sedimentu. Aktivní uhlí vykazuje nejsilnější adsorpční kapacitu v sedimentech [34]. Aktivní uhlí je nejčastěji používáno k odstraňování různých organických látek z vod, ale nevýhodou s ním spojenou jsou vysoké náklady na regeneraci a tvorba jemných uhlíků v důsledku křehkosti uhlíku používaného k odstraňování organických látek [48]. Problém také nastává s konečnou likvidací, kdy při tepelné oxidaci by mohly vznikat toxické produkty, jako jsou chlorodibezodioxiny [49].

2.5.2 Uhlíkové nanotrubice

Uhlíkové nanotrubice (carbon nano tubes CNT), jsou válcovité alotropy uhlíkových molekul s charakteristickými vlastnostmi, díky nimž jsou potenciálně použitelné v široké škále průmyslových aplikací. CNT vykazují úžasnou pevnost, stejně jako jedinečné elektrické, mechanické a tepelné vlastnosti a také vysokou pevnost v tahu a tepelnou vodivost [50]. CNT je běžně rozděleno do tří typů na základě počtu trubek přítomných v jejich strukturách: jednostěnných CNT (SWCNT), dvoustěnných CNT (DWCNT) a vícestěnných CNT (MWCNT) [51]. Velký povrch, laditelná povrchová chemie, nekorozivní vlastnosti a přítomnost funkčních skupin obsahujících povrchový kyslík odpovídající CNT a grafenovým nanomateriálům vedou ke zlepšení jejich adsorpčního výkonu [50].

2.5.3 Přírodní zeolity

Zeolity jsou přirozeně se vyskytující krystalické hlinitokřemičitany, které se skládají z rámce čtyřstěnných molekul, spojených s každým dalším sdílenými atomy kyslíku.

Důležitou vlastností zeolitů je schopnost snadné regenerace při zachování jejich původních vlastností jako je například iontoměnitelnost a velký povrch [48].

2.5.4 Syntetické polymerní sorbenty

Tyto adsorbenty zahrnují materiály hydrofilní nebo hydrofobní povahy, jako jsou například polystyren-divinylbenzenové kopolymery a vinylpyridin. Polymerní adsorbenty jsou vytvrditelné, chemicky inertní a stabilní a mají vysokou adsorpční kapacitu, účinnost, selektivitu a snadnou regeneraci s relativně nízkou cenou a omezenou toxicitou. Netepelná regenerace snižuje náklady na energii a umožňuje aplikace v potravinářském a farmaceutickém odvětví [52].

2.5.5 Červené bahno

Červené bahno je zbytek odpadu, který vzniká po tavení bauxitu při výrobě oxidu hlinitého. Jedná se o vysoce alkalický odpadní materiál s pH 10–12,5. K cihlově červené barvě červeného bahna přispívají hlavně železné nečistoty. Skládá se hlavně z jemných částic, které obsahují oxid hlinitý, oxid železitý, oxid křemičitý, oxidy titanu a hydroxidy. Při výrobě tuny oxidu hlinitého se vytvoří přibližně 1 nebo 2 tuny (suché hmotnosti) zbytků červeného bahna. Bylo zjištěno, že procento odstranění fenolu v odpadní vodě bylo ovlivněno pH roztoku a ukazuje maximální kapacitu odstraňování při neutrálním pH. Lze tedy aktivované červené bahno použít pro úpravu vodných roztoků obsahujících fenol jako nízkonákladový adsorbent s vysokou účinností [48, 53, 54].

2.5.6 Jíly

Adsorpční schopnosti jílu byly způsobeny záporným nábojem na struktuře jemného zrna silikátových minerálů. Tento záporný náboj byl neutralizován adsorpcí kladně nabitých kationtů, jako jsou barviva atd. Kromě toho jíly měly velkou plochu což přispívá k jeho vysoké adsorpční kapacitě [54]. Je známo, že existují tři základní druhy jílu: smektity, kaolinit a slídy. Jílové materiály jsou hojně rozšířené ve vodních i suchozemských oblastech. Mohou adsorbovat kationtové, aniontové a neutrální látky. Rovněž se účastní procesů kationtové a aniontové výměny. Adsorpční kapacity v důsledku kationické a aniontové výměny a vazebné energie se značně lišily. Organobentonity se vyrábějí výměnou organických kationtů na površích vrstev bentonitu. Touto výměnnou reakcí se mohou významně změnit povrchové vlastnosti modifikovaného bentonitu. Upravené povrchy organobentonitů mohou být organofilní, protože organické funkční skupiny

kvartérních amoniových kationtů nejsou silně hydratovány vodou. Výsledkem je, že organobentonity jsou silnými adsorbenty pro neiontové organické látky ve srovnání s přírodními bentonity a jinými jíly [48, 55, 56].

2.5.7 Přírodní sorbenty

Mikroorganismy, jako jsou bakterie, houby, kvasinky, řasy a rostliny, mohou odstraňovat některé znečišťující látky z vodných roztoků a takovým biologickým jevům se říká biosorpce. Tento termín se používá k označení řady procesů nezávislých na metabolismu (fyzikální a chemická adsorpce, iontová výměna, komplexace, chelatace a mikrosrážení) probíhajících v podstatě ve stěně buňky [48].

Některé mořské řasy jako hnědé řasy mají významnou iontovou výměnu vlastnosti spojené s jejich obsahem polysacharidů. Ačkoli mořské řasy prokázaly extrémně vysokou sorpční kapacitu, bylo zjištěno, že biomasa měla tendenci k rozpadu a nabobtnání, což lze efektivně použít jako sloupec adsorbentu [54].

2.5.8 Kovy

Oxid hlinitý je velmi účinným adsorbentem pro odstraňování aniontových povrchově aktivních látek z vysoce koncentrované odpadní vody. Po odstranění povrchově aktivní látky v několika cyklech se vyčerpaný oxid hlinitý potažený povrchově aktivní látkou stane nepoužitelným. Tento vyčerpaný oxid hlinitý však má schopnost odstraňovat organické látky z vodního prostředí prostřednictvím procesu zvaného adsolubilizace [48].

2.5.9 Popílek

Odhadovaná celosvětová produkce popílku byla 67,5 milionu tun ročně v roce 2010. V současné době není stanovena metodika jeho použití a velké množství je uloženo jako půdní plnivo, což je stále 10 % (hmotn.) z celkové dostupné hmotnosti. Popílek je anorganický zbytek a jeho chemické složky obsahují 40-50 % oxidu křemičitého, 20-35 % oxidu hlinitého a 5-12 % oxidu železitého. Popílek také obsahuje 12-30 % uhlíku a nespáleného zbytku [54]. Tento vedlejší produkt uhelných elektráren má hydrofilní povrch a porézní strukturu. Jeho současná likvidace na skládkách způsobuje obavy o životní prostředí, protože se mohou uvolňovat stopové kovy. Byla navržena stabilizace a přeměna na zeolity [52].

BFA (bagasový popílek)

Cukrovarnický průmysl generuje velké množství znečištění, zejména pokud jde o nerozpuštěné látky, organické látky a bagasový popílek. Tyto odpady zejména bagasový popílek nenajde žádné použití a způsobuje problém co se týče likvidace. V současné době se používá jako plnivo do stavebních materiálů. Byl však použit jako adsorbent pro odstraňování různých znečišťujících látek z vody [54]. Při pokusu o odstranění fenolu z vody byly zjištěny optimální podmínky jako pH 6,5, dávka adsorbentu 10 g/L a doba rovnováhy 5 hodin [48].

CFA (uhelný popílek)

Uhelný popílek (CFA) se vyrábí jako jemný nehořlavý zbytek, který se odnáší ve spalinách při spalování uhlí. Likvidace vyžaduje velké množství půdy a vody. V současné době jsou aplikace CFA omezeny na použití ve stavebnictví, včetně výroby cementu a cihel a použití na silnicích. Po několika studiích bylo zjištěno, že použití CFA jako adsorbentu pro fenolické sloučeniny je nákladově efektivní, a lze ho proto považovat za alternativu k aktivnímu uhlí. Vyluhovací test provedený vodou naznačil, že likvidace CFA nezpůsobila na skládku žádné další zatížení fenolickými sloučeninami. Navíc mohou být fenolické sloučeniny recyklovány a použity jako průmyslové suroviny, protože je lze kvantitativně získat z CFA [48, 57].

3 Cíle práce

Cílem práce je posoudit schopnost použitých adsorbentů na bázi uhlíkových nanotrubiček sorbovat na sebe látky ze skupiny halogenovaných organických látek (AOX), konkrétně 2,4-dichlorfenol a 2,6-dichlorfenol. A dále pomocí sorpčních experimentů porovnat jednotlivé vlivy na adsorpci těchto dichlorfenolů.

Pro vyhodnocení sorpčních experimentů je jako analytická metoda použita vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC) s UV detektorem.

4 Experimentální část

4.1 Přístroje a pomůcky

Analytické váhy s minimální váživostí 0,01 mg

pH metr s teploměrem (Hanna Instruments, ČR)

Třepačka LT2 (Verkon, ČR), třepačka GFL 3006 (Verkon, ČR)

HPLC-UV + autosampler Agilent 1220 Infinity (Agilent, ČR)

Stříkačky + stříkačkové filtry (nylon) 0,22 µm o průměru 13 mm (Chromservis, ČR)

Běžné laboratorní sklo a pomůcky

4.2 Použité chemikálie a standardy

4.2.1 Chemikálie

Demineralizovaná voda

Sorbenty ART SAND – surový a modifikovaný (ArtCarbon, ČR)

Milli-Q voda - mobilní fáze do HPLC

Methanol s čistotou ≥ 99,9 % - mobilní fáze do HPLC (Fischer Scientific, UK)

0,1M HCl pro úpravu pH vzorků

4.2.2 Standardy

2,4 – dichlorfenol s čistotou > 98,0 % (Sigma Aldrich, ČR)

2,6 – dichlorfenol s čistotou > 98,0 % (Sigma Aldrich, ČR)

4.3 Příprava roztoků

Nejprve byly připraveny zásobní roztoky dichlorfenolů a také zásobní roztok obsahující oba dichlorfenoly zároveň. Zásobní roztoky byly připraveny do 500mL odměrné baňky o koncentraci 500 mg/L.

Z těchto roztoků byly dále připraveny kalibrační roztoky a roztoky na jednotlivé sorpční testy.

4.3.1 Kalibrační roztoky

Z již připravených roztoků byla připravena sada kalibračních roztoků obsahující oba dichlorfenoly. Kalibračních roztoky byly připraveny o koncentraci 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 3 ; 4,5 ; 6 ; 10 ; 15 ; 30 a 60 mg/L do 10mL odměrných baněk.

4.3.2 Roztoky pro test chemické rovnováhy

Byly připraveny roztoky 2,4-dichlorfenolu, 2,6-dichlorfenolu a kombinace obou standardů dichlorfenolů každý o koncentraci 30 mg/L do 1L odměrné baňky.

4.3.3 Roztoky pro měření kinetiky sorpce

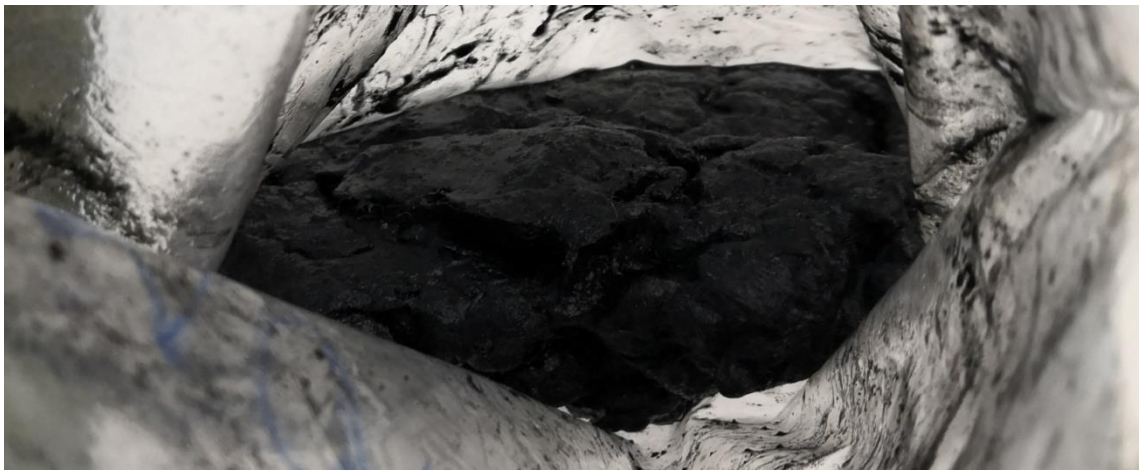
Byly připraveny zásobní roztoky 2,4-dichlorfenolu, 2,6-dichlorfenolu a kombinace obou standardů dichlorfenolů vždy o koncentraci 50, 30, 20, 10 mg/L do 100mL odměrných baněk.

4.4 Sorpční materiál

ART SAND je adsorpční a dezinfekční materiál založený na uhlíkových nanotrubičkách imobilizovaných na inertním a přírodním nosiči. Materiál je určen pro čištění a dezinfekcí pitných a odpadních vod. Je vhodný k širokospektrálnímu záchytu organických mikropolutantů na bázi agrochemikálií, aktivních lékových ingrediencí, znečišťujících organických látek včetně chlorovaných uhlovodíků vznikající v pitné vodě jako vedlejší produkty chlorace. Ve srovnání s granulovaným aktivním je hlavní výhodou přibližně 10x rychlejší kinetika adsorpce.

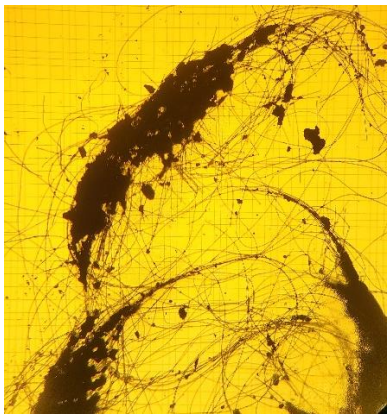
Uhlíkové nanotrubičky jsou ukotveny na přírodní vlákenné struktuře tak, aby bylo bezpečně zabráněno jejich úniku do prostředí. Celá struktura je pak rozvolněna křemenným pískem, který zajišťuje akceptovatelnou průličnost adsorpčního materiálu. Také obsahuje 50 % vody, která udržuje materiál v aktivní formě.

Vzorky surového a modifikovaného sorbentu byly ve formě černé pastovité suspenze.

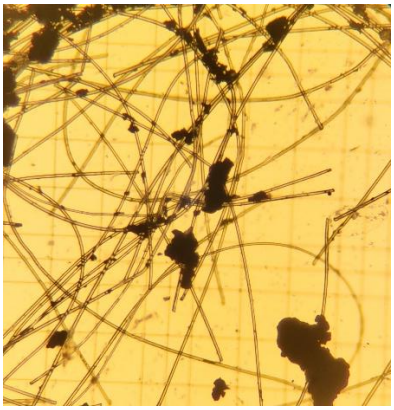


Obrázek 3:Dodaný adsorpční materiál ART SAND od firmy ArtCarbon.

Byly pozorovány sorbenty pod optickým mikroskopem se zvětšením 40x a 80x. Pod mikroskopem vypadaly oba sorbenty stejně jako průsvitná bezbarvá vlákna, ve kterých jsou zamotané černé částečky. Pro porovnání rozměrů je na obrázku 4 a obrázku 5 vidět mřížka (mřížka má definovaný rozměr Bürkerovy komůrky – plocha malého čtverce je 0,0025 mm^2 a plocha velkého čtverce je 0,04 mm^2). Dále byla stanovena sušina v sorbentech v laboratorní sušárně při 105 °C do konstantní hmotnosti (cca 2,5 hodiny). Vlhkost surového sorbentu byla 89±2 % a vlhkost modifikovaného sorbentu byla 88±3 %. Stanovení proběhlo dvakrát vedle sebe s totožným výsledkem.



Obrázek 4:Adsorbent pod optickým mikroskopem (zvětšení 40x).



Obrázek 5:Adsorbent pod optickým mikroskopem (zvětšení 80x).

4.4.1 Měření měrného povrchu pomocí metody BET

U obou typů adsorbentů byl změřen měrný povrch pomocí metody BET. Jedna analýza probíhala 20 hodin při teplotě 95 °C a pro stanovení byl použit jako plyn dusík. Stanovení bylo provedeno dvakrát pro každý sorbent. Měrný povrch surového sorbentu byl stanoven na hodnotu 68,1 m^2/g a 52,9 m^2/g. Pro modifikovaný sorbent byl měrný povrch stanoven na hodnotu 52,6 m^2/g a 56,4 m^2/g.

