ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ

KATEDRA JADERNÉ CHEMIE



DIPLOMOVÁ PRÁCE

Materiály na bázi uhlíku perspektivní pro adsorpci technecistanu

Autor:	
--------	--

Bc. Jan Kujan

Vedoucí práce:

RNDr. Martin Daňo

Školitel specialista: doc. Ing. Karel Štamberg, CSc.

Konzultant: prof. Ing. Jan John, CSc.

Praha, 2020

České vysoké učení technické v Praze Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Katedra jaderné chemie

Akademický rok 2018/2019

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Studijní program: Aplikace přírodních věd

Obor: Jaderná chemie

Název práce: **Materiály na bázi uhlíku perspektivní pro adsorpci** (česky) **technecistanu**

Název práce: Carbon-based materials prospect for pertechnetate adsorption

(anglicky)

Pokyny pro vypracování:

- 1. Vypracování rešerše o současném stavu problematiky s důrazem na využití biouhlí a aktivovaného uhlíku pro environmentální a separační účely.
- 2. Zhodnocení dosavadních experimentů (postupů, případné vylepšení daných postupů a/nebo jejich optimalizace).
- 3. Změření průrazů TcO₄⁻ (resp. ReO₄⁻) na biouhlí a aktivovaném uhlíku. Vyhodnocení praktických kapacit daných materiálů.
- 4. Zpracování a vyhodnocení výsledků měření EPR.
- 5. Posouzení praktické/praktických aplikací vzhledem k naměřeným výsledkům.

Doporučená literatura:

- 1. GALAMBOŠ M, DAŇO M, VIGLAŠOVÁ E, KRIVOSUDSKÝ L, ROSSKOPFOVÁ O, NOVÁK I, BEREK I a RAJEC P. Effect of competing anions on pertechnetate adsorption by activated carbon. J Radioanal Nucl Chem 2015, 304(3), 1219-1224. DOI 10.1007/s10967-015-3953-4.
- 2. VIGLAŠOVÁ E, DAŇO M, GALAMBOŠ M, ROSSKOPFOVÁ O, RAJEC P a NOVÁK I. Column studies for the separation of ^{99m}Tc using activated carbon. J Radioanal Nucl Chem 2016, 307(1), 591-597. DOI 10.1007/s10967-015-4142-1.
- DAŇO M, VIGLAŠOVÁ E, GALAMBOŠ M, RAJEC P a NOVÁK I. Sorption behaviour of pertechnetate on oxidized and reduced surface of activated carbon. J Radioanal Nucl Chem 2017, 314(3), 2219-2227. DOI 10.1007/s10967-017-5532-3.

- 4. JANG J, USEKA M, TATENUMA K, TSUGUCHI A, SEKIMOTO S a OHTSUKI T. Photonuclear production of Mo-99/Tc-99m using molybdenum trioxide and activated carbon. 2017 Mo-99 Topical Meeting, September 10–13, 2017, Montreal, QC Canada. Dostupné z: https://mo99.ne.anl.gov/2017/pdfs/presentations/S9-P3%20Jang%20Presentation.pdf.
- 5. MARSH H a RODRÍGUEZ-REINOSO H. Activated Carbon. Amsterdam: Elsevier Science & Technology Books, 2006. ISBN 0080444636.
- 6. SCHWOCHAU K. Technetium. Chemistry and Radiopharmaceutical Applications. Weinheim: Wiley-VCH,1997. ISBN 3-527-29496-1.
- 7. VIGLAŠOVÁ E. Preparation, Characterization and Sorption Characteristics of Sorbents based on Carbon. (Dissertation Thesis). Comenius University in Bratislava, 2018.

Jméno a pracoviště vedoucího práce:

RNDr. Martin Daňo, Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, ČVUT v Praze

Jméno a pracoviště konzultanta:

prof. Ing. Jan John, CsC., Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, ČVUT v Praze

Datum zadání diplomové práce: 20.10.2018

Termín odevzdání diplomové práce: 6.5.2019

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.

.....

Garant oboru

prof. Ing. Jan John, CSc.

prof. Ing. Igor Jex, DrSc.

.....

.....

Vedoucí katedry

Děkan

V Praze dne

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci vypracoval samostatně a použil jsem pouze podklady uvedené v přiloženém seznamu.

V Praze dne

Bc. Jan Kujan

Poděkování

Děkuji RNDr. Martinu Daňovi, doc. Ing. Karlu Štambergovi, CSc. a prof. Ing. Janu Johnovi, CSc. za vedení mé diplomové práce a za cenné rady a připomínky, které tuto práci obohatily.

Název práce:	Materiály na bázi	uhlíku pe	erspektivní	pro adsorpci	technecistanu

Autor: Bc. Jan Kujan

Obor: Jaderné inženýrství

Druh práce: Diplomová práce

Vedoucí práce: RNDr. Martin Daňo

Školitel specialista: doc. Ing. Karel Štamberg, CSc.

Konzultant: prof. Ing. Jan John, CSc.

Cílem této práce je prohloubení poznatků o adsorpci TcO₄⁻, Abstrakt: za použití ReO₄⁻ jako nosiče, na vzorcích aktivovaného uhlí a biouhlí. Teoretická část popisuje základní informace o výše zmíněných typech vzorků a jejich použití. Experimentální část se zabývá charakterizací vzorků, vsádkovými a dynamickými Charakterizace vzorků proběhla experimenty. pomocí stanovení měrného povrchu, povrchového náboje, elektronové paramagnetické rezonance (EPR) a rentgenové fluorescenční spektroskopie (XRF). Pomocí EPR byl zkoumán vliv γ záření na vzorky v souvislosti se změnou uspořádání struktury železa a vzniku radikálů. Vsádkové experimenty se skládaly ze tří typů experimentů, a sice stanovení procenta adsorpce TcO₄⁻ v závislosti na pH roztoku a stanovení kinetiky a izotermy vzorků. Dynamickým experimentem bylo stanovení průnikových křivek vzorků, ze kterých byly na základě modelu vypočteny jejich kapacity pomocí programu Famulus a kódu P46DNLRG.fm.

Klíčová slova: aktivované uhlí, biouhlí, průnikové křivky, kapacita adsorbent, celková kapacita, povrchový náboj

Title:Carbon-based materials prospect for pertechnetate adsorption*Author*:Bc. Jan Kujan

Abstract: The aim of this study was to deepen the knowledge about the adsorption of TcO_4^- , and ReO_4^- as a carrier, on activated carbon and biochar samples. The theoretical part describes basic information about the aforementioned types of samples and their use. The experimental part deals with the characterization of samples, batch and dynamic experiments. The samples were characterized by determination of specific surface area, surface charge, electron paramagnetic resonance (EPR) and X-ray fluorescence spectroscopy (XRF). Using EPR, the effect of γ radiation on samples in connection with the change in the structure of iron structure and the formation of radicals was investigated. The batch experiments consisted of three types of experiments, namely the determination of the percentage of adsorption depending on the pH of the solution and the determination of the kinetics and isotherm of the samples. The dynamic experiment was the determination of the break-through curves of the samples, from which their capacities were calculated on the basis of the model using the Famulus program and the code P46DNLRG.fm.

Key words: activated carbon, biochar, breakthrough curve, capacity, surface charge

Obsah

Úvod	1
1 Teoretická část	2
1.1 Aktivovaný uhlík	
1.1.1 Historie	2
1.1.2 Příprava AC	2
1.1.3 Vlastnosti a charakterizace AC	4
1.1.4 Využití AC v životním prostředí	9
1.2 Biouhlí	12
1.2.1 Historie BC	
1.2.2 Příprava BC	
1.2.3 Vlastnosti a charakterizace BC	14
1.2.4 Využití BC	14
1.3 Technecium	15
1.3.1 Historie	15
1.3.2 Příprava	15
1.3.3 Výskyt a využití	
1.3.4 Vlastnosti	
1.3.5 Izotopy	
1.3.6 Separace	
2 Experimentální část	
2.1 Použite chemikalie a pristroje	
2.2 Charakterizace vzorků	22
2.2.1 Povrchový náboj	
2.2.2 Elektronová paramagnetická rezonance	
2.2.3 Rentgenová fluorescentní spektroskopie	
2.3 Vsádkové experimenty	27
2.4 Dynamické experimenty	
2.4.1 Průnikové křivky	
3 Výsledky a diskuse	32
3.1 Charakterizace vzorků	32
3.1.1 Měrný povrch	
3.1.2 Povrchový náboj	32
3.1.3 Elektronová paramagnetická rezonance	
3.1.4 Rentgenová fluorescenční spektroskopie	40
3.2 Vsádkové experimenty	45
3.2.1 Kapacita vzorků	45
3.3 Dynamické experimenty	47
3.3.1 Průnikové křivky	47
4 Závěr	51
Literatura	53

Seznam obrázků

Obr. 1: Ilustrativní řez porézní látkou (Rouquerol, 1994)
Obr. 2: Přeměnové schéma ⁹⁹ Mo (podle Zolle, 2007)
Obr. 3: Schéma aparatury pro měření průnikové křivky. Podle Daňo a kol. (2020)
Obr. 4: Titrace vzorku A: a) titrace do kyselé oblasti (doleva) a b) titrace to zásadité oblasti (doprava) 32
Obr. 5: Titrace vzorku B: a) titrace do kyselé oblasti (doleva) a b) titrace to zásadité oblasti (doprava)
Obr. 6: Titrace vzorku GW1: a) titrace do kyselé oblasti (doleva) a b) titrace to zásadité oblasti (doprava) 33
Obr. 7: Titrace vzorku GW2: a) titrace do kyselé oblasti (doleva) a b) titrace to zásadité oblasti (doprava) 34
Obr. 8: Titrace vzorku WC1: a) titrace do kyselé oblasti (doleva) a b) titrace to zásadité oblasti (doprava) 34
Obr. 9: Závislost povrchového náboje σ na pH vzorků a) A, b) B, c) GW1, d) GW2 a e) WC1 36
Obr. 10: Závislost zastoupení <i>F</i> jednotlivých forem povrchových skupin na pH vzorků a) A, b) B, c) GW1, d) GW2 a e) WC1
Obr. 11: EPR spektrum neozářených vzorků WC1, WC2 a ozářeného vzorku WC2 (WC2i)
Obr. 12: a) EPR spektrum vzorků GW1, GW2 a ozářeného vzorku GW2 (GW2i). b) EPR spektrum přiblížené vertikálně. c) DCB spektrum
Obr. 13: a) EPR spektrum vzorků CC1, CC2 a ozářeného vzorku CC2 (CC2i). b) EPR spektrum přiblížené horizontálně. c) DCB spektrum
Obr. 14: XRF spektrum vzorku B
Obr. 15: XRF spektrum vzorku WC1
Obr. 16: XRF spektrum vzorku WC2
Obr. 17: XRF spektrum vzorku GW1
Obr. 18: XRF spektrum vzorku GW2
Obr. 19: XRF spektrum vzorku CC1
Obr. 20: XRF spektrum vzorku CC2
Obr. 21: Průnikové křivky vzorků A (+) a B (x). Body značí experimentálně získané hodnoty a spojitá křivka označuje vypočtené hodnoty
Obr. 22: Průnikové křivky vzorků WC1 (+) a WC2 (x). Body značí experimentálně získané hodnoty a spojitá křivka označuje vypočtené hodnoty
Obr. 23: Průnikové křivky vzorků GW1 (+) a GW2 (x). Body značí experimentálně získané hodnoty a spojitá křivka označuje vypočtené hodnoty
Obr. 24: Průnikové křivky vzorků CC1 (+) a CC2 (x). Body značí experimentálně získané hodnoty a spojitá křivka označuje vypočtené hodnoty