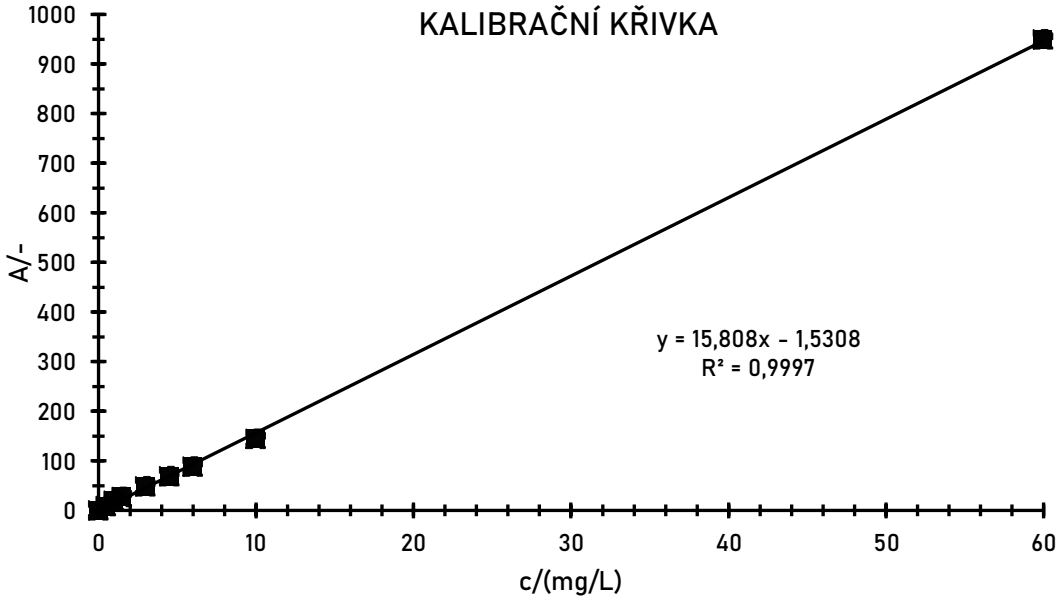
4.5 Optimalizace metody

4.5.1 Parametry HPLC

Nástřik	20 µL
Mobilní fáze	miliQ : methanol (60:40)
Průtok mobilní fáze	1 mL/min
Druh kolony	Agilent Hypersil ODS, velikost částic 5 µm
Teplota kolony	Laboratorní teplota
Doba analýzy	4 minuty

4.5.2 Kalibrační řada

Pro vyhodnocení vzorků byla sestrojena kalibrační řada pro určení závislosti mezi koncentrací analytu a intenzitou odezvy UV detektoru přístroje HPLC. Koncentrační rozpětí bylo zvoleno v rozsahu 0 ; 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 3 ; 4,5 ; 6 ; 10 ; 15 ; 30 a 60 mg/L. Po naměření kalibrační řady bylo zjištěno, že body 15 a 30 mg/L byly velice nepřesné, a proto byly z kalibrační řady vyškrtnuty. Platí zde Lambert-Beerův zákon, kde na následujícím grafu lze vidět lineární průběh křivky.



Graf 1: Kalibrační křivka pro roztoky 2,4 a 2,6-dichlorfenol.

4.6 Sorpční experimenty

4.6.1 Chemická rovnováha

Navážky surového sorbentu (S) a modifikovaného sorbentu (M) byly naváženy do 24 Erlenmayerových baněk o objemu 250 mL. Dále k nim bylo odpipetováno 100 mL roztoku o koncentraci 30 mg/L dle následující tabulky 3.

Tabulka 3: Specifikace pro sorpční experiment - chemická rovnováha.

Označení vzorku	Hmotnost sorbentu (g)	Druh roztoku
S1/1	1,0089	2,4-dichlorfenol
S1/2	2,0147	2,4-dichlorfenol
S1/3	5,0013	2,4-dichlorfenol
S1/4	10,0000	2,4-dichlorfenol
S2/1	1,0127	2,6-dichlorfenol
S2/2	2,0003	2,6-dichlorfenol
S2/3	5,0102	2,6-dichlorfenol
S2/4	10,0095	2,6-dichlorfenol
S3/1	1,0023	2,4-dichlorfenol + 2,6-dichlorfenol
S3/2	2,0070	2,4-dichlorfenol + 2,6-dichlorfenol
S3/3	5,0086	2,4-dichlorfenol + 2,6-dichlorfenol
S3/4	10,0043	2,4-dichlorfenol + 2,6-dichlorfenol
M1/1	1,0134	2,4-dichlorfenol
M1/2	2,0058	2,4-dichlorfenol
M1/3	5,0061	2,4-dichlorfenol
M1/4	10,0000	2,4-dichlorfenol
M2/1	1,0112	2,6-dichlorfenol
M2/2	2,0058	2,6-dichlorfenol
M2/3	5,0073	2,6-dichlorfenol
M2/4	10,0195	2,6-dichlorfenol
M3/1	1,0022	2,4-dichlorfenol + 2,6-dichlorfenol
M3/2	2,0110	2,4-dichlorfenol + 2,6-dichlorfenol
M3/3	5,0146	2,4-dichlorfenol + 2,6-dichlorfenol
M3/4	9,9993	2,4-dichlorfenol + 2,6-dichlorfenol

Po přidání roztoku bylo změřeno počáteční pH a teplota surového a modifikovaného sorbentu viz Tabulka 4. Všechny Erlenmayerovy baňky byly utěsněny parafilmem a dány na třepačku s otáčkami 100 ot/min a třepačka byla spuštěna na nepřetržitý chod.

V časech 1,5 ; 3 ; 15 ; 20 ; 24 a 48 hodin byly odebrány vzorky pomocí lékových stříkaček a byly ihned přefiltrovány stříkačkovým filtrem do vialky. Po každém odběru bylo změřeno pH a teplota vzorku viz tabulka 4.

Tabulka 4: Teplota a pH vzorků na začátku a v průběhu experimentu.

	S1/4		M1/4	
	pH	t/°C	pH	t/°C
start	7,9	19,9	8	19,4
1,5 h	7,7	18,2	8,5	17,3
3 h	7,6	17,2	8,6	16,9
15 h	8,7	20,3	8,7	21,3
20 h	8	21,8	8,5	21,9
24 h	7,7	20,9	8,2	20,9
48 h	7,8	23,3	8,1	23,4

Obrázek 6: Vzorky sorbentů na třepačkách.

Po odebrání všech vzorků byly vzorky ve vialkách změřeny na přístroji HPLC s UV detekcí.

4.6.2 Kinetika sorpce v závislosti na pH (pH = 5±0,5)

Do 24 Erlenmayerových baněk byl odvážen přibližně 1 gram sorbentu a následně bylo k sorbentu odpipetováno 100 mL roztoku chloridů. Po promíchání byla změřena teplota a pH bylo upraveno pomocí 0,1M HCl na hodnotu 5±0,5. Vše bylo zaznamenáno do následující tabulky 5.

Tabulka 5: Specifikace pro sorpční experiment - kinetika sorpce v závislosti na pH (pH = 5±0,5).

Označení vzorku	Hmotnost sorbentu (g)	Druh roztoku a jeho koncentrace	pH	Počáteční teplota
S1/1	1,0755	2,4-dichlorfenol 50 mg/L	4,7	22,9 °C
S1/2	1,0404	2,4-dichlorfenol 30 mg/L	4,6	23 °C
S1/3	1,0000	2,4-dichlorfenol 20 mg/L	5,1	23,1 °C
S1/4	1,0778	2,4-dichlorfenol 10 mg/L	4,9	23,1 °C
S2/1	1,2340	2,6-dichlorfenol 50 mg/L	4,7	23 °C
S2/2	1,0051	2,6-dichlorfenol 30 mg/L	5	23,1 °C
S2/3	1,0081	2,6-dichlorfenol 20 mg/L	4,9	23,1 °C
S2/4	1,0690	2,6-dichlorfenol 10 mg/L	5	23,1 °C
S3/1	1,0546	2,4-dichlorfenol + 2,6- dichlorfenol 50 mg/L	4,9	23,1 °C
S3/2	1,0701	2,4-dichlorfenol + 2,6-dichlorfenol 30 mg/L	4,9	23,1 °C
S3/3	1,0003	2,4-dichlorfenol + 2,6 dichlorfenol 20 mg/L	4,8	23,1 °C
S3/4	1,0185	2,4-dichlorfenol + 2,6-dichlorfenol 10 mg/L	4,8	23,1 °C
M1/1	1,0321	2,4-dichlorfenol 50 mg/L	5	23,2 °C
M1/2	1,1186	2,4-dichlorfenol 30 mg/L	4,7	23,2 °C
M1/3	1,0058	2,4-dichlorfenol 20 mg/L	4,8	23,1 °C
M1/4	1,0206	2,4-dichlorfenol 10 mg/L	4,9	23,1 °C
M2/1	1,0006	2,6-dichlorfenol 50 mg/L	5,1	23,2 °C
M2/2	1,1230	2,6-dichlorfenol 30 mg/L	4,8	23,3 °C
M2/3	1,0380	2,6-dichlorfenol 20 mg/L	4,9	23,3 °C
M2/4	1,0251	2,6-dichlorfenol 10 mg/L	5	23,3 °C
M3/1	1,0199	2,4-dichlorfenol + 2,6-dichlorfenol 50 mg/L	5	23,3 °C
M3/2	1,1488	2,4-dichlorfenol + 2,6-dichlorfenol 30 mg/L	4,9	23,3 °C

M3/3	1,1823	2,4-dichlorfenol + 2,6-dichlorfenol 20 mg/L	4,8	23,2 °C
M3/4	1,1496	2,4-dichlorfenol + 2,6-dichlorfenol 10 mg/L	5	23,3 °C

Všechny Erlenmayerovy baňky byly utěsněny parafilmem a dány na třepačku s otáčkami 100 ot/min a třepačka byla spuštěna na nepřetržitý chod.

V časech 0,5 ; 1,5 ; 2,5 a 5 hodin byly odebrány vzorky pomocí lékových stříkaček a byly ihned přefiltrovány stříkačkovým filtrem do vialky. Po každém odběru bylo změřeno pH a teplota surového a modifikovaného sorbentu dle tabulky 6.

Tabulka 6: Teplota a pH vzorků změřené v průběhu experimentu při jednotlivých odběrech.

	S1/4		M1/4	
	pH	t/°C	pH	t/°C
0,5 h	5,7	23	6,3	23,3
1,5 h	5,6	23,2	6,4	23,2
2,5 h	6,2	23,2	6,5	23,5
5 h	6,3	23,3	6,5	23,4

Po odebrání všech vzorků byly vzorky ve vialkách změřeny na přístroji HPLC s UV detekcí.

4.6.3 Kinetika sorpce v závislosti na pH (pH bez úpravy)

Do 24 Erlenmayerových baněk byl odvážen přibližně 1 gram sorbentu a následně bylo k sorbentu odpipetováno 100 mL roztoku chloridů dle tabulky 7.

Tabulka 7: Specifikace pro sorpční experiment - kinetika sorpce v závislosti na pH (pH bez úpravy).

Označení vzorku	Hmotnost sorbentu (g)	Druh roztoku a jeho koncentrace
S1/1	1,0113	2,4-dichlorfenol 50 mg/L
S1/2	1,1446	2,4-dichlorfenol 30 mg/L
S1/3	1,0467	2,4-dichlorfenol 20 mg/L
S1/4	1,0341	2,4-dichlorfenol 10 mg/L
S2/1	1,0667	2,6-dichlorfenol 50 mg/L
S2/2	1,0217	2,6-dichlorfenol 30 mg/L
S2/3	1,0980	2,6-dichlorfenol 20 mg/L
S2/4	1,0026	2,6-dichlorfenol 10 mg/L
S3/1	1,0366	2,4-dichlorfenol + 2,6- dichlorfenol 50 mg/L
S3/2	1,0988	2,4-dichlorfenol + 2,6-dichlorfenol 30 mg/L
S3/3	1,1899	2,4-dichlorfenol + 2,6 dichlorfenol 20 mg/L
S3/4	1,0305	2,4-dichlorfenol + 2,6-dichlorfenol 10 mg/L
M1/1	1,1268	2,4-dichlorfenol 50 mg/L
M1/2	1,1072	2,4-dichlorfenol 30 mg/L
M1/3	1,0099	2,4-dichlorfenol 20 mg/L
M1/4	1,1521	2,4-dichlorfenol 10 mg/L
M2/1	1,1187	2,6-dichlorfenol 50 mg/L
M2/2	1,0398	2,6-dichlorfenol 30 mg/L
M2/3	1,0789	2,6-dichlorfenol 20 mg/L
M2/4	1,0327	2,6-dichlorfenol 10 mg/L
M3/1	1,1428	2,4-dichlorfenol + 2,6-dichlorfenol 50 mg/L
M3/2	1,0192	2,4-dichlorfenol + 2,6-dichlorfenol 30 mg/L
M3/3	1,0321	2,4-dichlorfenol + 2,6-dichlorfenol 20 mg/L
M3/4	1,0000	2,4-dichlorfenol + 2,6-dichlorfenol 10 mg/L

Po promíchání bylo změřeno pH a teplota surového a modifikovaného sorbentu na začátku experimentu viz tabulka 8.

V časech 0,5 ; 1,5 ; 2,5 a 5 hodin byly odebrány vzorky pomocí lékových stříkaček a byly ihned přefiltrovány stříkačkovým filtrem (0,22 μm) do vialky. Po každém odběru bylo změřeno pH a teplota surového a modifikovaného sorbentu dle tabulky 8.

Tabulka 8: Teplota a pH vzorků změřené na začátku v průběhu experimentu při jednotlivých odběrech.

	S1/4		M1/4	
	pH	t/°C	pH	t/°C
start	7,4	16	6,5	16,1
0,5 h	6,8	15,4	7	14,8
1,5 h	6,7	15,9	7	15,9
2,5 h	6,8	20,3	7,1	20,4
5 h	6,8	21,6	7,1	21,7

Po odebrání všech vzorků byly vzorky ve vialkách změřeny na přístroji HPLC s UV detekcí.

Obrázek 7: Otevřený přístroj HPLC s UV detekcí.