Seznam tabulek

Tab. 1: Porovnání adsorpčních kapacit Q uhlíkatých materiálů (AC a BC) pro různé kontaminanty. Kde S_A značí měrný povrch adsorbentu
Tab. 2: Charakterizace hlavních procesů tepelného rozkladu13
Tab. 3: Porovnání různých metod separace technecia, kde RaO značí radioaktivní odpad a η je účinnost separace19
Tab. 4: Adsorpční kapacity Q rhenistanu na různých typech materiálů. 20
Tab. 5: Popis vzorků AC a BC a jejich přípravy23
Tab. 6: Parametry experimentů, kde $c(\text{ReO}_4^-)$ je koncentrace rhenistanu zásobního roztoku, <i>m</i> je hmotnost vzorku navážená do kolony, Q_V je průtoková rychlost kolonou a <i>u</i> je lineární průtoková rychlost vztažená na volný průřez vrstvy
Tab. 7: Vypočítané parametry CEM+IExM modelu, kde σ značí nejistotu dané veličiny
Tab. 8: Stanovené prvkového složení vzorků pomocí XRF analýzy41
Tab. 9: Vypočtené celkové kapacity Q_F vypočtené programem Famulus pomocí kódu PNLRPA12.fm. V porovnání se vypočtenými maximálními kapacitami $Q_L z$ fitu Langmuirovy adsorpčních izoterem uvedených v Kujan (2018)
Tab. 10: Vypočtené parametry fitu pomocí regresních funkcí, resp. vztahů (19), (20) a (23). Kde k_F je adsorpční kapacitní koeficient, n_F je koeficient charakterizující tvar izotermy a <i>Pe</i> je Pecletovo číslo

Seznam symbolů a zkratek

AC	aktivovaný uhlík
ACF	vlákna z aktivovaný uhlíku (activated carbon fibres)
$A_{ m rel}$	relativní aktivita
BC	biouhlí
EPR	elektronová paramagnetická rezonance
GAC	granulovaný aktivovaný uhlík
IC	impregnovaný uhlík
PAC	práškový aktivovaný uhlík
Q	kapacita adsorbentu
$S_{_{\rm A}}$	měrný povrch
σ	povrchový náboj
XRF	rentgenová fluorescentní spektroskopie (X-ray fluorescence spectrometry)

Úvod

Látku připravenou takřka z jakéhokoli organického materiálu za zvýšené teploty s malým nebo s žádným přístupem vzduchu (tj. po karbonizaci), která podstoupí proces *aktivace* (reakci s plynem nebo přídavkem chemikálie) označujeme jako *aktivovaný uhlík*. Zásluhou vysoké pórovitosti vykazuje tento materiál velký povrch, což vede k obecně vynikajícím adsorpčním vlastnostem, kterých se běžně využívá v mnoha odvětvích (např. v potravinářství, zemědělství a zdravotnictví). Podobným materiálem bohatým na uhlík je *biouhlí*.

Biouhlí je materiál obsahující převážně organicky vázaný uhlík. Příprava biouhlí probíhá karbonizací zbytků zemědělské biomasy bez procesu aktivace. Hlavním záměrem produkce biouhlí je využití zbytků zemědělské biomasy, která již nemá další využití. Biouhlí se používá zejména v managementu životního prostředí a sekvestraci uhlíku. Jednou z dalších možných využití biouhlí je možná separace technecia z vodných roztoků, kterou se tato práce zabývá.

Předmětem této práce je studium adsorpce TcO_4^- , za použití ReO_4^- jako nosiče, na vzorcích aktivovaného uhlí a biouhlí. Cílem této práce je prohloubení poznatků o adsorpci TcO_4^- na výše zmíněných typech vzorků. Tato práce navazuje na výzkumný úkol: *Adsorpce technecistanu na uhlíkatých materiálech* (<u>Kujan, 2018</u>).

1 Teoretická část

1.1 Aktivovaný uhlík

Aktivovaný uhlík (AC) je porézní sloučenina s velkým povrchem, díky kterému má dobré adsorpční schopnosti. <u>Fitzer a kol. (1995)</u> definuje AC: *Aktivovaný uhlík je* porézní uhlíkový materiál, který byl podroben reakci s plynem nebo přídavkem chemikálie (např. ZnCl₂) před, během nebo po karbonizaci za účelem zvýšení jeho adsorpčních vlastností.

1.1.1 Historie

Dřevěné uhlí, které patří do skupiny pyrolytických uhlíkových materiálů mezi, které se řadí i AC, se využívalo již od nepaměti. K prvnímu potvrzenému použití uhlí došlo v Egyptě kolem roku 1500 př. n. l, kdy se používalo jako protijed při otravách jídlem (<u>Tadda, 2016</u>; <u>Bubanale, 2017</u>).

Adsorpční vlastnosti uhlí objevil v roce 1773 Scheele, který zkoumal děje mezi povrchem uhlí a plynem. O 12 let později, roku 1785, Lowitz provádí první aplikaci uhlí v kapalné fázi. Jeho studie se zabývala použitím uhlí, při kterém došlo k odbarvení roztoku. Dřevěné uhlí se v roce 1794 uplatňuje v Anglii k odbarvení cukrového sirupu. První příprava AC se uskutečnila v roce 1822. Připravil jej Bussy z krve a potaše. V roce 1900 Ostrejko vyvinul metodu k výrobě AC a na základě jeho patentů (<u>Ostrejko, 1900a</u>; <u>Ostrejko, 1900b</u>) se od roku 1911 průmyslově vyrábělo AC nazvané Epoint (<u>Bubanale, 2017</u>).

1.1.2 Příprava AC

Výchozí látkou pro přípravu AC jsou materiály organického původu například akrylová vlákna (<u>Carrott, 2001</u>), bambus (<u>Hameed, 2007</u>; <u>Liu, 2010a</u>), dřevo z tamarindu (<u>Acharya, 2009</u>), kmen banánovníku (<u>Danish, 2018</u>), kokosové skořápky (<u>Yang, 2010</u>) kukuřičné klasy (<u>Kaźmierczak, 2013</u>), odpadní čaj (<u>Zhou</u>,

2018), papírový kal (<u>Hofman, 2012</u>), semeno datlovníku pravého (<u>Naushad, 2019</u>), semeno hlošiny úzkolisté (<u>Kutluay, 2019</u>), slupka z limonie nakyslé (<u>Malarvizhi,</u> 2010; <u>Das, 2020</u>), třešňové pecky (<u>Nowicki, 2015</u>) a uhlí(<u>El-Qada, 2008</u>; <u>Kang, 2019</u>, <u>Song, 2020</u>).

Vlastní příprava AC probíhá ve dvou krocích. Prvním krokem je karbonizace (zuhelnatění) výchozího materiálu, která se provádí zahříváním uhlíkaté látky při teplotě 200–950 °C bez nebo s malým přístupem vzduchu v inertní atmosféře (často N₂). Tento proces se nazývá pyrolýza. Podmínky přípravy AC výrazně ovlivňují jeho vlastnosti (velikost povrchu, porozitu, kapacitu a funkční skupiny obsažené na povrchu) (<u>Hadi, 2015</u>). Inertní plyn zabraňuje spálení uhlíku a pomáhá z povrchu výchozí látky odstraňovat vypařenou hmotu. Vyšší teplota pyrolýzy sníží obsah těkavých látek, čímž zvýší kvalitu uhlí, ale naopak tím dojde ke snížení výtěžku. U příliš vysoké teploty pyrolýzy dochází k měknutí těkavých frakcí uhlíku, což vede ke snížení povrchu a výtěžku produktu (<u>Kwiatkowski, 2012</u>).

Druhým krokem přípravy AC je aktivace, jejíž podstatou je vytvoření pórů o vhodné velikosti. Aktivace uhlíkatého materiálu se nejčastěji provádí pomocí fyzikální, chemické nebo fyzikálně-chemické metody (<u>Tadda, 2016</u>).

Fyzikální aktivace

Metoda fyzikální aktivace se zakládá na vytvoření pórů na povrchu AC pomocí zplyňovacích činidel (CO₂, vodní páry nebo vzduchu) za teplot nejčastěji mezi 600–900 °C. Dochází tak k oxidaci některých uhlíkových atomů a částečnému odnosu jiných atomů uhlíku nacházejících se na povrchu vznikajícího AC (<u>Tadda, 2016</u>).

Chemická aktivace

Druhá metoda aktivace se zakládá na nasycení materiálu vhodným impregnačním činidlem. Běžná impregnační činidla jsou zejména anorganické sloučeniny. Ty lze rozdělit na kyseliny (HNO₃, H₂SO₄ a H₃PO₄), zásady (KOH a NaOH) a některé soli (ZnCl₂ a K₂CO₃). Impregnace probíhá nasáknutím impregnačního činidla do výchozí látky, která se následně vysuší (<u>Rahman, 2014;</u> <u>Heidarinejad, 2020</u>).

Fyzikálně-chemická aktivace

Třetí metodou aktivace je kombinace fyzikální a chemické aktivace. Díky této kombinaci lze výrazně zvýšit povrch produktu oproti samotné chemické nebo fyzikální aktivaci. Fyzikálně-chemická aktivace se provádí ve třech krocích: karbonizace, impregnace a aktivace (<u>Kwiatkowski, 2012</u>).

Mikrovlnná aktivace

Jedním z dnes méně využívaných procesů aktivace je mikrovlnná aktivace. Ohřev probíhá pomocí mikrovlnného záření. Hlavní přednosti této metody jsou nekontaktní způsob zahřívání a přesnější regulace zahřívání (<u>Ukanwa, 2019</u>).

1.1.3 Vlastnosti a charakterizace AC

Nejdůležitějšími vlastnostmi a charakterizacemi AC pro určení jeho jakosti jsou kapacita, měrný povrch, povrchový náboj, jodové číslo, porozita a celkový obsah uhlíku. Jako další vlastnosti lze jmenovat například melasový index (molasses index), hustotu, tvrdost, obsah popela, podíl popela rozpustného ve vodě nebo kyselině a rozměr částic.

Kapacita

Kapacita adsorbentu Q je množství adsorbované látky, které dokáže vzorek adsorbovat, než se nasytí. Praktická kapacita adsorbentu je experimentálně stanovená kapacita. Za předpokladu platnosti parametrů rovnovážné izotermy stanovených z fitu naměřených hodnot lze vypočítat celkovou kapacitu adsorbentu dosazením do vhodného adsorpčního modelu (např. Langmuirova). V tomto případě je evidentní, že kapacita je funkcí koncentrace dané látky v kapalné fázi a celkově podmínek stanovení izotermy.

Dalším často používaným typem kapacity adsorbentu je kationtová výměnná kapacita (cation exchange capacity, CEC), která udává množství kationtů (často v mmol nebo mg), které dokáže zachytit 1 g suchého sorbentu za daných podmínek. Dalším určujícím faktorem velikosti CEC je typ výchozího materiálu a podmínky přípravy AC (doba a teplota pyrolýzy). Rychlá pyrolýza obecně vede k vyššímu CEC než pomalá pyrolýza. Vliv teploty na CEC je různý podle druhu pyrolyzovaného materiálu (<u>Lee, 2000</u>).

Porovnání velikostí adsorpčních kapacit $Q \text{ [mg·g}^{-1} \text{] vzorků AC a biouhlí (BC)}$ připravených z různých typů materiálů je shrnuto v tabulce 1.

Měrný povrch

Měrný povrch S_A udává velikost povrchu dané látky vztaženou na jednotku hmotnosti adsorbentu. Nejčastěji se vyjadřuje v jednotce m²·g⁻¹. Velikost měrného povrchu u AC často přesahuje 1000 m²·g⁻¹ (viz Tab. 1). Měrný povrch se často stanovuje pomocí metody BET (Brunauer, Emmet and Teller). Poté se mluví o tzv. BET měrném povrchu S_{BET} . Tato metoda je založena na stanovení množství adsorbovaného plynu (N₂ nebo CO₂) na povrchu při teplotě blízké bodu varu kapalného dusíku (77 K) (<u>Ok, 2016</u>).