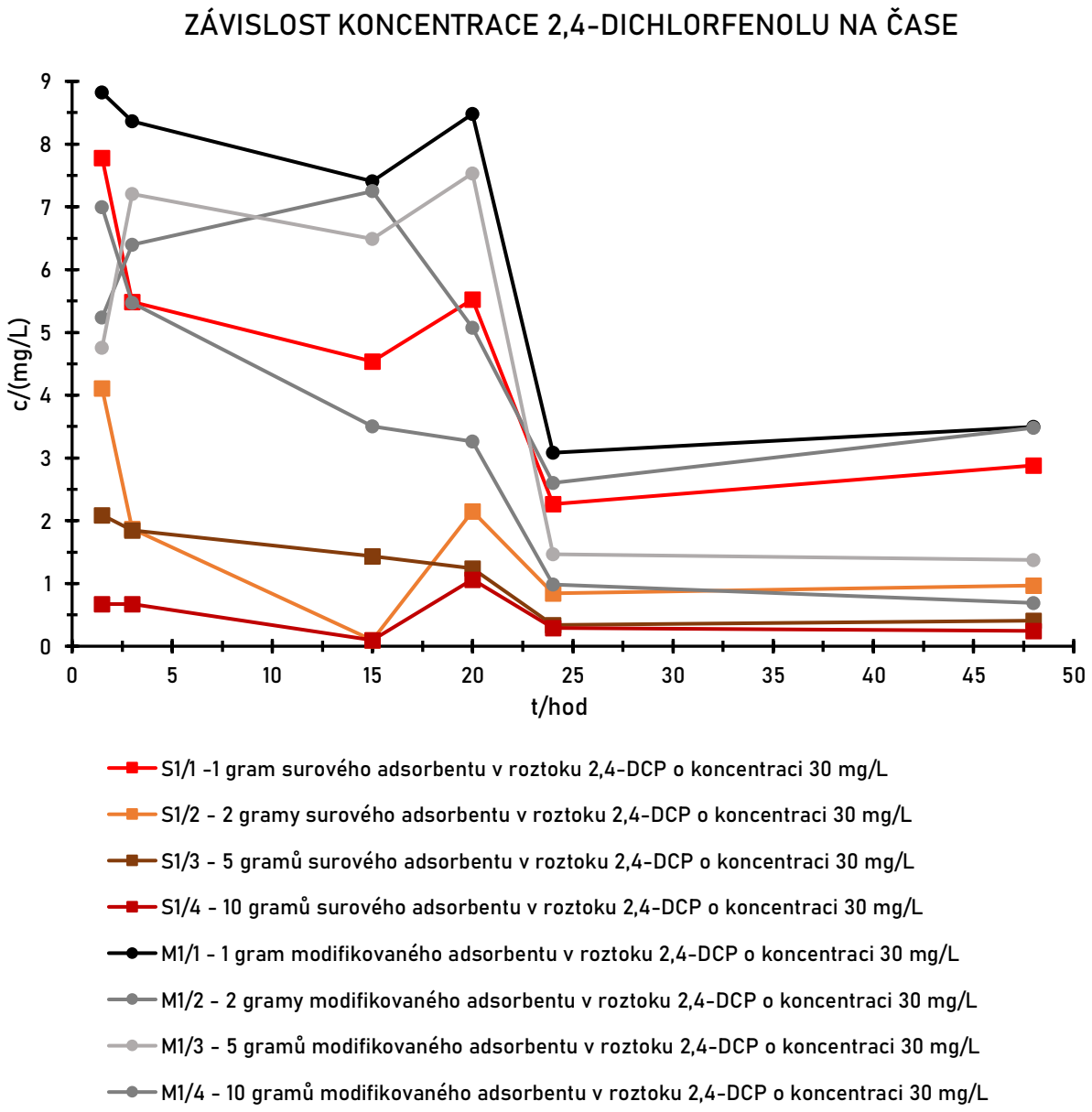
5 Výsledky a diskuse

5.1 Srovnání 2,4 a 2,6-dichlorfenolu

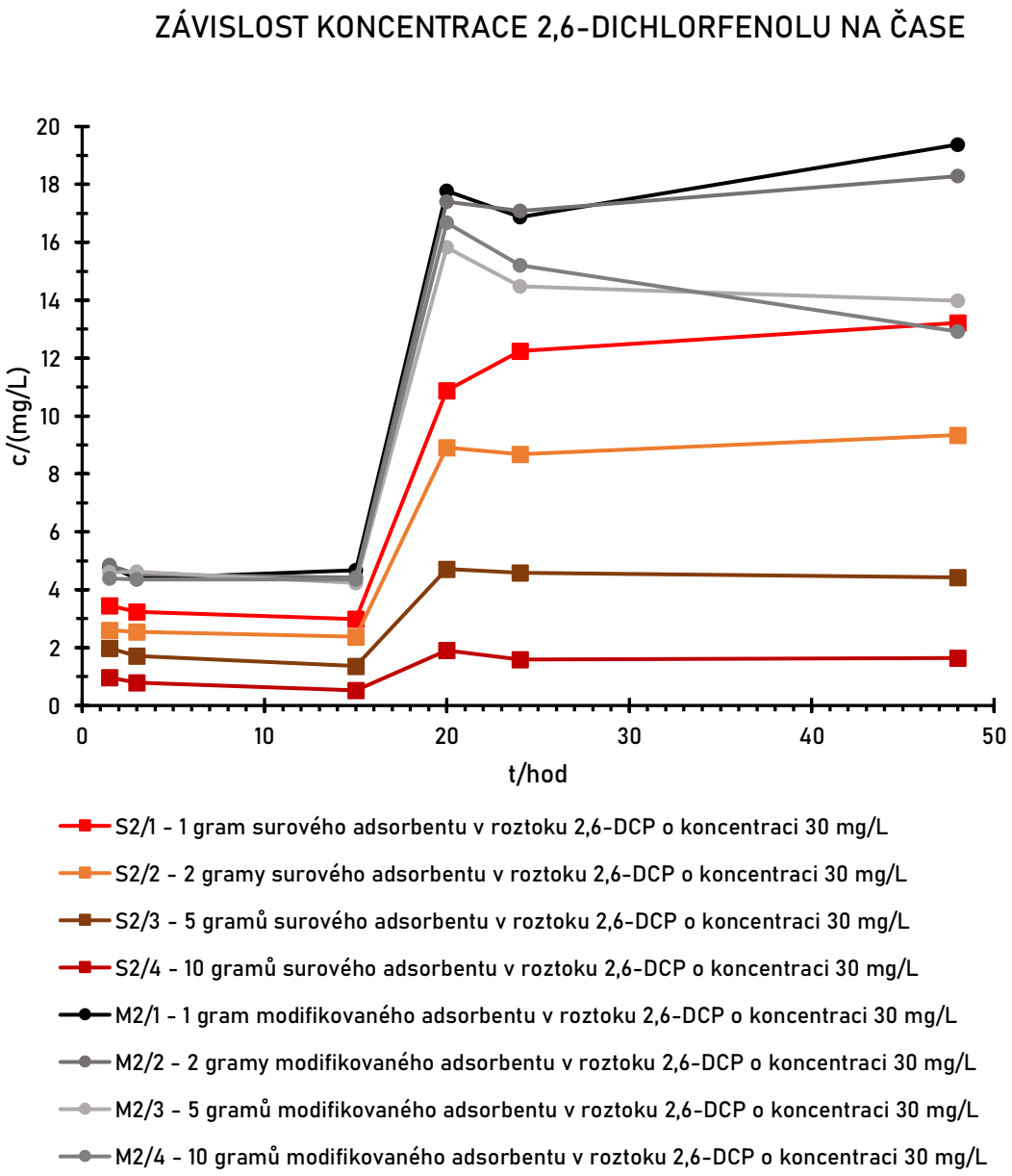
Byla pozorována schopnost surového a modifikovaného adsorbentu na sebe sorbovat látky ze skupiny látek AOX a to konkrétně 2,4-dichlorfenol a 2,6-dichlorfenol. Z následujících grafů, kde je vynesená závislost koncentrace dichlorfenolů na čase (Graf 2 a Graf 3) je patrné, že 2,4-dichorfenol byl sorbován lépe než 2,6-dichlorfenol. To mohlo být způsobeno tím, že hodnota pK_A[6] 2,4-dichlorfenolu je 8,15 a hodnota pK_A 2,6-dichlorfenolu je 7,15. A je obecně známo, že čím vyšší je hodnota pK_A tím je nižší stupeň disociace. Což znamená, že 2,4-dichlorfenol je méně rozpustný ve vodě než 2,6-dichlorfenol.

Když se podíváme na Graf 4, kde byla pozorována závislost koncentrace směsného roztoku dichlorfenolů na čase tak vidíme, že 2,6-dichlorfenol ve směsi s 2,4-dichlorfenolem se sorbuje lépe, než když je v roztoku pouze 2,6-dichlorfenol. Průběh měření ve výsledném grafu více připomíná chování 2,4-dichlorfenolu, což může být způsobeno právě rozdílným pK_A tohoto dichlorfenolu.

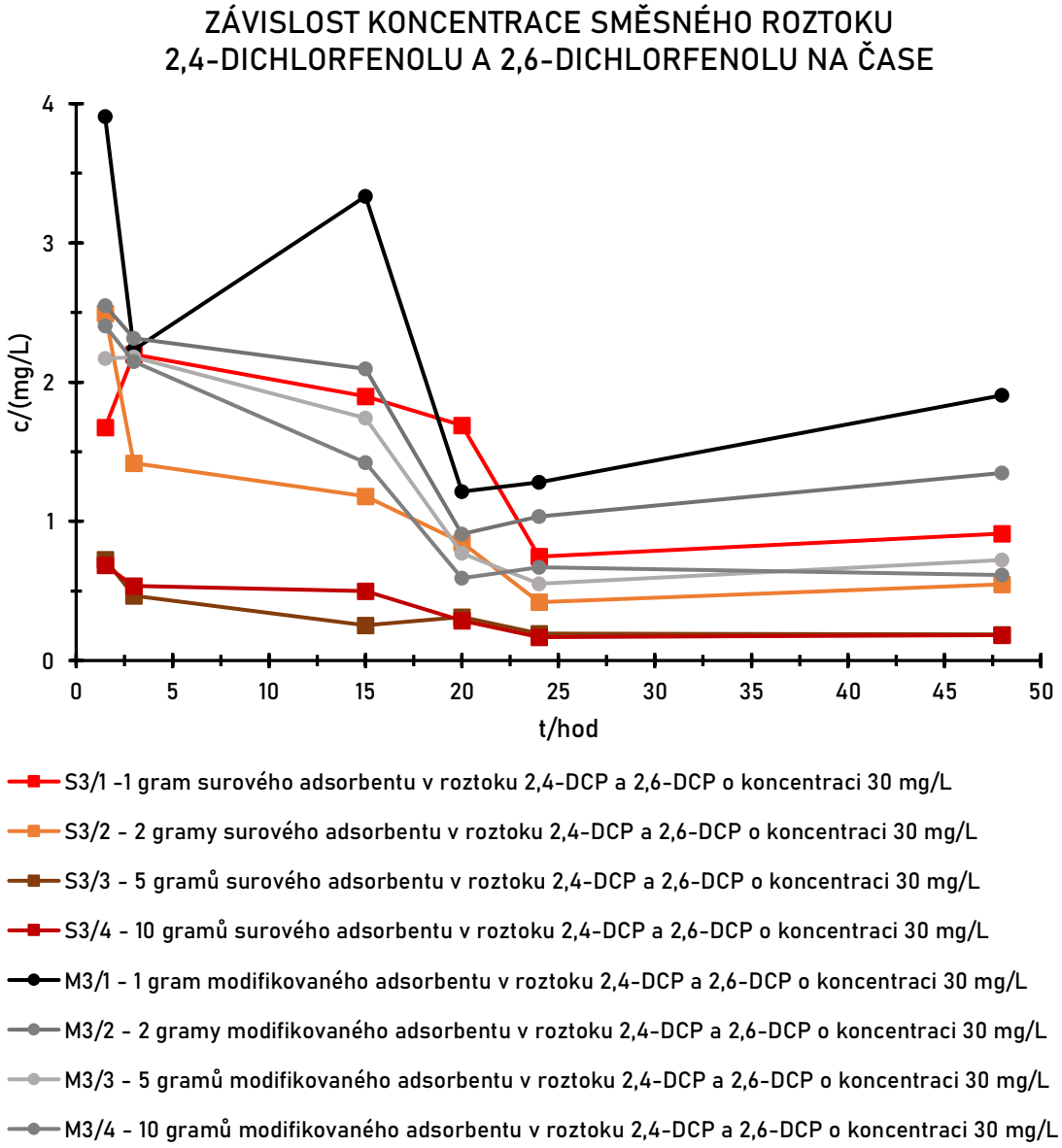
[6] pK_A – disociační konstanta kyselin



Graf 2: Grafická závislost koncentrace 2,4-dichlorfenolu na čase.



Graf 3: Grafická závislost koncentrace 2,6-dichlorfenolu na čase.



Graf 4: Grafická závislost koncentrace 2,4-dichlorfenolu a 2,6-dichlorfenolu ve směsném roztoku na čase.

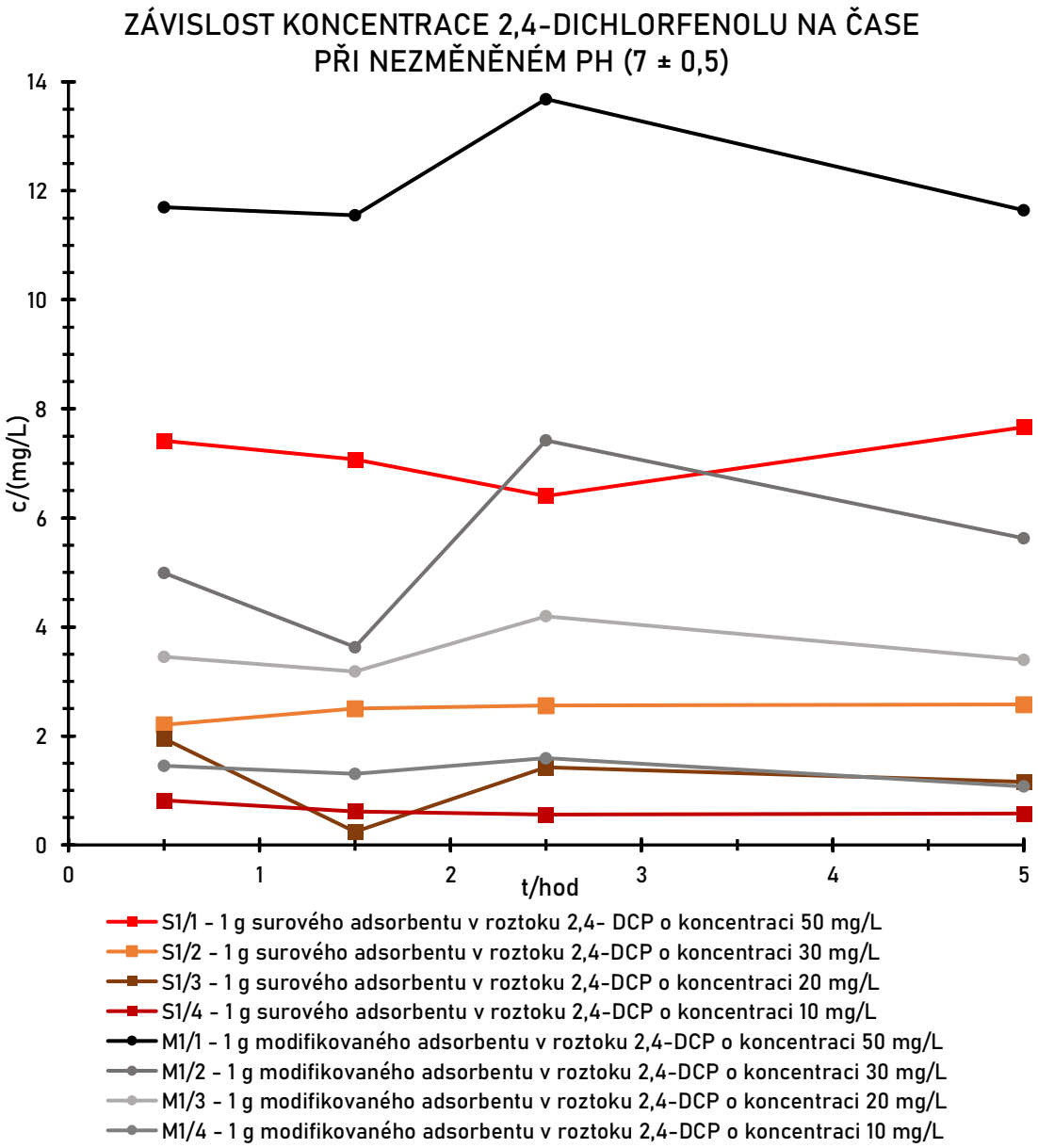
5.2 Vliv pH

Důležitým ovlivňujícím faktorem pro adsorpci fenolických sloučenin je pH. V určitém rozsahu pH se adsorpce zvyšuje a od určité hodnoty zase klesá. Hodnota pH ovlivňuje disociaci funkčních skupin jak dichlorfenolů, tak i funkčních skupin, které obsahuje adsorbent. Dichlorfenoly mohou také vytvářet vodíkové vazby se skupinami funkčních skupin na povrchu adsorbentu.

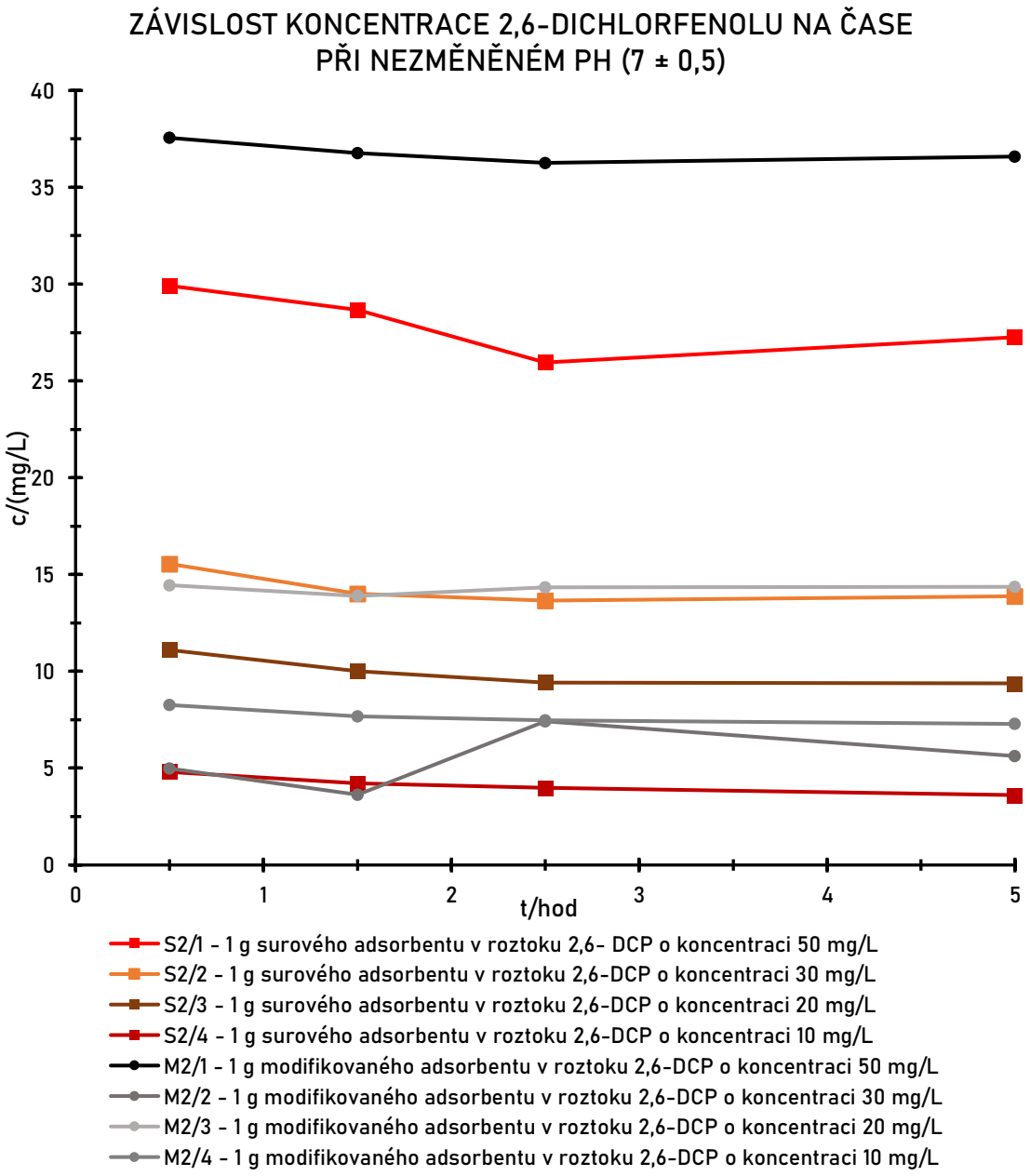
Na následujících grafech (Graf 5 - Graf 10) můžeme vidět sorpci při nezměněném pH, kdy bylo změřeno pH na začátku experimentu v rozsahu 7 ± 0,5 (hodnoty změřeného pH viz Tabulka 8). A dále sorpci při upraveném pH na hodnotu 5 ± 0,5 (viz Tabulka 6).

Když se porovnají jednotlivé výsledky mezi rozdílnými počátečními hodnotami pH, tak bylo zjištěno, že lepší pokles koncentrací bez výrazné desorpce dichlorfenolů zpět do roztoku je ovlivněno typem sorbentu.

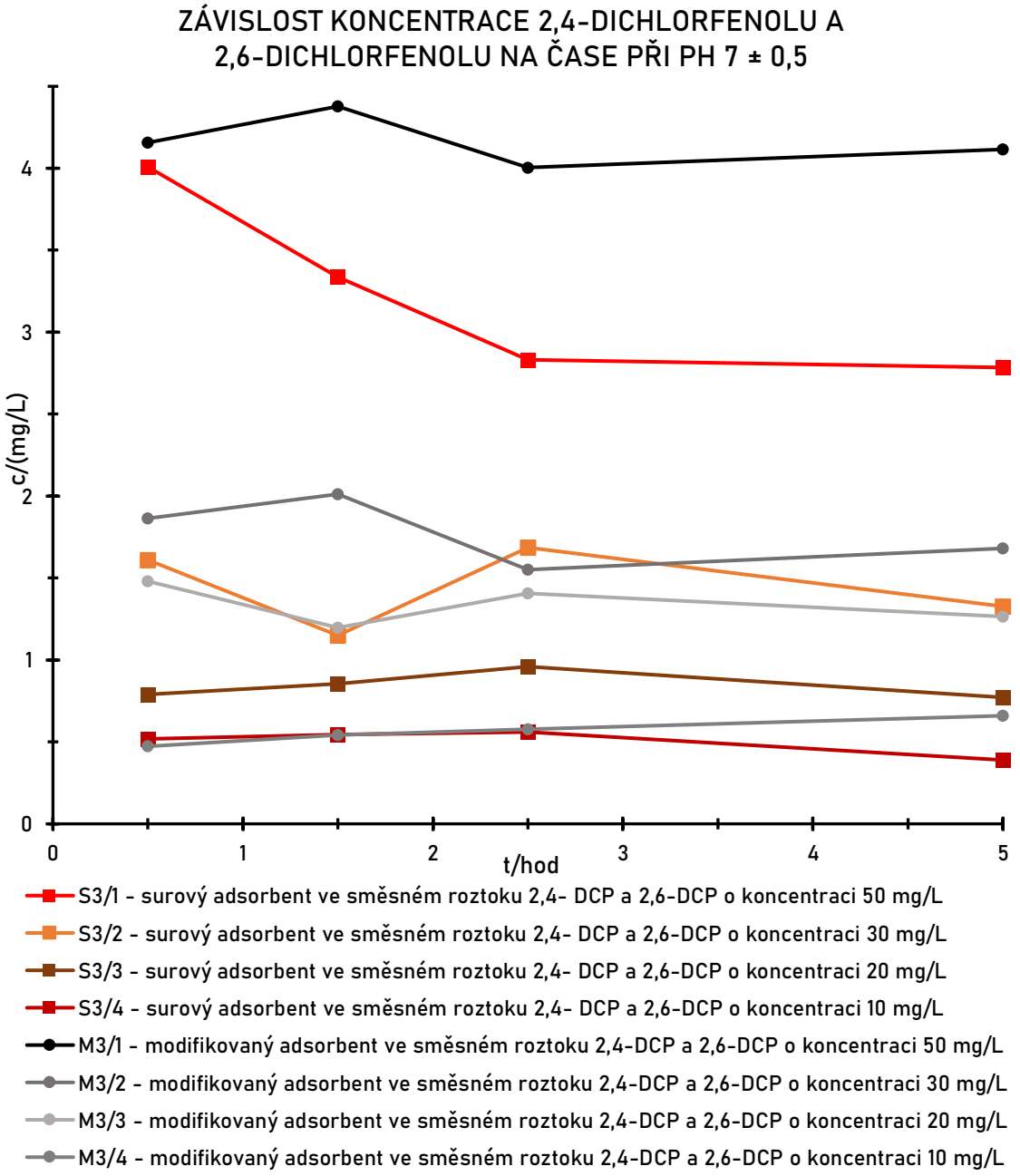
Detailnější popis průběhu experimentů a diskuze výsledků je v kapitole 5.4, kdy je tato diskuze spojena s vyhodnocením poklesu koncentrací za různých podmínek pH.



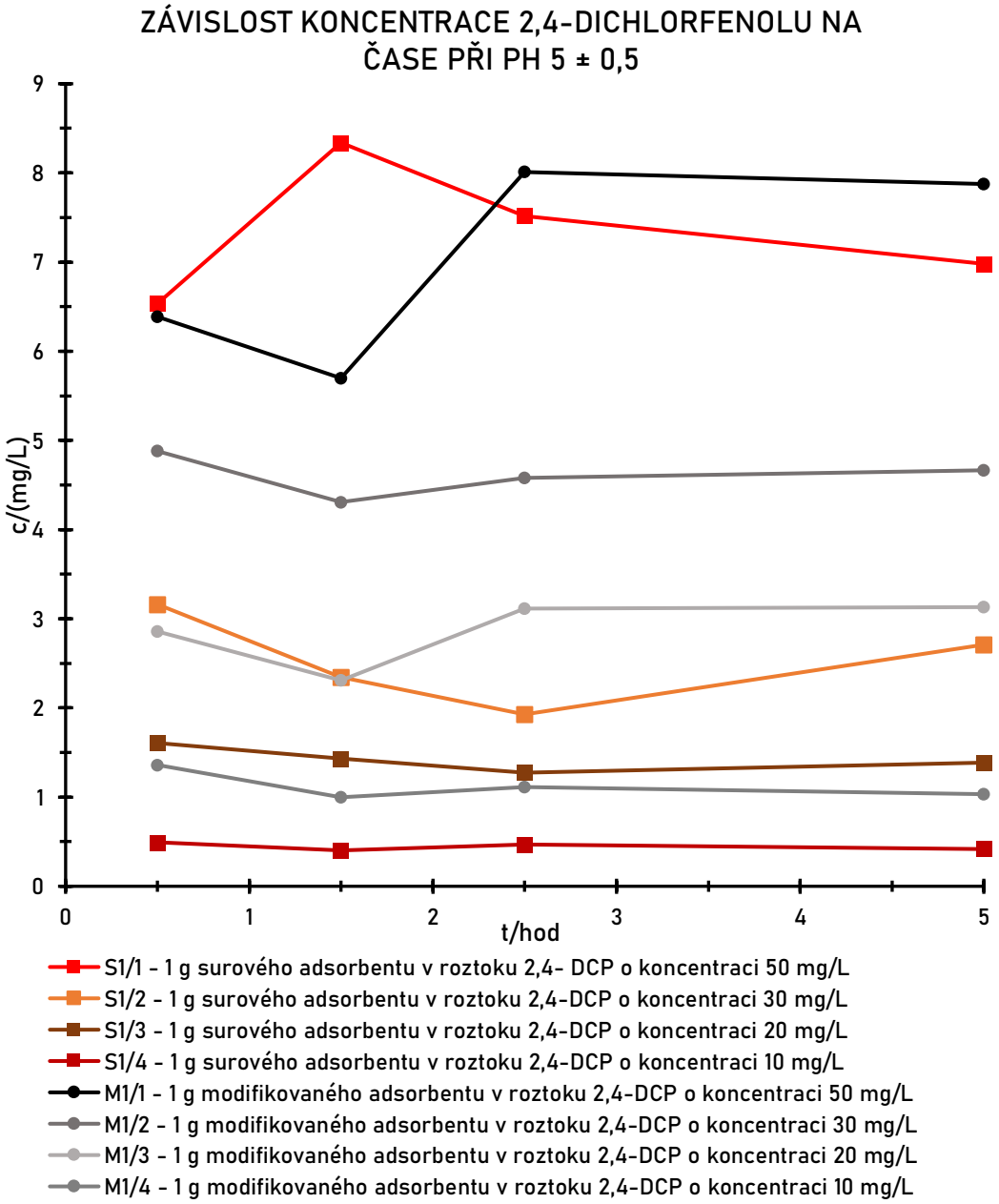
Graf 5: Grafická závislost koncentrace 2,4-dichlorfenolu na čase při nezměném pH (pH 7 ± 0,5).



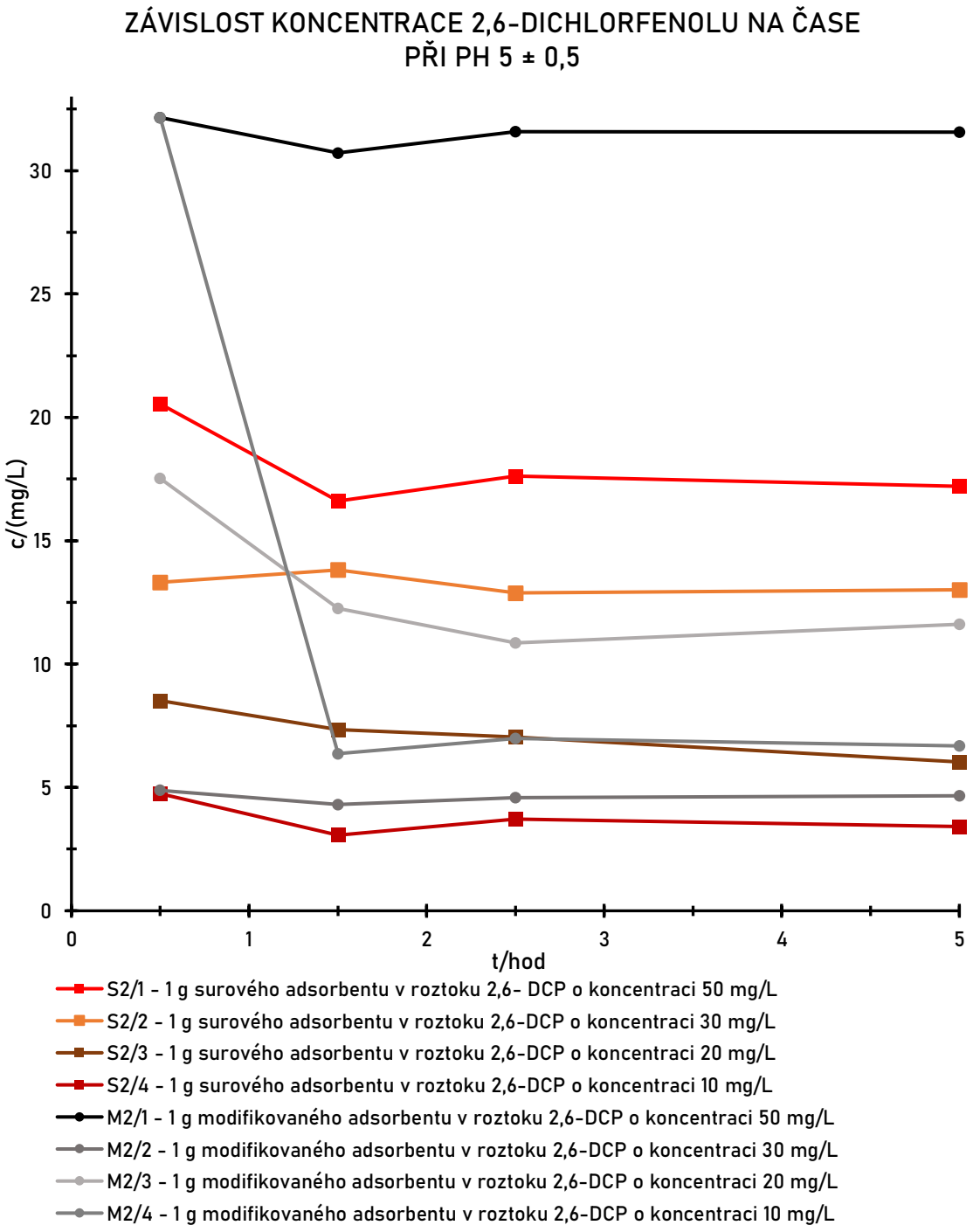
Graf 6: Grafická závislost koncentrace 2,6-dichlorfenolu na čase při nezměněném pH (pH 7 ± 0,5).



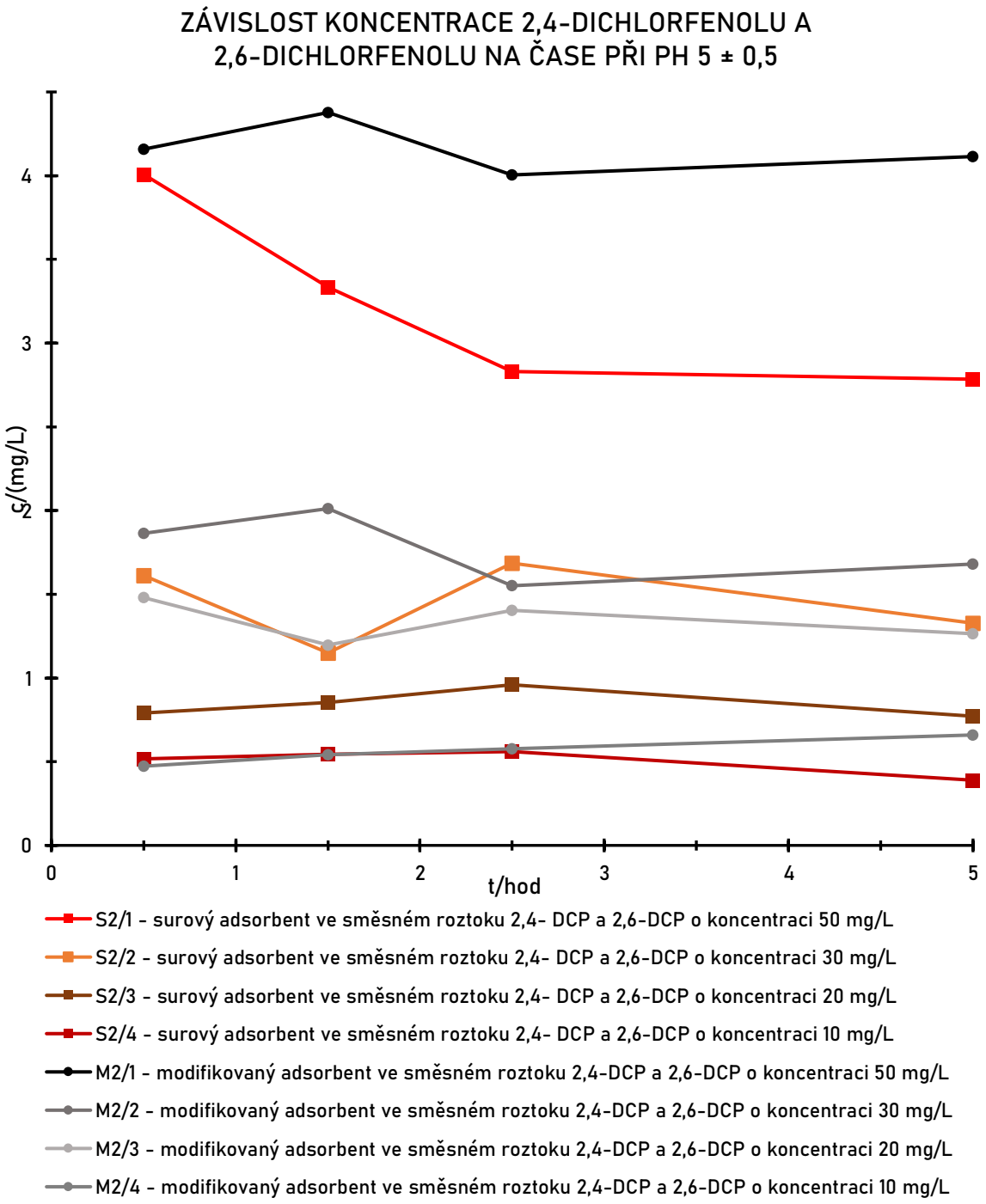
Graf 7: Grafická závislost koncentrace 2,4-dichlorfenolu a 2,6-dichlorfenolu ve směsném roztoku na čase při nezměněném pH (pH 7 ± 0,5).



Graf 8: Grafická závislost koncentrace 2,4-dichlorfenolu na čase upraveném pH (pH 5 ± 0,5).



Graf 9:Grafická závislost koncentrace 2,6-dichlorfenolu na čase upraveném pH (pH 5 ± 0,5).



Graf 10: Grafická závislost koncentrace 2,4-dichlorfenolu a 2,6-dichlorfenolu ve směsném roztoku na čase při upraveném pH (pH 5 ± 0,5).

Důvody, proč lépe sorbují dichlorfenoly při vyšší koncentraci, jsou popsány následujícími studiemi. Studie zabývající se odstraněním 2,6-dichlorfenolu pomocí adsorpce na polypropylenová vlákna [14], uvádí, že adsorpční kapacita klesá s rostoucím pH. Optimální pH pro adsorpci dichlorfenolu v tomto případě bylo stanoveno na hodnotu pH 3. Důvodem klesající adsorpce při vzrůstajícím pH od 3 do 9 je přítomnost aniontů v roztoku. Přítomnost aniontů v roztoku snižuje elektrostatickou interakci mezi povrchem adsorbentu a ionty v roztoku dichlorfenolů.

Naopak studie [60], která se zabývala adsorpcí 2,4-dichlorfenolu na syntetizovaný mezoporézní uhlík uvádí, že adsorpční schopnost tohoto dichlorfenolu se pomalu nepatrně snižuje při vzrůstajícím pH, ale v bodě pH 7 dojde ke zlomu a s nadále zvyšujícím se pH adsorpční schopnost prudce klesá.

Toto tvrzení týkající se optimální hodnoty pH< 7 2,4-dichlorofenolu potvrzuje studie [61], kde byla pro adsorpci použitá staticky vzduchem aktivovaná uhlíková vlákna. Jak je vidět z těchto studií, tak velice záleží i na volbě adsorbentu. Každý adsorbent má specifický povrch, velikostní distribuci pórů a obsah povrchových funkčních skupin. Dalším faktorem ovlivňující adsorpci jsou vlastnosti adsorbátu jako je polarita, rozpustnost, hydrofobicita a obsah funkčních skupin. Je výhodné, pokud má rozpouštědlo opačnou polaritu než adsorbent. Například aktivní uhlí je velmi vhodné pro adsorpci z vodných roztoků, protože voda má opačnou polaritu než aktivní uhlí. Povrch aktivního uhlí obsahuje velké množství funkčních skupin. Závislost pH adsorpce dichlorfenolů může do značné míry souviset s typem a iontovým stavem těchto funkčních skupin a také s chemií dichlorfenolu v roztoku. To mohlo být důsledkem neutralizace negativních nábojů na povrchu uhlíků se zvyšující se koncentrací vodíkových iontů, čímž se snížila překážka pro difuzi a zpřístupnil se aktivnější povrch uhlíků. Dichlorfenoly jsou slabé kyseliny a s rostoucími hodnotami pH dochází k disociaci za vzniku fenolátových aniontů. V alkalickém prostředí je uhlíkový adsorbent také záporně nabitý, což má za následek elektrické odpuzování mezi stejnými náboji, a to snižuje adsorpční kapacity. Tato práce byla soustředěna na odpadní vody a pH odpadních vod v čističkách odpadních vod je neutrální nebo slabě kyselé, což v experimentech bylo dodrženo, viz Tabulka 4, Tabulka 5 a Tabulka 8.