5

rok	typ materiálu	výchozí materiál	$S_{\rm A} \left[{\rm m}^2 \cdot {\rm g}^{-1} \right]$	kontaminant	$Q [mg \cdot g^{-1}]$	ref.
2007	AC	bambus	1896	methylenová modř	454	(<u>Hameed, 2007</u>)
2008	AC	uhlí	857	methylenová modř	588	(<u>El-Qada, 2008</u>)
2009	AC	dřevo z tamarindu	1322	Pb ²⁺	44	(<u>Acharya, 2009</u>)
2010	AC	slupka z limonie nakyslé		methylenová modř	40	(<u>Malarvizhi, 2010</u>)
2012	AC	kukuřičné klasy	747	jodid	1360	(<u>Kaźmierczak, 2013</u>)
2012	AC	papírový kal	15	NO ₂	3	(<u>Hofman, 2012</u>)
2015	AC	třešňové pecky	1173	NO ₂	61	(<u>Nowicki, 2015</u>)
2018	AC	kmen banánovníku	1173	methylenová modř	167	(<u>Danish, 2018</u>)
2019	AC	uhlí	863	methylenová modř	336	(<u>Kang, 2019</u>)
2019	AC	semeno datlovníku pravého		malachitová zeleň	67	(<u>Naushad, 2019</u>)
2019	AC	semeno hlošiny úzkolisté	1836	benzen	100	(<u>Kutluay, 2019</u>)
2020	AC	slupka z limonie nakyslé	1863	Fe_2^+	49	(<u>Das, 2020</u>)
2008	BC	sediment	28	methylenová modř	2	(<u>Aroguz, 2008</u>)
2009	BC	šiška blahočetu úzkolistého	702	methylenová modř	529	(<u>Royer, 2009</u>)
2011	BC	rýžový lusk	140	fenol	589	(<u>Liu, 2011</u>)
2012	BC	melounové slupky		Cu ₂ ⁺	111	(<u>Banerjee, 2012a</u>)
2013	BC	bavlněné stonky	610	CO ₂	99	(<u>Xiong, 2013a</u>)
2016	BC	pšeničná sláma	20	CO ₂	34	(<u>Xu, 2016</u>)
2016	BC	pšeničná sláma	2263	methyloranž	1032	(<u>Wang, 2016</u>)
2019	BC	rýžový sláma	34	NH_4^+	4	(<u>Xu, 2019</u>)
2020	BC	kávová sedlina	2408	methylenová modř	678	(<u>Chiang, 2020</u>)

Tab. 1: Porovnání adsorpčních kapacit Q uhlíkatých materiálů (AC a BC) pro různé kontaminanty. Kde S_A značí měrný povrch adsorbentu.

Jodové číslo

Jodové číslo (iodine number) udává počet adsorbovaných miligramů jodu na jeden gram sorbentu, když je zbytková koncentrace jodu v roztoku rovna $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Na základě jeho hodnoty můžeme odhadnout porozitu a objem pórů AC. Běžné hodnoty jodového čísla se pohybují mezi 600 a 1100 mg I·g⁻¹ AC (<u>Kwiatkowski, 2012</u>). Jodové číslo lze stanovit pomocí standardů ASTM (<u>ASTM, 2006</u>).

Porozita

Porozita je poměr celkového objemu pórů a zdánlivého objemu částice nebo prášku. Do porozity se nezahrnují uzavřené póry. Na struktuře pórů závisí hustota, tepelná vodivost a pevnost adsorbentu (<u>Rouquerol, 1994</u>).

Póry rozdělujeme na tři skupiny podle jejich velikosti. Velikost pórů je definována jako vzdálenost dvou protějších stěn póru. První skupinou pórů jsou *mikropóry*, které mají velikost pórů menší než 2 nm. Druhou skupinou jsou *makropóry* s velikostí pórů větší než 50 nm. Poslední skupinou pórů jsou *mesopóry*, jejichž velikost pórů se pohybuje mezi velikostí mikropórů a makropórů (tj. 2–50 nm) (<u>Rouquerol, 1994</u>).

Druhá možnost dělení pórů je na uzavřené a otevřené póry (viz Obr. 1). Uzavřené póry (a) jsou úplně izolované od ostatních pórů. Ovlivňují objemovou hmotnost, pevnost a tepelnou vodivost. Je zřejmé, že tento typ pórů se nebude podílet na adsorpci plynů a kapalin. Naopak otevřené póry (b, c, d, e, f) jsou propojené s povrchem, a tudíž budou ovlivňovat adsorpční vlastnosti dané látky. Otevřené póry lze dále rozdělit na slepé (b, f) a průchozí (e). Slepé póry jsou otevřené pouze z jedné strany, na rozdíl od průchozích, které mají dva otvory (<u>Rouquerol, 1994</u>). Otevřené póry lze rozdělit podle jejich tvaru na válcovité (c, f), kalamářovité (b), trychtýřovité (d) nebo štěrbiny. Vnější povrch může být drsný (g), ale v tomto případě se už nejedná o pórovitost (<u>Rouquerol, 1994</u>).



Obr. 1: Ilustrativní řez porézní látkou (Rouquerol, 1994).

Nejlepších adsorpčních výsledků je docíleno s materiálem obsahujícím mikropóry. Pro stanovení velikosti povrchu a typu pórů můžeme použít například analýzu adsorpce a desorpce dusíku při 77 K (metoda BET), adsorpci a desorpci CO₂ anebo infračervenou absorpční spektrometrii (touto metodou lze stanovit i povrchové funkční skupiny) (<u>Kwiatkowski, 2012</u>).

V případě aplikace pevných sorbentů dynamickým způsobem, tj. v kolonkách, je důležité znát také volný objem vrstvy, někdy označovaný jako porozita vrstvy. Je závislý na způsobu uložení a velikosti a tvaru částic sorbentu – je-li ve formě kuliček (např. současné měniče iontů), pohybuje se okolo 30–35 % objemu vrstvy (<u>Brown, 1951</u>).

Chemie povrchu

Stanovení struktury AC je důležité pro pochopení mechanismu adsorpce. Povrch obsahující polární skupiny (např. COOH a OH) bude vykazovat vyšší adsorpční kapacitu pro nabité sloučeniny. Naopak pokud na povrchu budou převládat spíše nepolární aromatické skupiny, poté bude materiál lépe adsorbovat hydrofobní organické sloučeniny (<u>Ok, 2016</u>).

Struktura AC obsahuje převážně atomy uhlíku a vodíku, které mohou doprovázet i heteroatomy (převážně O, N, S, P a halogeny), jejichž původ je buď z výchozí látky nebo ze způsobu aktivace (<u>Kwiatkowski, 2012</u>).