5.3 Vliv teploty

Jak je známo, tak pH závisí na teplotě. Bylo dokázáno v několika studiích [14, 62], pokud roste teplota, tak se adsorpční schopnost snižuje. Nejvyšší adsorpční schopnost vykazoval 2,4 i 2,6-dichlorfenol při standardní teplotě 25 °C. Protože pro spojení fenolických sloučenin s vazebnými místy adsorbentu jsou zapotřebí silné přitažlivé síly. Když by však teplota roztoku byla vyšší, síly mezi ionty dichlorfenolů a vazebným místem adsorbentu slábnou. Vliv teploty v této práci nebyl předmětem zkoumání, nicméně dle přiložených tabulek (Tabulka 4, Tabulka 6, Tabulka 8) lze vidět, že prováděné experimenty byly prováděny při laboratorních teplotách. V čističkách odpadních vod se teplota odpadní vody pohybuje v rozmezí 12-20 °C.

5.4 Vliv koncentrace

Na grafech, které jsou znázorněny v kapitole 5.2 je vidět, že počáteční koncentrace a pH mají velký vliv na průběh adsorpce. Největší pokles koncentrace během experimentů byl obecně v případě, kdy byly vzorky upravené na pH 5±0,5. Také ve všech vzorcích bylo dosaženo vyššího poklesu koncentrací při použití surového sorbentu, a to až o 90-95 % oproti počáteční koncentraci dichlorfenolu. Nejvyšší pokles koncentrace ze všech provedených experimentů byl v systému, kde byly v roztoku oba dichlorfenoly společně, kdy při použití surového sorbentu byl pokles koncentrace o 47 mg/L z původních 50 mg/L a v případě modifikovaného sorbentu zaznamenán pokles o 45,5 mg/L z počáteční koncentrace. Dobré výsledky vykazuje také systém, který obsahoval 2,4-dichlorfenol. Pokles koncentrace při použití surového sorbentu byl o 47 mg/L a při použití modifikovaného sorbentu byl pokles o 44 mg/L koncentrace dichlorfenolů. Co se týče vzorků, kde byl přítomen pouze 2,6-dichlorfenol, tak finální koncentrace byla zhruba poloviční oproti původní koncentraci.

Lze tedy říci, že vyšší počáteční koncentrace dichlorfenolů zlepšuje sorpci, což je potvrzeno v několika studiích [14, 60, 63], které uvádí, že počáteční koncentrace poskytuje zásadní hnací sílu k překonání odporu přenosu hmoty mezi kapalnou fází a pevným médiem.

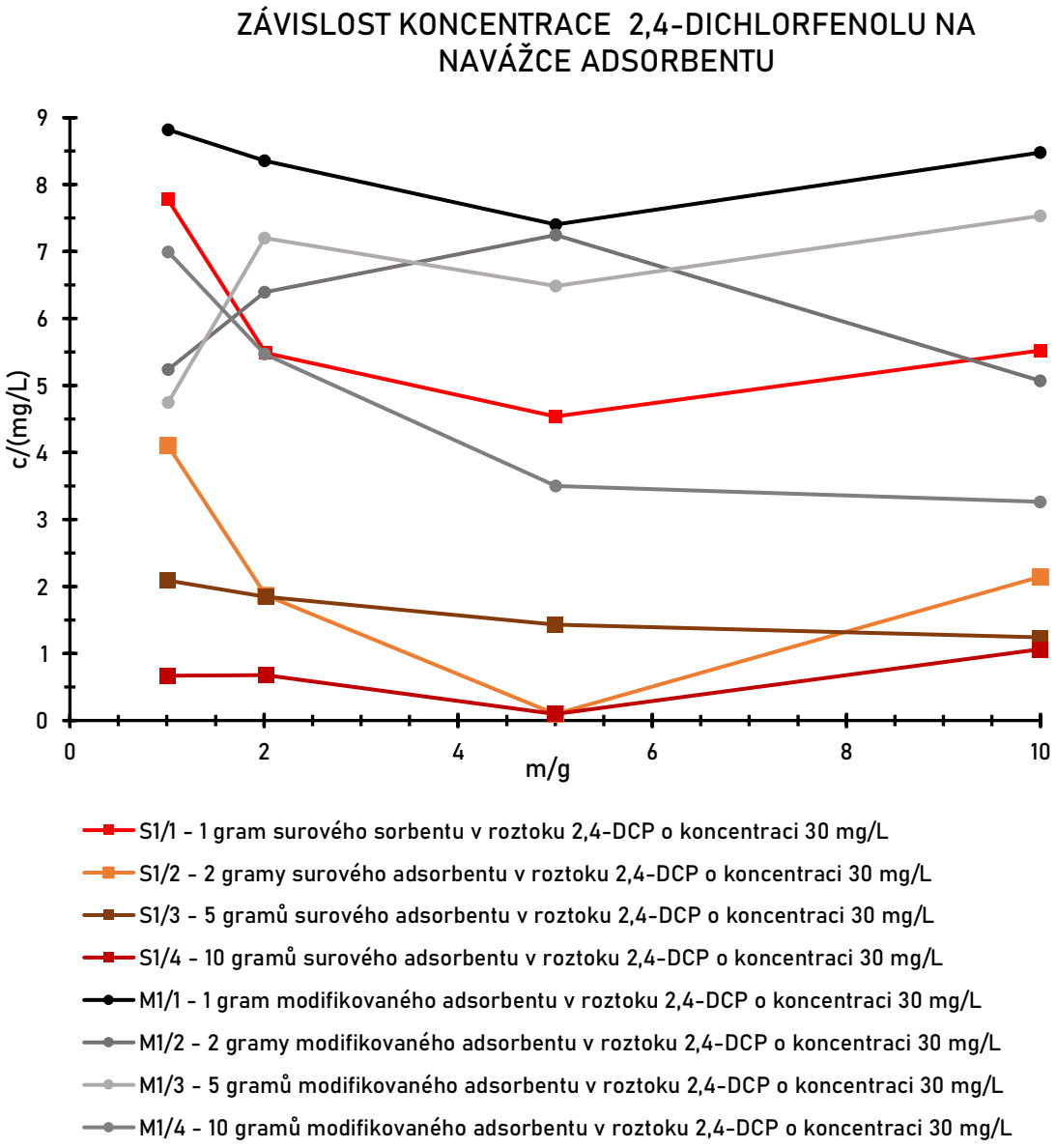
5.5 Vliv hmotnosti adsorbentu

V této kapitole byla pozorována závislost koncentrace dichlorfenolů, respektive její pokles, na navážce sorbentů. Nejvyšší pokles koncentrace byl zaznamenán pro systémy, kde byla navážka sorbentů nejvyšší (10 gramů). Nejlepší výsledky byly zaznamenány ve vzorcích, které obsahovaly oba dichlorfenoly společně, kde při použití surového sorbentu byl pokles koncentrace z původních 30 mg/L o 29,5 mg/L a při použití modifikovaného sorbentu o 29 mg/L. Vzorky obsahující pouze 2,4-dichlorfenol vykazují také velice dobré výsledky v poklesu koncentrace, kdy při použití surového sorbentu byl pokles koncentrace o 28 mg/L a u použití modifikovaného sorbentu byl pokles koncentrace o 26 mg/L. Nejslabší výsledek vykazují vzorky, které obsahují pouze 2,6-dichlorfenol. Zde byl pokles koncentrace nejmenší při použití modifikovaného sorbentu, kdy se koncentrace snížila pouze o 12 mg/L. U surového sorbentu byl pokles vyšší a to 24 mg/L.

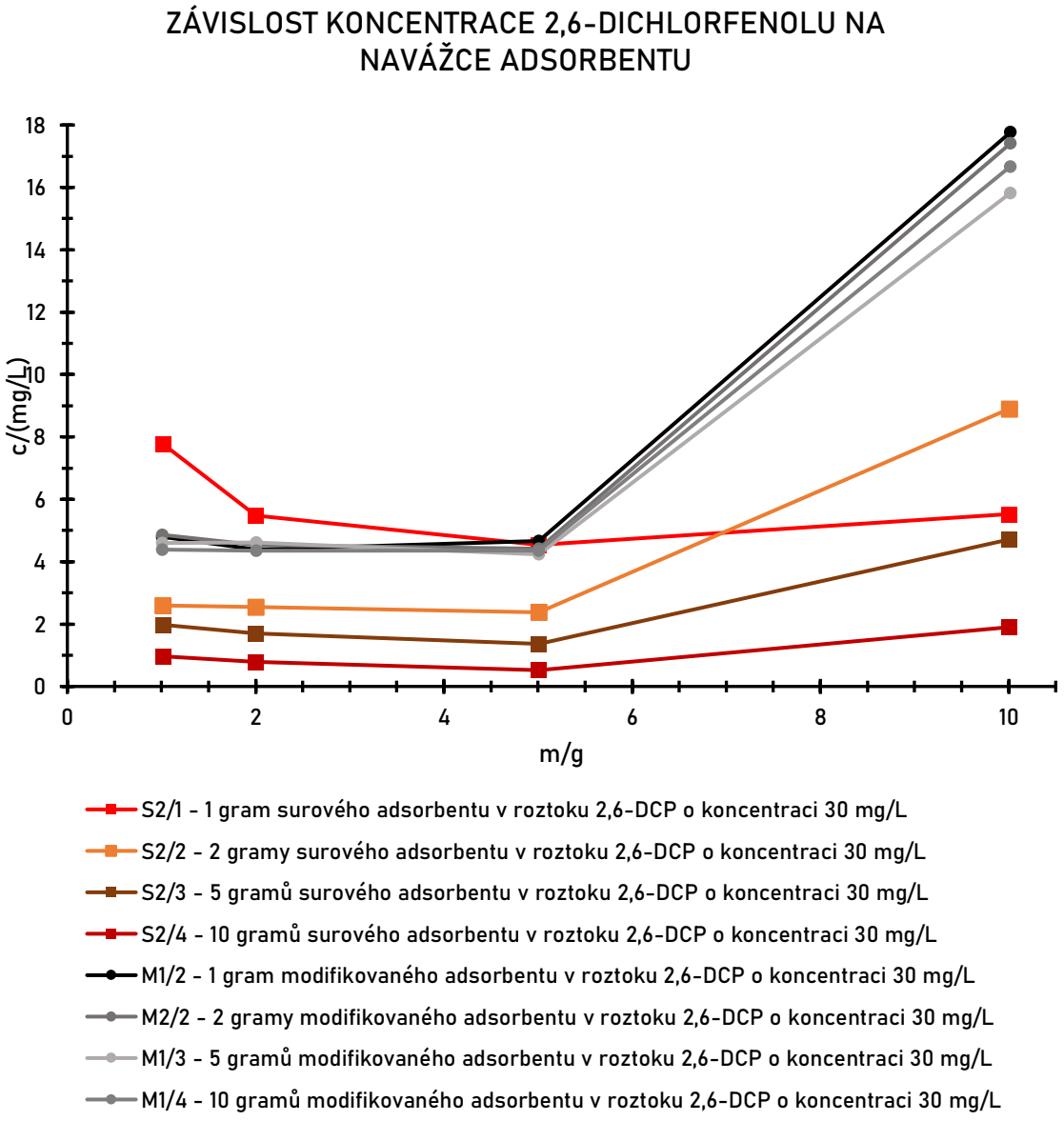
Důvod, kterým by mohly být výsledky ovlivněny, popisuje studie [64], která se zabývala vlivy jednotlivých faktorů na průběh adsorpce fenolických sloučenin, uvádí, že zvýšením dávky adsorbentu dochází ke zvýšení účinnosti adsorpce, ale množství, které se adsorbuje na jednotku hmotnosti klesá. Počet dostupných adsorpčních míst se zvyšuje zvýšením adsorpční dávky, a to má za následek větší snižování účinnosti.

Důvodem může být i interakce částic, jako je agregace, která může být výsledkem vysoké koncentrace adsorbentu. Agregace vede k poklesu v celkovém povrchu adsorbentu a snížení difuze. Interakce částic může také desorbovat část adsorbátu, který je pouze volně a reverzibilně na povrchu adsorbentu.

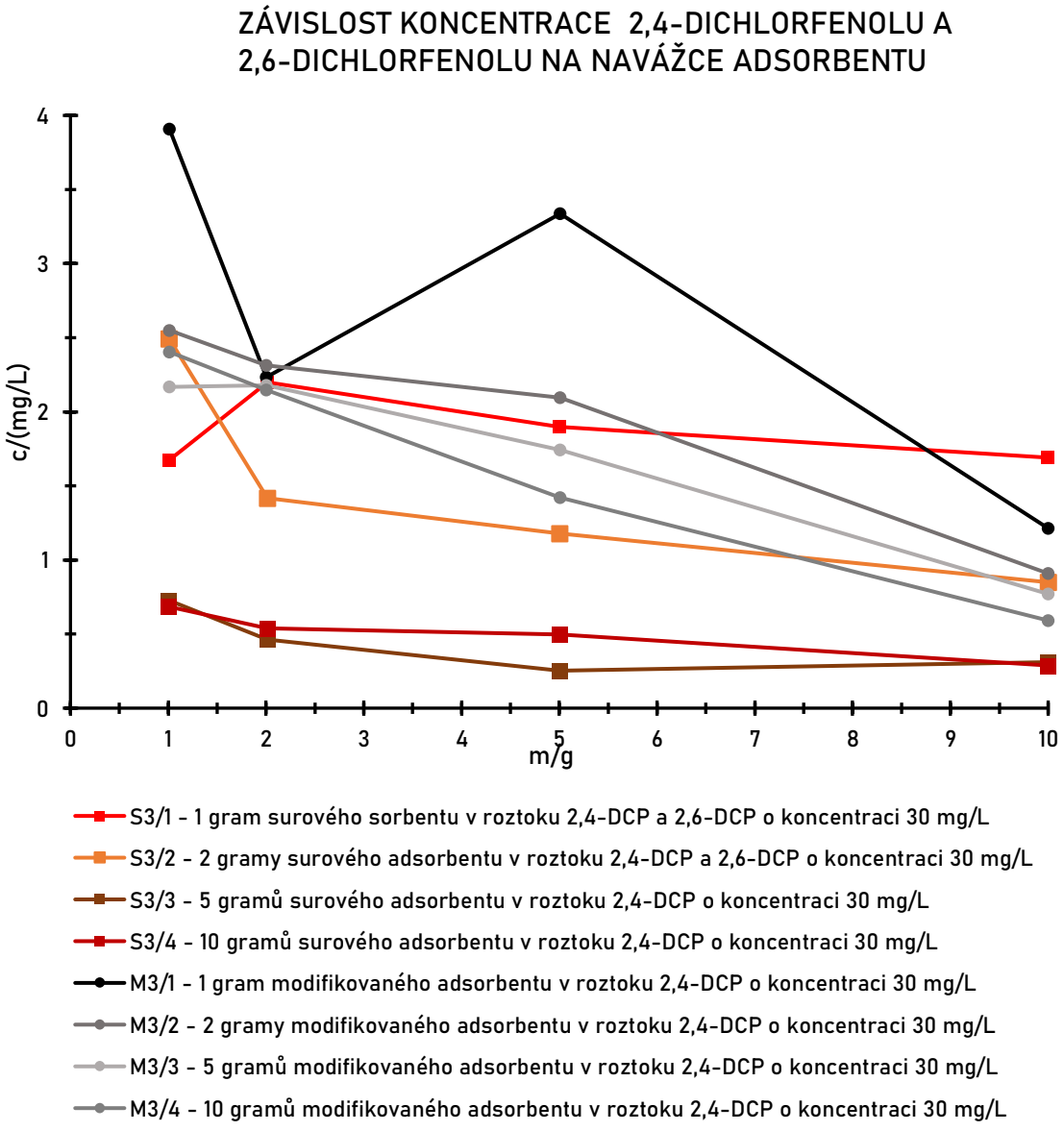
Studie vnitračásticové difuze ukazuje, že velikost částic použitých adsorbentů výrazně ovlivňuje rychlost adsorpce. Pokles ve velikosti částic by vedl ke zvětšení plochy povrchu a ke zvýšení možnosti adsorpce na vnějším povrchu adsorbentu. Kromě adsorpce na vnějším povrchu adsorbentu je také možnost vnitračásticové difuze z vnějšího povrchu do pórů minerálů [64].



Graf 11: Grafická závislost koncentrace 2,4-dichlorfenolu na navážce adsorbentu.



Graf 12: Grafická závislost koncentrace 2,6-dichlorfenolu na navážce adsorbentu.



Graf 13: Grafická závislost koncentrace 2,4-dichlorfenolu a 2,6-dichlorfenolu ve směsném roztoku na navážce adsorbentu.

5.6 Izotermy

Jsou popisovány sorpční izotermy v několika studiích [39–42], které uvádí, že sorpční izotermy předpovídají rovnovážné vztahy mezi sorbáty a sorbenty při konstantní teplotě a pH. Vsádkové reakce při konstantních teplotách lze studovat za účelem získání dat pro výpočet parametrů pro tyto izotermy. Nejčastěji používanou metodou k určení nejvhodnější sorpční izotermy je lineární regrese. Metoda lineární regrese s lineárně transformovanými rovnicemi izoterm se široce používá k potvrzení experimentálních dat a izoterm pomocí koeficientů determinace, R^2. Obecně platí, že pro případy zahrnující většinu izoterm dvou parametrů je velikost koeficientu lineární regrese nejčastěji používaným parametrem pro odhad přesnosti přizpůsobení modelu izotermy experimentálním rovnovážným datům. V takovém případě je izoterma, která poskytuje hodnotu R^2 nejbližší hodnotě 1, akceptována jako nejlépe vyhovující izoterma v konkrétním případě.

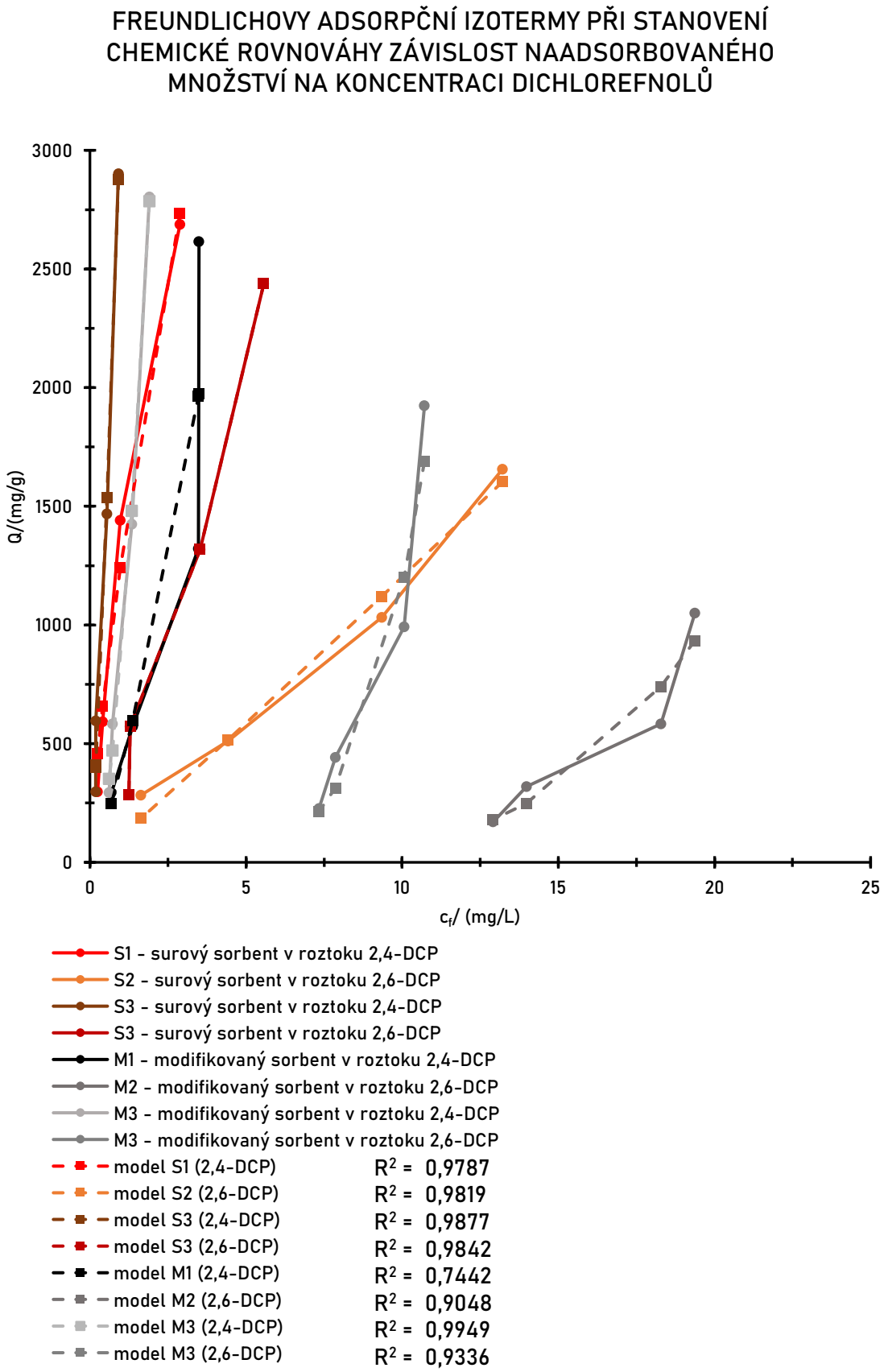
5.6.1 Hmotnostní závislost

Pro posouzení vlastností sorpčních materiálů byly provedeny experimenty, které byly blíže popsány v kapitole 4.6.1.

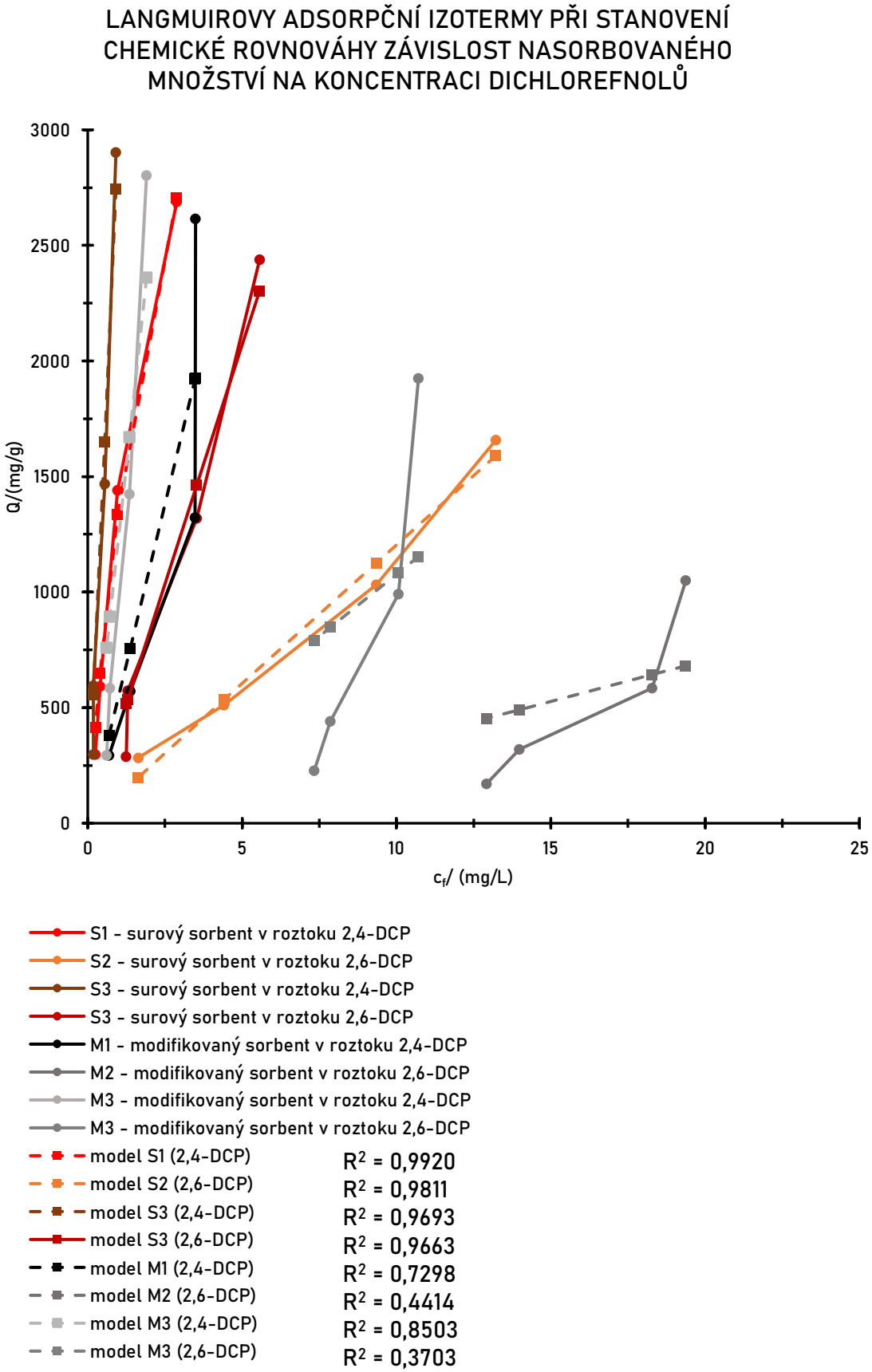
Na následujících grafech (Graf 14 a Graf 15) jsou znázorněny závislosti množství dichlorfenolů nasorbované na hmotnostní jednotku surového a modifikovaného sorbentu Q a rovnovážné koncentrace dichlorfenolů v roztoku c_f.

Pro popis adsorpčního mechanismu následujících grafů v této kapitole byla použita Freundlichova a Langmuirova izoterma. Pomocí korelačního koeficientu R^2 můžeme při hodnocení kinetiky adsorpce vyhodnotit mechanismus, které lépe vyhovuje popisu adsorpce zkoumaných dichlorfenolů. Byl sestrojen také model, který vycházel z vypočtených hodnot nasorbovaného množství dichlorfenolů na jednotku použitých adsorbentů, pro porovnání, jak se liší experimentálně naměřené hodnoty od vypočtených modelů.

V experimentu, který zkoumal chemickou rovnováhu při konstantní koncentraci dichlorfenolů (30 mg/L) a různou navážkou sorbentů (1, 2, 5 a 10 gramů) bylo zjištěno, že pro popis mechanismu těchto experimentů vyhovuje Freundlichův model pro surový i modifikovaný adsorbent.



Graf 14: Freundlichovy sorpční izotermy pro experimenty popsané v kapitole 4.6.1.



Graf 15: Langmuirovy sorpční izotermy pro experimenty popsané v kapitole 4.6.1.

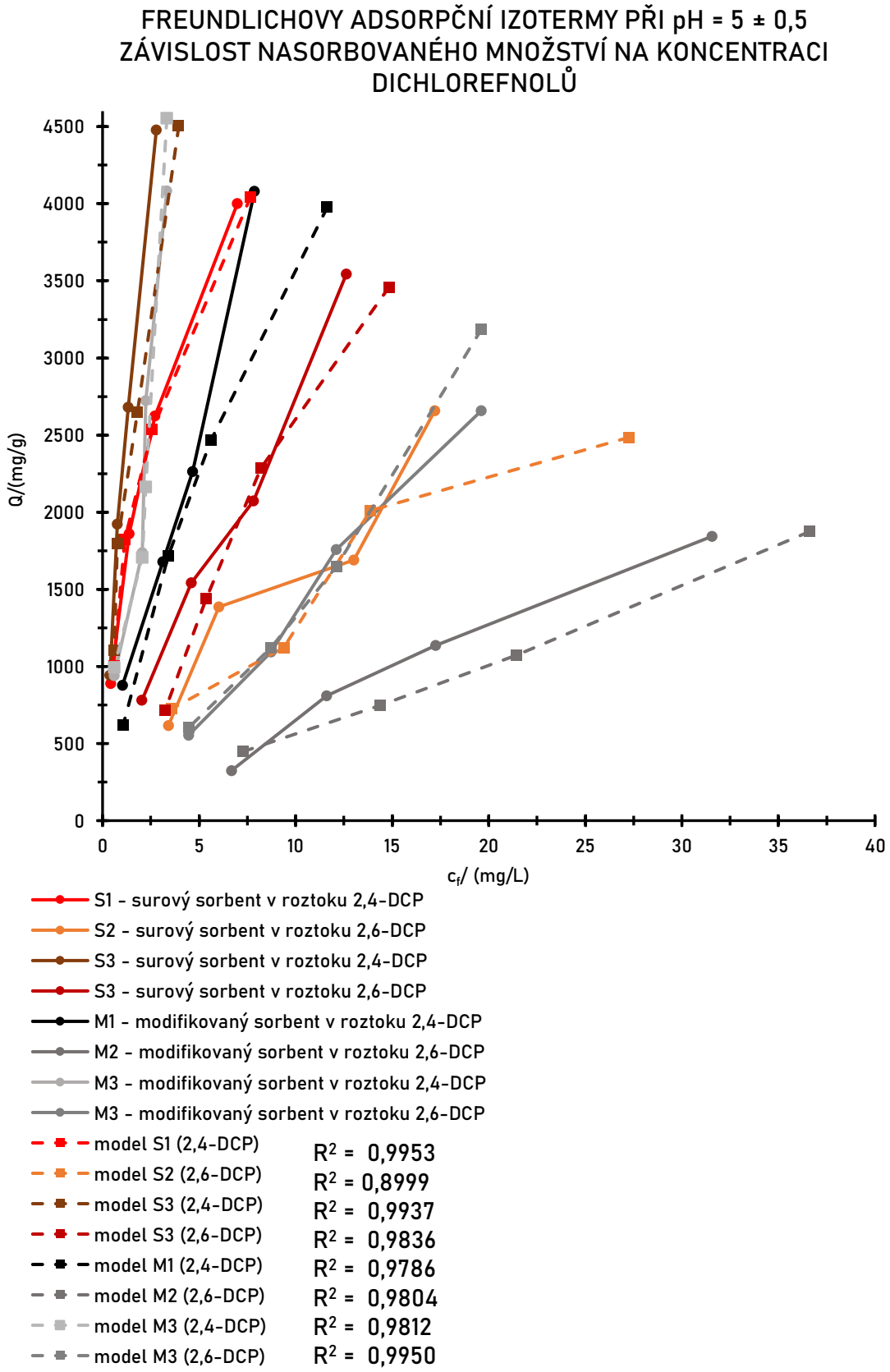
5.6.2 Koncentrační závislost

Pro posouzení sorpčních vlastností byly provedeny experimenty, které byly blíže popsány v kapitolách 4.6.2 a 4.6.3.

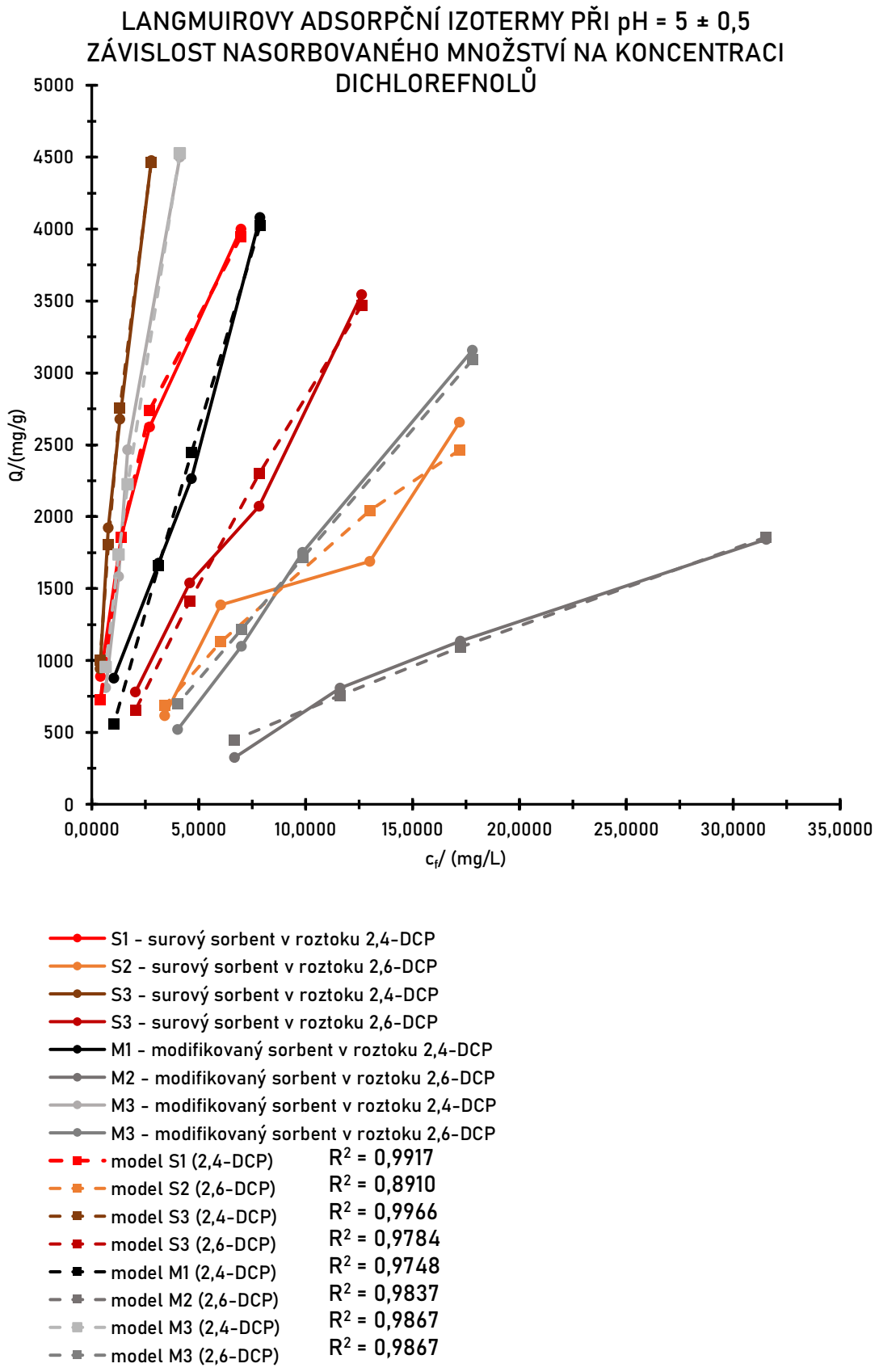
Na následujících grafech (Graf 16, Graf 17, Graf 18 a Graf 19) jsou znázorněny závislosti množství dichlorfenolů nasorbované na hmotnostní jednotku surového a modifikovaného sorbentu Q a rovnovážné koncentrace dichlorfenolů v roztoku c_f.

Pro popisy adsorpčních mechanismů pro experimenty, které probíhaly při různých počátečních hodnotách pH byly využity Freundlichovy a Langmuirovy izotermy. Pro porovnání experimentálně naměřených hodnot s vypočtenými hodnotami nasorbovaného množství dichlorfenolů na jednotku adsorbentů byly sestrojeny modely, ze kterých se stanovil korelační koeficient R^2.