K popisu funkčních skupin na povrchu existuje řada experimentálních metod, například titrace podle Boehma (<u>Boehm, 1966</u>; <u>Goertzen, 2010</u>), teplotně programovaná desorpce (TPD) (<u>Haydar, 2000</u>; <u>Brender, 2012</u>), difuzní reflektance (DRIFTS) (<u>Dandekar, 1998</u>), rentgenová fotoelektronová spektrometrie (XPS) (<u>Puziy, 2008</u>), rentgenová prášková difrakční analýza (XRPD) (<u>Lazzarini, 2016</u>) a elektronová paramagnetická rezonance (EPR) (<u>Ottaviani, 2011</u>; <u>Li, 2020</u>).

Celkový obsah uhlíku

Jednou z nejvýznamnějších informací o složení AC je celkový obsah organického uhlíku (total organic carbon), jedná se převážně o uhlík vázaný v aromatických sloučeninách. Během pyrolýzy může také vznikat anorganický uhlík, který může vzniknout ve formě uhličitanů (<u>Ok, 2016</u>).

1.1.4 Využití AC v životním prostředí

Do životního prostředí je především člověkem zanášena celá řada kontaminantů, která zde působí nepříznivě. Nicméně existují metody, pomocí kterých můžeme tyto škodlivé látky z životního prostředí odstranit, a tím zvýšit jeho kvalitu. Mezi běžné čistící metody se řadí koagulace a flokulace (<u>Aber, 2010</u>), anaerobní a aerobní biologické čištění (<u>Selvamurugan, 2010</u>), elektrochemické čištění (<u>Zhi, 2020</u>) a čištění pomocí adsorbentů (<u>Aber, 2007</u>; <u>Daneshvar, 2007</u>).

Hlavní výhoda odstraňování kontaminantů pomocí adsorbentů spočívá v nevytváření sekundárních meziproduktů, které někdy mohou být dokonce i škodlivější než původní kontaminant. Pro sanace životního prostředí se AC používá hlavně ve čtyřech formách, a sice práškové, granulované, vláknité a ve formě impregnovaného uhlíku (<u>Kwiatkowski, 2012</u>).

Práškový AC

Práškový aktivovaný uhlík (powder activated carbon, PAC) má částice menší než 177 μm (80 mesh) (<u>Kwiatkowski, 2012</u>). Nejširším využitím PAC je adsorpce nebezpečných organických látek z roztoků. Použili ho například <u>Behera a kol.</u> (2008) k odstranění polyvinyl alkoholu z vodných roztoků, <u>Kumar a kol. (2010)</u> k čištění vod od toxické kyseliny akrylové a <u>Ranganathan (2003</u>) k adsorpci Hg²⁺ z vodného roztoku. PAC také nachází uplatnění k odstraňování plynných kontaminantů (<u>Archer, 2000; Liu, 2010b</u>).

Další možnou aplikací PAC je jeho zařazení před membránu určenou k ultrafiltraci, kde slouží ke zlepšení jejich vlastností a prodloužení životnosti. Využití membrán je velice flexibilní a lze kombinovat s dalšími procesy jako je oxidace, koagulace nebo biologické úpravy (<u>Gai, 2007</u>). Tyto membrány nacházejí uplatnění v membránovém bioreaktoru (membrane bioreactor) při čištění odpadních vod. Kombinace membrány s PAC zlepšuje jejich vlastnosti (<u>Torretta, 2013; Gao, 2016; Zouboulis, 2017</u>).

Granulovaný AC

Granulovaný aktivovaný uhlík (granular activated carbon, GAC) má alespoň 90 % částic větších jak 177 µm (80 mesh). Na rozdíl od PAC je GAC vhodný pro použití v koloně (<u>Kwiatkowski, 2012</u>). Využívá se zejména ve vodných a plynných prostředích hlavně k adsorpci organických sloučenin. GAC například využili <u>Lataye a kol. (2008)</u> k odstranění pyridinu z odpadních vod, <u>Natale a kol. (2007)</u> k adsorpci Cr^{VI+} z vodných roztoků, <u>Gaur a kol. (2010)</u> k adsorpci skládkových plynů (skládajících se zejména z 35–60 % CH₄ a 35–55 % CO₂), <u>Li a kol. (2008)</u> k adsorpci dibenzofuranu a <u>Mohan a kol. (2009)</u> k odstranění par toluenu.

Vlákna z aktivovaného uhlíku

Vlákna z aktivovaného uhlíku (activated carbon fibres, ACF) mají vyšší rychlost adsorpce a větší porozitu. Oproti tomu nevýhodou ACF je vyšší cena přípravy a náročnost zpracování (<u>Hassan, 2020</u>). Podrobně se přípravě ACF věnovali <u>Carrott a kol. (2001)</u>.

ACF jsou elektricky vodivé, čehož se využívá. Uplatňují se zejména dvě metody: elektroadsorpce (<u>Han, 2006</u>; <u>Zhao, 2018</u>; <u>Liu, 2020</u>) a elektrochemická degradace (<u>Yi, 2008</u>; <u>Fan, 2006</u>). Při elektroadsorpci se povrch elektrody (ACF) elektricky polarizuje a tím se dosáhne zvýšení adsorpční kapacity pro nabité sloučeniny (<u>Han, 2006</u>). Elektrochemická degradace je rozklad sloučenin. Výhodami elektrochemických metod jsou možnost automatizace, selektivita, ekologičnost, univerzálnost, bezpečnost a cenová nenáročnost (<u>Wang, 2009</u>).

Impregnovaný uhlík

Impregnovaný uhlík (impregnated carbon, IC) je druh AC, na jehož povrch je impregnována vhodná sloučenina nebo ion, které vylepší jeho vlastnosti. Jako dopovací činidla se používají anorganické i organické sloučeniny. Všechny výše zmíněné formy AC (PAC, GAC a ACF) mohou být naimpregnovány dopujícím činidlem (např. Na₂S, Cu(NO₃)₂, ZnO, MnO₂, TiO₂) (<u>Kwiatkowski, 2012</u>). IC lze využít na odstraňování například fluoridů (<u>Ma, 2009</u>), Pb²⁺ (<u>Goel, 2005</u>; <u>Kikuchi, 2006</u>), fenolu a methyloranže (<u>Yao, 2010</u>) z vodných roztoků.