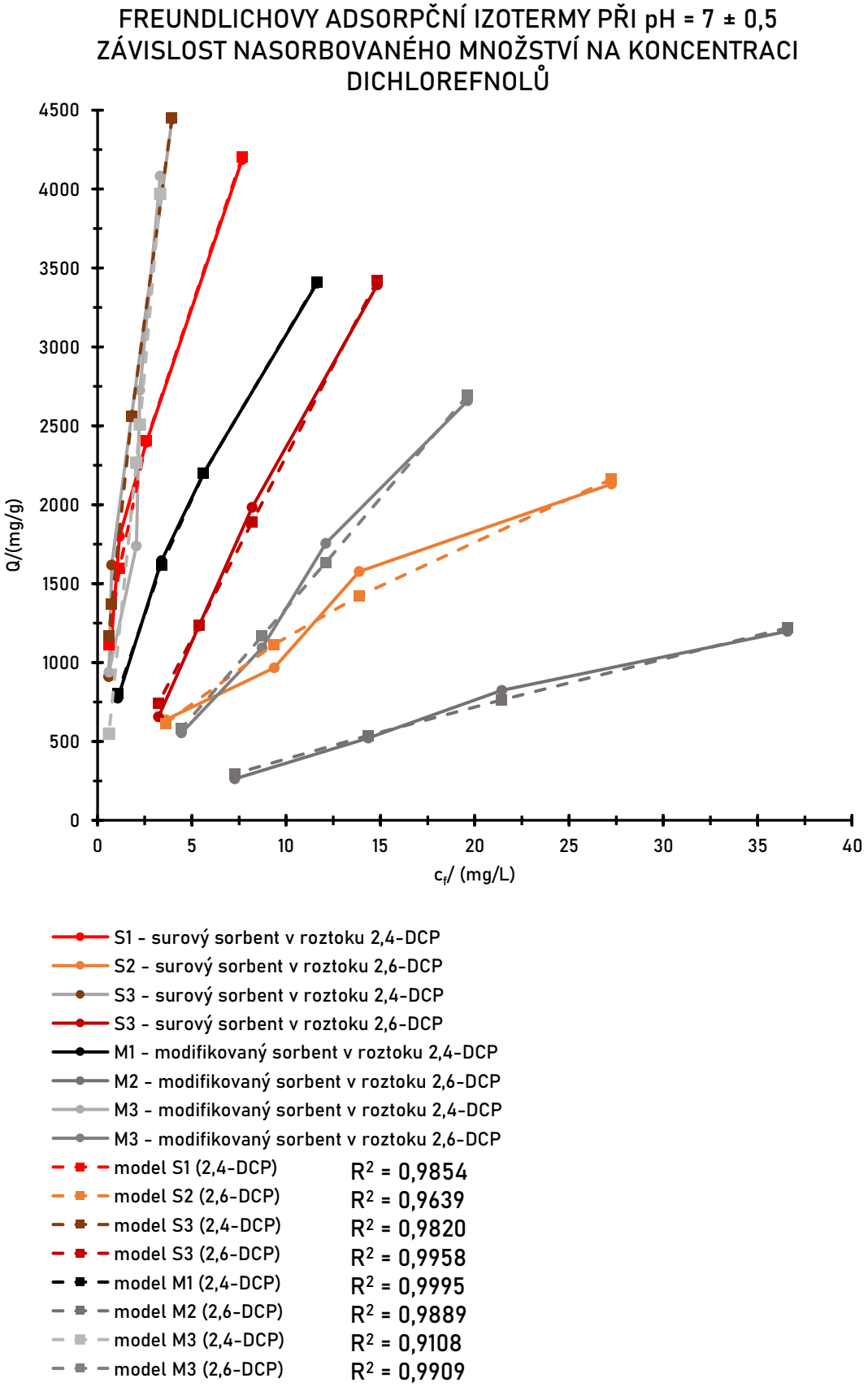
V experimentech, které probíhaly při počátečním pH 5±0,5 se ukázal Freundlichlův model ideální pro popis mechanismu této adsorpce pro surový i modifikovaný adsorbent. V experimentech, které probíhaly při neupraveném pH (tedy pH 7±0,5) se pro surový adsorbent jeví Freundlichův model, jako ten, který tento mechanismus popisuje lépe. Co se týče modifikovaného adsorbentu, tak tam byly korelační koeficienty velice podobné, ale i tak tento mechanismus adsorpce pro tento adsorbent lépe popisuje Freundlichův model.



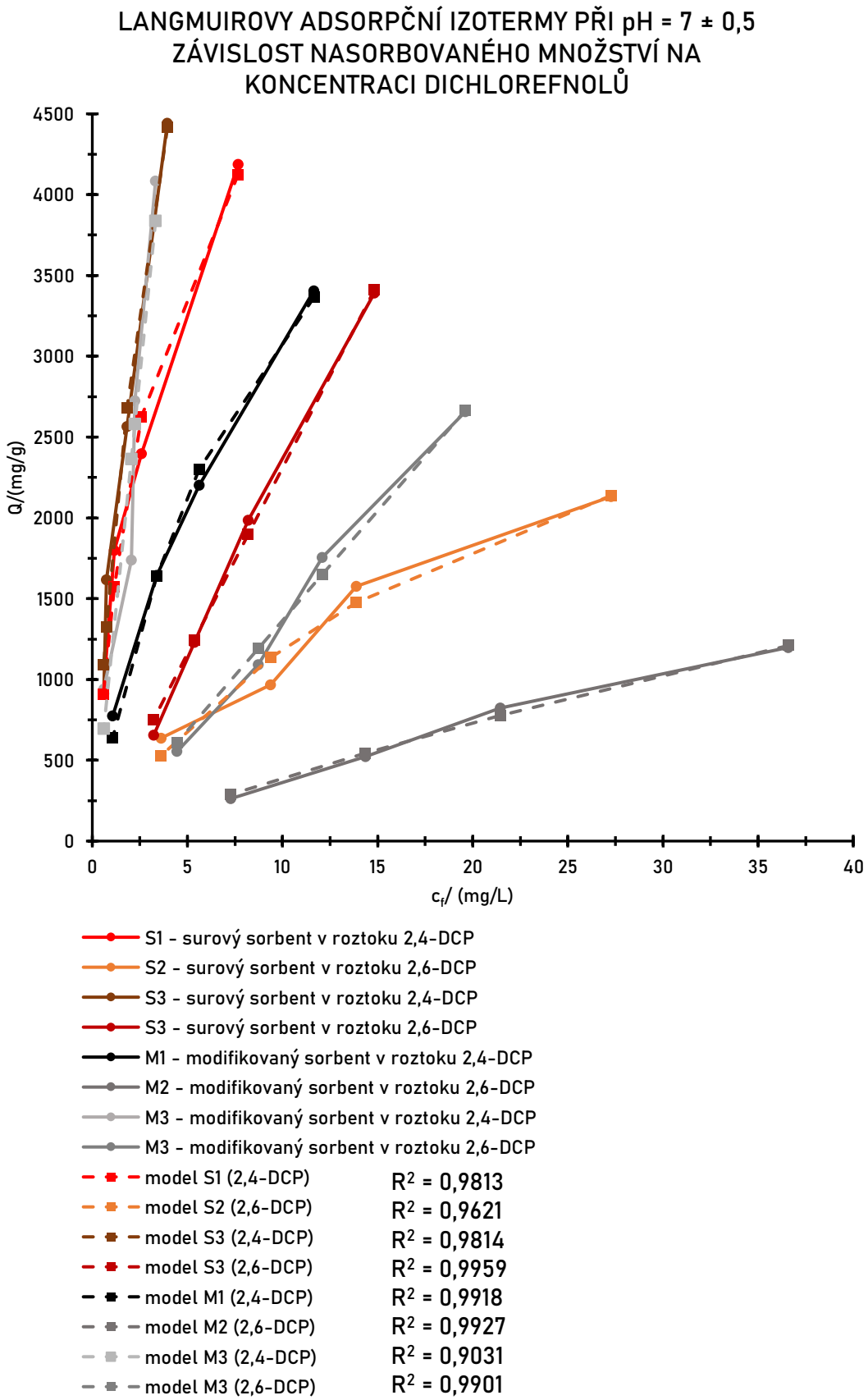
Graf 16: Freundlichovy sorpční izotermy pro experimenty popsané v kapitole 4.6.2.



Graf 17: Langmuirovy sorpční izotermy pro experimenty popsané v kapitole 4.6.2.



Graf 18: Freundlichovy sorpční izotermy pro experimenty popsané v kapitole 0.



Graf 19: Langmuirovy sorpční izotermy pro experimenty popsané v kapitole 0.

Výsledky těchto experimentů byly zpracované v programu Excel. Maximální sorpční kapacitu je možné vypočítat limitou pro rovnice Langmuirovy izotermy s experimentálně určenými parametry pro nekonečně se zvyšující rovnovážnou koncentrací dichlorfenolů v roztoku, které mají tvar:

$$\lim_{c_f \to \infty} = a \cdot \frac{b \cdot c_f}{(1+b) \cdot c_f} \qquad \text{(Rovnice 2)}$$

Nicméně po výpočtu a zjištění maximálních sorpčních kapacit pro jednotlivé systémy při experimentech bylo zjištěno, že výsledky dosahují desítek mg/g sorbentu, což nemůže být reálné. Důvodem těchto výsledků může být skutečnost, že bylo naměřeno málo dat. K měření byly použity pouze 4 koncentrace v malém koncentračním rozsahu. Optimální by bylo nejméně 10 koncentrací s větším koncentračním rozsahem.

Dle zjištěných korelačních koeficientů R^2 pro jednotlivá měření je patrné, že Freundlichův model lépe popisuje provedené experimenty než Langmuirův model. Freundlichův model je aplikovatelný na vícevrstvou adsorpci a používá se u heterogenních systémů.

6 Závěr

Cílem této diplomové práce bylo posouzení schopnosti adsorbentů sorbovat na sebe látky ze skupiny AOX, konkrétně 2,4-dichlorfenol a 2,6-dichlorfenol a porovnat jednotlivé vlivy na adsorpci těchto dichlorfenolů.

V prvním experimentu, kdy se sledovala chemická rovnováha systému. Byla koncentrace dichlorfenolů konstantní ve všech vzorcích. Počáteční koncentrace těchto dichlorfenolů byla 30 mg/L. Navážky jednotlivých sorbentů byly rozdílné, kdy nejvyšší navážka adsorbentu byla 10 gramů a nejnižší 1 gram. Vzorky obsahující 10 gramů adsorbentu měly nejvyšší pokles koncentrace dichlorfenolů zaznamenaných po 48 hodinách. Nejvyšší pokles koncentrace dichlorfenolů ve vzorcích byl zaznamenán ve vzorcích, které obsahovaly oba dichlorfenoly společně. U surového sorbentu koncentrace klesla o 29,5 mg/L a u modifikovaného o 29 mg/L. Skoro stejný pokles koncentrací byl zaznamenán u vzorků, které obsahovaly 2,4-dichlorfenol, kdy při použití surového sorbentu byl zaznamenán pokles koncentrace dichlorfenolu v roztoku o 28 mg/L. Podobný pokles koncentrace byl i při použití modifikovaného sorbentu, kdy se koncentrace v roztoku snížila o 26 mg/L. Nejhůře na tom byl 2,6-dichlorfenol, který se nejméně sorboval na oba sorbenty. Při použití surového sorbentu byl pokles koncentrace o 24 mg/L a při použití modifikovaného sorbentu byl pokles koncentrace dichlorfenolu pouze o 12 mg/L z původních 30 mg/L.

Zbývající experimenty byly založené na sledování poklesu koncentrace dichlorfenolů při různém počátečním pH. Výsledky byly velice podobné a trend v poklesu koncentrace stejný. Lepší výsledky vykazovaly vzorky, které měly upravené počáteční pH na hodnotu 5±0,5. Úplně nejlepší výsledek neboli největší pokles koncentrace byl zaznamenán v systému, kde byly oba dichlorfenoly společně. Při použití surového adsorbentu byl pokles o 47 mg/L z počátečních 50 mg/L a u modifikovaného byl pokles koncentrace dichlorfenolů v roztoku o 45,5 mg/L. Stejný výsledek byl zaznamenán ve vzorcích obsahující pouze 2,4-dichlorfenol, kdy při použití surového sorbentu byl pokles koncentrace o 47 mg/L z počátečních 50 mg/L. U modifikovaného byl pokles koncentrace dichlorfenolu v roztoku o 44 mg/L. Nejhorší výsledky a nejmenší pokles byl zaznamenán ve vzorcích, které obsahovaly samotný 2,6-dichlorfenol. Pokles při použití surového sorbentu byl o 33 mg/L a u modifikovaného pouze o 18 mg/L. Stejný trend byl

i v experimentu, při kterém nebylo změněno počáteční pH. Nejhorší průběh byl zaznamenán u 2,6-dichlorfenolu, kdy byl pokles koncentrace při použití surového sorbentu o 22 mg/L a při použití modifikovaného sorbentu byl pokles pouze o 15 mg/L. Lepší výsledky byly zaznamenány u 2,4-dichlorfenolu, kdy jeho koncentrace v roztoku klesla při sorpci na surový sorbent o 42 mg/L a při sorpci na modifikovaný pouze o 28 mg/L. Nejlepší výsledky byly zaznamenány ve vzorcích, které obsahovaly oba dichlorfenoly dohromady. Pokles koncentrace při použití surového sorbentu byl o 46 mg/L a při použití modifikovaného sorbentu byl pokles koncentrace dichlorfenolů v roztoku o 44,5 mg/L z původních 50 mg/L.

Na základě těchto výsledků byly sestrojeny Langmuirovy a Freundlichovy izotermy pro popis těchto adsorpčních mechanismů. Při porovnání korelačních koeficientů bylo zjištěno, že Freundlichův model lépe popisuje mechanismus adsorpce těchto dichlorfenolů ve všech případech.

Obecně lze říci, že 2,4-dichlorfenol se sorboval výrazně lépe než 2,6-dichlorfenol, ale nejlepších výsledků dosahovaly vzorky, které obsahovaly oba dichlorfenoly dohromady. S ohledem na výsledky lze tvrdit, že ideálním systémem je systém obsahující směs dichlorfenolů, která je sorbována na surovém sorbentu při pH 5±0,5.

Na základě těchto výsledků je dále potřeba určit maximální sorpční kapacity surového a modifikovaného sorbentu a optimalizovat proces adsorpce.

7 Seznam liteatury

[1] MÜLLER, G. Sense or no-sense of the sum parameter for water soluble „‚adsorbable organic halogens´" (AOX) and „ ‚absorbed organic halogens´" (AOX-S18) for the assessment of organohalogens in sludges and sediments. *Chemosphere* [online]. 2003, **52**, 371–379. Dostupné z: doi:10.1016/S0045-6535(03)00215-7

[2] XU, Ranyun, Yawei XIE, Jinping TIAN a Lyujun CHEN. *Adsorbable organic halogens in contaminated water environment: A review of sources and removal technologies* [online]. B.m.: Elsevier Ltd. 10. únor 2021. ISSN 09596526. Dostupné z: doi:10.1016/j.jclepro.2020.124645

[3] BENABDALLAH EL-HADJ, T., J. DOSTA, R. TORRES a J. MATA-ÁLVAREZ. PCB and AOX removal in mesophilic and thermophilic sewage sludge digestion. *Biochemical Engineering Journal* [online]. 2007, **36**(3), 281–287. ISSN 1369-703X. Dostupné z: doi:10.1016/J.BEJ.2007.03.001

[4] IRZ. *Látka: Halogenované organické sloučeniny (jako AOX)* [online]. Dostupné z: https://www.irz.cz/node/44

[5] MCKINNON, L M. *AOX as a regulatory parameter: A Scientific Review of AOX Toxicity and Environmental Fate* [online]. 1994. ISBN 0-7726-2024-5. Dostupné z: http://a100.gov.bc.ca/pub/eirs/finishDownloadDocument.do?subdocumentId=4882

[6] SAVANT, D. V., R. ABDUL-RAHMAN a D. R. RANADE. *Anaerobic degradation of adsorbable organic halides (AOX) from pulp and paper industry wastewater* [online]. B.m.: Elsevier. 1. červen 2006. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2004.12.013

[7] NOMA, Yukio, Sayuri YAMANE a Akiko KIDA. Adsorbable organic halides (AOX), AOX formation potential, and PCDDs/DFs in landfill leachate and their removal in water treatment processes. *Journal of Material Cycles and Waste Management 2001 3:2* [online]. 2001, **3**(2), 126–134 [vid. 2022-05-07]. Dostupné z: doi:10.1007/S10163-001-0050-2

[8] PETRLÍK, Jindřich. *Perzistentní organické látky* [online]. Dostupné z: https://arnika.org/pops

[9] ORR, Patricia L. Toxicity and bioaccumulation of AOX and EOX [online]. 2015 [vid. 2022-05-07]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/279958618

[10] KACZMARCZYK, Anna a Elzbieta NIEMIRYCZ. Adsorbable organic halogens (AOX) in Polish Rivers - Levels and changes. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* [online]. 2005, **33**(4), 324–336. ISSN 03234320. Dostupné z: doi:10.1002/AHEH.200300580

[11] GARBA, Zaharaddeen N., Weiming ZHOU, Ibrahim LAWAN, Wei XIAO, Mingxi ZHANG, Liwei WANG, Lihui CHEN a Zhanhui YUAN. *An overview of chlorophenols as contaminants and their removal from wastewater by adsorption: A review* [online]. B.m.: Academic Press. 1. červenec 2019. ISSN 10958630. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvman.2019.04.004

[12] CZAPLICKA, Marianna. Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment. *Science of The Total Environment* [online]. 2004, **322**(1–3), 21–39. ISSN 0048-9697. Dostupné z: doi:10.1016/J.SCITOTENV.2003.09.015

[13] VLKOVÁ, Leona a Vladimír CÍRKVA. Chlorované fenoly a způsoby jejich degradace. *Chemické listy*. 2005, **99**, 125–130.