1.2 Biouhlí

Biouhlí (biochar, BC) je porézní sloučenina bohatá na organicky vázaný uhlík. <u>Lehmann a Joseph (2009)</u> definují BC: *Biouhlí je produkt bohatý na uhlík získaný, když je biomasa jako dřevo, hnůj nebo listy zahřívána v uzavřené nádobě s malým nebo žádným přístupem vzduchu*. Rozdíl mezi BC a AC spočívá v jejich přípravě. BC se podobně jako AC připravuje karbonizací, ale nezahrnuje už druhý krok – aktivaci. Záměrem produkce BC je využití zbytků zemědělské biomasy, která již nemá jiné využití (<u>Mohan, 2006</u>).

1.2.1 Historie BC

První využití BC sahá do dob před 15. stoletím, kdy starověcí indiáni v brazilské Amazonii vytvářeli plochy úrodné hlíny nazývané *terra preta* (černá země). Jednalo se o zeminy s vysokým obsahem uhlíku (až trojnásobně vyšším) (<u>Ok, 2016</u>).

1.2.2 Příprava BC

BC se připravuje pyrolýzou ze zbytků zemědělské biomasy. Při pyrolytickém procesu biomasy vznikají tři typy produktů: pevný (BC), kapalný (bioolej) a plynný (směs H₂, CO, CH₄, CO₂ a lehkých těkavých uhlovodíků). Poměr výtěžků jednotlivých frakcí je závislý na podmínkách pyrolýzy (především rychlosti ohřevu, teplotě a době trvání) (<u>Mohan, 2006</u>). Bioolej, kondenzát z par plynné fáze, je temně hnědá organická kapalina. Složení biooleje silně závisí na typu biomasy a podmínkách pyrolýzy. Obecně se bioolej skládá z až několika stovek organických sloučenin (<u>Xiu, 2012</u>). Například při pyrolýze dřeva dochází k degradaci ligninu, celulózy a hemicelulózy, čímž vzniká nepřeberné množství kyslíkatých sloučenin jako jsou aldehydy, ketony nebo voda. V menší míře vznikají i karboxylové kyseliny, sacharidy a alkoholy (<u>Mohan, 2006</u>).

Techniky pyrolýzy lze rozdělit podle její doby trvání na rychlou (< 3 s), bleskovou (< 1,5 s) a pomalou (dny) pyrolýzu (<u>Basu, 2013</u>). Lze zmínit i blízké techniky pyrolýzy, a to zplyňování, torrefakci a hydrotermální karbonizaci. Zásadní techniky pro přípravu BC jsou pomalá pyrolýza, torrefakce a hydrotermální karbonizace (<u>Ok, 2016</u>).

Zplyňování (gasification) probíhá podobně jako pyrolýza, ale za přítomnosti zplyňovacích činidel (např. vzduch, kyslík a vodní pára) za vysokých teplot (< 800 °C). Torrefakce (torrefaction) je proces podobný pyrolýze, který probíhá za nižší teploty (200–300 °C) než pyrolýza. Podmínky torrefakce (doba zahřívání, rychlost ohřevu) jsou voleny pro dosažení nejvyššího možného výtěžku pevného produktu (<u>Basu, 2013</u>). Hydrotermální karbonizace (hydrothermal carbonization) je proces, ve kterém je biomasa vystavena vodní páře za vyššího tlaku za teplot 180–260 °C. Při tomto procesu nevznikají žádné plynné produkty (<u>Shen, 2020</u>). Tabulka 2 porovnává výše uvedené procesy tepelného rozkladu.

proces	doba procesu	rychlost ohřevu	teplota [°C]	hlavní produkt	ref.
rychlá pyrolýza	<3 s	velmi vysoká	~500	kapalný	(<u>Basu, 2013</u>)
blesková pyrolýza	<1500 ms	vysoká	<650	kapalný	(<u>Basu, 2013</u>)
pomalá pyrolýza	dny	nízká	~400	pevný	(<u>Basu, 2013</u>)
zplyňování	10–20 s	nízká	800–1000	plynný	(<u>Ok, 2016</u>)
torrefakce	10–60 min	velmi nízká	200–300	pevný	(<u>Basu, 2013</u>)
hydrotermální karbonizace	<4 h	nízká	~200	pevný	(<u>Shen, 2020</u>)

Tab. 2: *Charakterizace hlavních procesů tepelného rozkladu.*

Problematikou využití odpadních zbytků biomasy se zabývalo již mnoho výzkumných skupin, s hlavním úmyslem dalšího využití odpadních zbytků biomasy. K přípravě BC je takřka neomezené množství potencionálního bioodpadu. Lze například jmenovat bambus (<u>Hu, 2016</u>), bavlněné stonky (<u>Xiong, 2013a</u>), kávová sedlina (<u>Chiang, 2020</u>), melounové slupky (<u>Banerjee, 2012a</u>), pšeničná sláma (<u>Xu, 2016</u>; <u>Wang, 2016</u>), rýžový lusk (<u>Liu, 2011</u>), rýžový sláma (<u>Xu, 2019</u>), sediment (<u>Aroguz, 2008</u>) a šišku blahočetu úzkolistého (<u>Royer, 2009</u>).

1.2.3 Vlastnosti a charakterizace BC

BC a AC jsou velice blízké sloučeniny, proto je lze charakterizovat pomocí stejných vlastností a charakteristik AC (kapacita, měrný povrch, povrchový náboj, jodové číslo, porozita a celkový obsah uhlíku).

1.2.4 Využití BC

Nejširší využití BC nachází v zemědělství. Pomocí něj lze v půdě zachytit vyluhovatelné živiny (např. PO_4^{3-} nebo NH_4^+). Díky zachycení vodou rozpustných živin lze snížit potřebné množství hnojiva, což může vést ke zlepšení pěstování plodin (<u>Laird, 2010</u>). Další možnosti uplatnění BC jsou v urychlení kompostování hnoje a odstranění jeho zápachu (<u>Lehmann, 2009</u>), zvýšení zemědělské produktivity (<u>Ding, 2016</u>), sekvestrace uhlíku (<u>Lehmann, 2006</u>, <u>Vaccari, 2011</u>; <u>Lin, 2015</u>; <u>Rehman, 2017</u>), sanace půd kontaminovaných pesticidy (<u>Khorram, 2016</u>) a snížení polutantů v životním prostředí (<u>Chen 2009</u>; <u>Chen, 2011</u>; <u>Tan, 2015</u>).