[14] KRISHNAIAH, Duduku, Arswitaa BASKARAN, S. M. ANISUZZAMAN a D. M. REDDY PRASAD. Removal of 2,6-dichlorophenol by adsorption with activated polypropylene nanofiber. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences* [online]. 2021. ISSN 1018-3639. Dostupné z: doi:10.1016/J.JKSUES.2021.10.007

[15] YUAN, Yiqian, Xun an NING, Yaping ZHANG, Xiaojun LAI, Danping LI, Zili HE a Xiaohui CHEN. Chlorobenzene levels, component distribution, and ambient severity in wastewater from five textile dyeing wastewater treatment plants. *Ecotoxicology and Environmental Safety* [online]. 2020, **193**, 110257. ISSN 10902414. Dostupné z: doi:10.1016/j.ecoenv.2020.110257

[16] ZHANG, Kaikai, Peng SUN, Marie Christine A.S. FAYE a Yanrong ZHANG. Characterization of biochar derived from rice husks and its potential in chlorobenzene degradation. *Carbon* [online]. 2018, **130**, 730–740. ISSN 0008-6223. Dostupné z: doi:10.1016/J.CARBON.2018.01.036

[17] RODRIGUEZ, Clemencia, Angus COOK, Brian DEVINE, Paul VAN BUYNDER, Richard LUGG, Kathryn LINGE a Philip WEINSTEIN. *Dioxins, Furans and PCBs in Recycled Water for Indirect Potable Reuse* [online]. 2008. Dostupné z: www.ijerph.org

[18] VÍDEN, Ivan. Ovzduší jako základní složka životního prostředí. In: *Chemie ovzduší*. B.m.: Vydavatelství VŠCHT Praha, 2005, s. 9. ISBN 80-7080-571-4.

[19] ANEZAKI, Katsunori a Shinichiro NAGAHORA. Characterization of polychlorinated biphenyls, pentachlorobenzene, hexachlorobenzene, polychlorinated dibenzo-p-dioxins, and dibenzofurans in surface sediments of Muroran Port, Japan. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2014, **21**(15), 9169–9181. ISSN 16147499. Dostupné z: doi:10.1007/s11356-014-2824-9

[20] MARINKOVIĆ[1], Natalija, Daria PAŠALIĆ[1], Goran FERENČAK, Branka GRŠKOVIĆ a Ana Stavljenić RUKAVINA[1]. DIOXINS AND HUMAN TOXICITY [online]. nedatováno. Dostupné z: doi:10.2478/10004-1254-61-2010-2024

[21] SAVANT, D. V., R. ABDUL-RAHMAN a D. R. RANADE. Anaerobic degradation of adsorbable organic halides (AOX) from pulp and paper industry wastewater. *Bioresource Technology* [online]. 2006, **97**(9), 1092–1104. ISSN 0960-8524. Dostupné z: doi:10.1016/J.BIORTECH.2004.12.013

[22] -MAKUŁA, Maria Włodarczyk a Ewa WIŚNIOWSKA. CIVIL AND ENVIRONMENTAL ENGIN EERING REPORTS HALOGENATED ORGANIC COMPOUNDS IN WATER AND IN WASTEWATER [online]. nedatováno. ISSN 2450-8594. Dostupné z: doi:10.2478/ceer-2019-0057

[23] CRINI, Grégorio a Eric LICHTFOUSE. Wastewater Treatment: An Overview [online]. 2018, 1–21. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-92111-2_1

[24] XIE, Yawei, Lujun CHEN a Rui LIU. Oxidation of AOX and organic compounds in pharmaceutical wastewater in RSM-optimized-Fenton system [online]. 2016. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2016.04.057

[25] TSYBA, Anna a Yury SKOLUBOVICH. Technology of surface wastewater purification, including high-rise construction areas. *E3S Web of Conferences* [online]. 2018, **33**. Dostupné z: doi:10.1051/E3SCONF/20183302052

[26] PECHÁČEK, Ing Jiří. Čištění odpadních vod. nedatováno.

[27] *Biological Wastewater Treatment* [online]. [vid. 2022-05-07]. Dostupné z: https://scholar.googleusercontent.com/scholar?q=cache:2RD2q8mGiA4J:scholar.google.com/+biological+wastewater+treatment+&hl=cs&as_sdt=0,5&as_vis=1

[28] BRYANT, C. W., J. J. AVENELL, W. A. BARKLEY a R. N. THUT. The removal of chlorinated organics from conventional pulp and paper wastewater treatment systems. In: *Water Science and Technology* [online]. 1992, s. 417–425. ISSN 02731223. Dostupné z: doi:10.2166/wst.1992.0421

[29] RIBEIRO, J. P., C. C. MARQUES, I. PORTUGAL a M. I. NUNES. AOX removal from pulp and paper wastewater by Fenton and photo-Fenton processes: A real case-study. In: *Energy Reports* [online]. B.m.: Elsevier Ltd, 2020, s. 770–775. ISSN 23524847. Dostupné z: doi:10.1016/j.egyr.2019.09.068

[30] BHATT, Praveena, M Suresh KUMAR, Sandeep MUDLIAR a Tapan CHAKRABARTI. Biodegradation of Chlorinated Compounds—A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology - CRIT REV ENVIRON SCI TECHNOL* [online]. 2007, **37**, 165–198. Dostupné z: doi:10.1080/10643380600776130

[31] WILSON, D.G a M.F. HOLLORAN. Decrease of AOX with various external effluent treatments. *Pulp and paper Canada* [online]. 1992, **93:12**, 136–142. Dostupné z: https://p2infohouse.org/ref/29/28943.pdf

[32] LUYTEN, J., K. SNIEGOWSKI, K. VAN EYCK, D. MAERTENS, S. TIMMERMANS, Sven LIERS a L. BRAEKEN. AOX removal from industrial

wastewaters using advanced oxidation processes: assessment of a combined chemical–biological oxidation. *Water Science and Technology* [online]. 2013, **68**(9), 2048–2054. ISSN 0273-1223. Dostupné z: doi:10.2166/WST.2013.459

[33] BABUPONNUSAMI, Arjunan a Karuppan MUTHUKUMAR. *A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment* [online]. 2014. ISSN 22133437. Dostupné z: doi:10.1016/j.jece.2013.10.011

[34] QIN, Chengrong, Baojie LIU, Lingzhi HUANG, Chen LIANG, Cong GAO a Shuangquan YAO. Adsorptive removal of adsorbable organic halogens by activated carbon [online]. nedatováno. Dostupné z: doi:10.1098/rsos.181507

[35] BARTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠIŠKOVÁ. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav* [online]. 2005. ISBN 80-7080-579-X. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-80-7080-579-X/pages-img/001.html

[36] BULÁNEK, Roman. *Povrchové jevy na pevných látkách* [online]. 1. 2014. ISBN 978-80-7395-908-1. Dostupné z: https://dk.upce.cz/bitstream/handle/10195/64787/BulanekR_PovrchoveJevy_2015.pdf?sequence=1&isAllowed=y

[37] PONEC, V., Z. KNOR a S. ČERNÝ. *Adsorpce na tuhých látkách*. 1. vydání. 1968.

[38] NOVÁK, Josef. Fyzikální chemie bakalářský a magisterský kurz VŠCHT PRAHA [online]. 2016. Dostupné z: www.vscht.cz/fch

[39] GUO, Xuan a Jianlong WANG. Comparison of linearization methods for modeling the Langmuir adsorption isotherm. *Journal of Molecular Liquids* [online]. 2019, **296**, 111850. ISSN 0167-7322. Dostupné z: doi:10.1016/J.MOLLIQ.2019.111850

[40] FOO, K Y a B H HAMEED. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2010, **156**, 2–10. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2009.09.013

[41] PARIMAL, Siddharth, Murari PRASAD a Ujjwal BHASKAR. Prediction of equillibrium sorption isotherm: Comparison of linear and nonlinear methods.

Industrial and Engineering Chemistry Research [online]. 2010, **49**(6), 2882–2888 [vid. 2022-05-07]. ISSN 08885885. Dostupné z: doi:10.1021/IE9013343/ASSET/IMAGES/LARGE/IE-2009-013343_0008.JPEG

[42] KHAYYUN, Thair Sharif a Ayad Hameed MSEER. Comparison of the experimental results with the Langmuir and Freundlich models for copper removal on limestone adsorbent. *Applied Water Science 2019 9:8* [online]. 2019, **9**(8), 1–8 [vid. 2022-05-07]. ISSN 2190-5495. Dostupné z: doi:10.1007/S13201-019-1061-2

[43] AYAWEI, Nimibofa, Newton EBELEGI a Donbebe WANKASI. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms [online]. 2017 [vid. 2022-04-17]. Dostupné z: doi:10.1155/2017/3039817

[44] KLOUDA, Pavel. *Fyzikální chemie*. 2. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2002. ISBN 80-86369-06-4.

[45] *Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewater - Gordon McKay - Knihy Google* [online]. Dostupné z: https://books.google.cz/books?hl=cs&lr=&id=ep5bLsOs4IwC&oi=fnd&pg=PA1&dq=Use+of+Adsorbents+for+the+Removal+of+Pollutants+from+Wastewater+mckay+pdf&ots=ToM7ejTwRf&sig=F4qON-4H0OpdQFDgg8JnASabQOg&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false

[46] ROQUE-MALHERBE, Rolando a Carlos DE LAS POZAS DEL RIO. Synthesis, Characterization, and Adsorption Properties of Nanoporous Materials. *Applied Surface Science* [online]. 2019. Dostupné z: doi:10.5772/INTECHOPEN.83355

[47] ALI, Imran. New generation adsorbents for water treatment. *Chemical Reviews* [online]. 2012, **112**(10), 5073–5091 [vid. 2022-05-07]. ISSN 00092665. Dostupné z: doi:10.1021/CR300133D

[48] LIN, Su Hsia a Ruey Shin JUANG. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review. *Journal of Environmental Management* [online]. 2009, **90**(3), 1336–1349. Dostupné z: doi:10.1016/J.JENVMAN.2008.09.003

[49] MOHAMAD, Abu. Removal of Adsorbable Organic Halides (AOX) from Recycled Pulp and Paper (P&P) Mill Effluent Using Granular Activated Carbon–Sequencing Batch Biofilm Reactor (GAC-SBBR). *Modern Applied Science* [online]. 2008. Dostupné z: http://www.ccsenet.org/journal/index.php/mas/article/view/2201

[50] SABZEHMEIDANI, Mohammad Mehdi, Sahar MAHNAEE, Mehrorang GHAEDI, Hadi HEIDARI a Vellaisamy A.L. ROY. Carbon based materials: a review of adsorbents for inorganic and organic compounds. *Materials Advances* [online]. 2021, **2**(2), 598–627 [vid. 2022-04-02]. ISSN 26335409. Dostupné z: doi:10.1039/D0MA00087F

[51] QIN, Lei, Wei Feng LIU, Xu Guang LIU, Yong Zhen YANG a Li An ZHANG. A review of nano-carbon based molecularly imprinted polymer adsorbents and their adsorption mechanism. *New Carbon Materials* [online]. 2020, **35**(5), 459–485. ISSN 1872-5805. Dostupné z: doi:10.1016/S1872-5805(20)60503-0

[52] SOTO, María Luisa, Andrés MOURE, Herminia DOMÍNGUEZ a Juan Carlos PARAJÓ. Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review. *Journal of Food Engineering* [online]. 2011, **105**(1), 1–27. Dostupné z: doi:10.1016/J.JFOODENG.2011.02.010

[53] SHIRZAD-SIBONI, Mehdi, Seyed-Javad JAFARI, Mehrdad FARROKHI a Jae Kyu YANG. Removal of Phenol from Aqueous Solutions by Activated Red Mud: Equilibrium and Kinetics Studies. *Environmental Engineering Research* [online]. 2013, **18**(4), 247–252. ISSN 1226-1025. Dostupné z: doi:10.4491/EER.2013.18.4.247

[54] ALI, Imran, Mohd ASIM a Tabrez A KHAN. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater [online]. 2012. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvman.2012.08.028

[55] AUTA, M. a B. H. HAMEED. Modified mesoporous clay adsorbent for adsorption isotherm and kinetics of methylene blue. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2012, **198**–**199**, 219–227. ISSN 1385-8947. Dostupné z: doi:10.1016/J.CEJ.2012.05.075

[56] GUPTA, Susmita Sen a Krishna G. BHATTACHARYYA. Adsorption of Ni(II) on clays. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2006, **295**(1), 21–32. ISSN 0021-9797. Dostupné z: doi:10.1016/J.JCIS.2005.07.073

[57] OCHEDI, Friday O., Yangxian LIU a Arshad HUSSAIN. A review on coal fly ash-based adsorbents for mercury and arsenic removal. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2020, **267**, 122143. ISSN 0959-6526. Dostupné z: doi:10.1016/J.JCLEPRO.2020.122143

[58] MEL'GUNOV, Maxim S. a Artem B. AYUPOV. Direct method for evaluation of BET adsorbed monolayer capacity. *Microporous and Mesoporous Materials* [online]. 2017, **243**, 147–153. ISSN 1387-1811. Dostupné z: doi:10.1016/J.MICROMESO.2017.02.019

[59] ROUQUEROL, J., P. LLEWELLYN a F. ROUQUEROL. Is the BET equation applicable to microporous adsorbents? *Studies in Surface Science and Catalysis* [online]. 2007, **160**, 49–56. ISSN 01672991. Dostupné z: doi:10.1016/S0167-2991(07)80008-5

[60] LI, Yuzhen a Ning ZHANG. Adsorption of phenol and 2,4-dichlorophenol from wastewater: kinetic and equilibrium studies [online]. 2019 [vid. 2022-04-27]. Dostupné z: doi:10.5004/dwt.2019.24724

[61] WANG, Jian Ping, Yong Zhen CHEN, Hui Min FENG, Shu Juan ZHANG a Han Qing YU. Removal of 2,4-dichlorophenol from aqueous solution by static-air-activated carbon fibers. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2007, **313**(1), 80–85. ISSN 0021-9797. Dostupné z: doi:10.1016/J.JCIS.2007.04.012

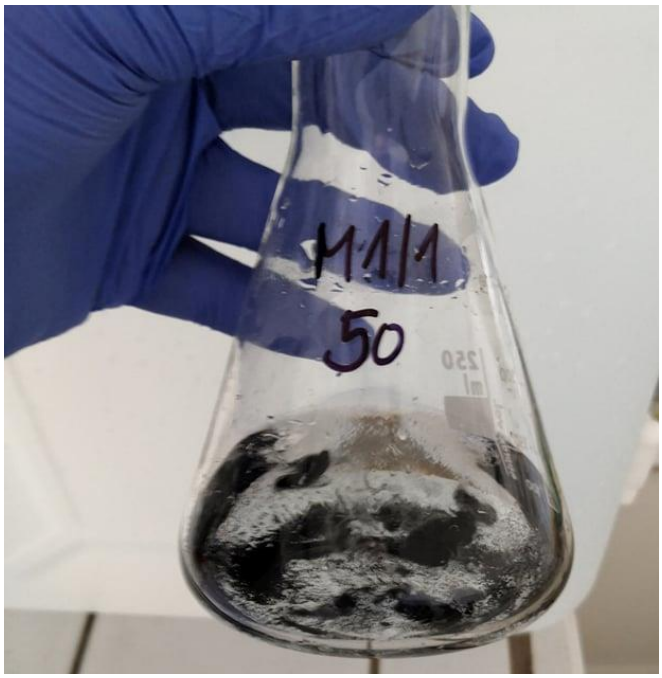
[62] BADU LATIP, Nur Marhaini, Kasturi GOPAL, Mamman SUWAIBATU, Nor Munira HASHIM, Nurul Yani RAHIM, Muggundha RAOOV, Noorfatimah YAHAYA a Nur Nadhirah MOHAMAD ZAIN. Removal of 2,4-dichlorophenol from wastewater by an efficient adsorbent of magnetic activated carbon. *https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1719156* [online]. 2020, **56**(2), 252–265 [vid. 2022-04-27]. ISSN 15205754. Dostupné z: doi:10.1080/01496395.2020.1719156

[63] ZHOU, Li, Qunyan YU, Ying CUI, Fei XIE, Wenjiang LI, Yongwei LI a

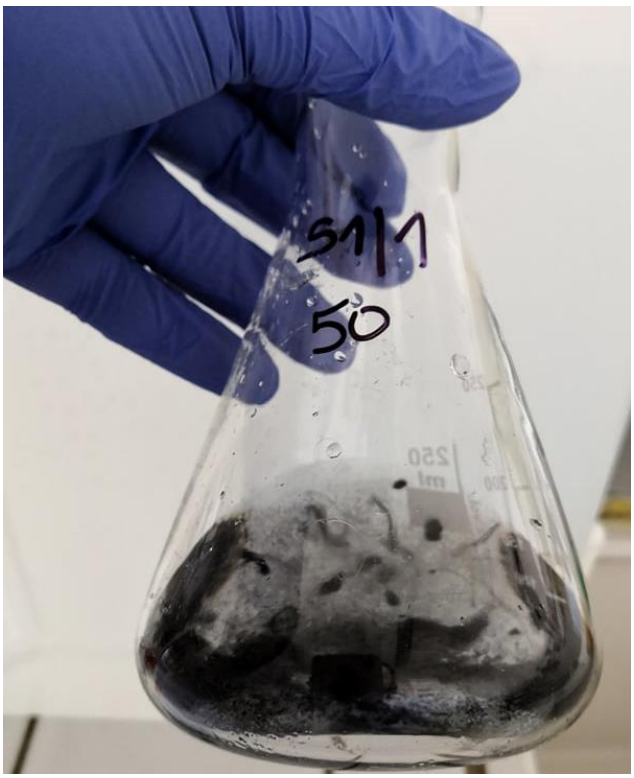
Minfang CHEN. Adsorption properties of activated carbon from reed with a high adsorption capacity. *Ecological Engineering* [online]. 2017, **102**, 443–450. ISSN 0925-8574. Dostupné z: doi:10.1016/J.ECOLENG.2017.02.036

[64] AHMARUZZAMAN, Md. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. 2008, **143**(1–2), 48–67. ISSN 0001-8686. Dostupné z: doi:10.1016/J.CIS.2008.07.002

8 Přílohy



Obrázek 6:1 gram modifikovného sorbentu v roztoku 2,4-dichlorfenolu o koncentraci 50 mg/L.



Obrázek 7:1 gram surového sorbentu v roztoku 2,4-dichlorfenolu o koncentraci 50 mg/L.