Jedna z nejrozšířenějších použití BC je sekvestrace uhlíku, tedy zachycení, uložení či přeměnění CO₂ a CH₄ ve stabilní formu uhlíku v půdě. Aplikací BC do půdy lze tak zmírnit globální oteplování snižováním emisí skleníkových plynů (CO₂, CH₄ a oxidů dusíku) uvolněných z půdy (<u>Lehmann, 2006</u>). Ačkoli využití BC přináší nespočet výhod, tak jeho užití přináší i nevýhody. Jedná se o možnost výskytu toxické nebo škodlivé látky (pocházející z přípravy nebo z výchozí látky), které se mohou postupně uvolňovat do půdy. Tyto látky poté mohou negativně ovlivnit zdraví okolních rostlin a živočichů (<u>Ok, 2016</u>).

1.3 Technecium

Technecium ₄₃Tc (řec. τεχνητός, umělý) je stříbrošedý kov řadící se do 7. skupiny a 5. periody v periodické soustavě prvků. Technecium je prvek bez stabilního izotopu, proto o něm hovoříme jako o umělém prvku.

1.3.1 Historie

D. I. Mendělejev na základě objevu periodického zákona prvků (1869) předpověděl v té době neznámé prvky (např. Sc, Ga, Ge), mezi kterými bylo zahrnuto i technecium. Těmto prvkům předpověděl jejich základní vlastnosti (Laing, 2008). Objev technecia uskutečnili C. Perrier a E. Segré v roce 1937, kdy jim E. O. Lawrence jim věnoval molybdenovou desku dlouhodobě ozařovanou deuterony v cyklotronu. Oba vědci společně analyzovali tuto desku, ze které separovali nový prvek (technecium) a určili jeho některé chemické vlastnosti (<u>Perrier, 1937</u>).

1.3.2 Příprava

Kovové technecium lze připravit redukcí NH_4TcO_4 nebo Tc_2S_7 vodíkem za vysokých teplot (<u>Greenwood, 1997</u>). Technecium jakožto umělý prvek lze připravit pouze pomocí jaderných reakcí.

Ve větším množství (gramovém a kilogramovém) lze technecium získat separací štěpných produktů, nejčastěji ze štěpení ²³⁵U tepelnými neutrony, kdy ⁹⁹Tc vzniká s výtěžkem asi 6,13 % (<u>IAEA, 2007</u>). Z 1 t uranu lze připravit asi 1 kg ⁹⁹Tc. V reaktoru o výkonu 100 MW vznikne asi 2,5 g ⁹⁹Tc za den. Nevýhodou této přípravy je nižší radioizotopová čistota oproti přípravě ozařováním molybdenu (<u>Schwochau, 2000</u>).

Příprava nejvíce používaného izotopu ^{99m}Tc se provádí nejčastěji pomocí ⁹⁹Mo–^{99m}Tc generátoru. V tomto generátoru je ⁹⁹Mo pevně ukotven na Al₂O₃. Dceřiný radionuklid se eluuje pomocí fyziologického roztoku (0,9% NaCl). Přípravu ⁹⁹Mo lze uskutečnit ozařováním molybdenu ve formě Mo₂O₃ (přírodního nebo obohaceného o ⁹⁸Mo) tepelnými neutrony z jaderného reaktoru, ve kterém dochází k záchytné reakci ⁹⁸Mo(n, γ)⁹⁹Mo (<u>Zolle, 2007</u>). Dalšími možnostmi přípravy ⁹⁹Mo jsou ozářením plátu z uranové slitiny tepelnými neutrony a jeho následnou separací ze štěpných produktů ²³⁵U (<u>Lee, 2019</u>) nebo fotojadernou reakcí ¹⁰⁰Mo(γ ,n)⁹⁹Mo (<u>Avagyan, 2014</u>). V cyklotronu lze přímo připravit ^{99m}Tc pomocí reakce ¹⁰⁰Mo(p,2n)^{99m}Tc (<u>Martini, 2016</u>).

1.3.3 Výskyt a využití

Přestože se o techneciu mluví jako o umělém prvku, tak se v extrémně nízkých koncentracích v přírodě vyskytuje. Technecium vzniká ve velice malém množství v horninách bohatých na uran (např. smolinci) spontánním štěpení ²³⁸U (<u>Curtis, 1999</u>). Pravděpodobností spontánního štěpení ²³⁸U je 5,45·10⁻⁵ % (<u>IAEA, 2007</u>). Další možností vzniku technecia bylo pomocí přírodního štěpení ²³⁵U (např. přírodní reaktor Oklo). Technecium bylo také detekováno v absorpčních spektrech některých hvězd (<u>Curtis, 1999</u>). Avšak drtivá většina technecia, které se dnes vyskytuje v přírodě, vznikla lidskou činností zejména z testů jaderných zbraní a havárií jaderných zařízení.

Nejširší uplatnění nachází izotop ^{99m}Tc v nukleární medicíně jako radiofarmakum, které se používá k diagnostice nebo jako radiostopovač. Technecium je nepostradatelné ve 2D scintigrafii a jednofotonové emisní tomografii, díky vysoké vaznosti ^{99m}Tc na různé nosiče, čímž je možné zobrazit velké množství orgánů a dějů v těle (<u>Adam, 2014</u>).

1.3.4 Vlastnosti

Technecium se řadí mezi přechodné kovy. Jeho elektronová konfigurace je [Kr] 5s¹ 4d⁶. Stabilní oxidační stavy jsou +IV a +VII. Jsou prokázané i sloučeniny s oxidačními stavy od –I do +VII (<u>Schwochau, 2000</u>; <u>Mackay, 2002</u>).

Chemickými vlastnostmi se technecium velmi podobá vlastnostem rhenia, proto se ke studiu chování technecia často používá rhenium. V roztoku se často vyskytuje s oxidačním číslem +VII ve formě technecistanu TcO_4^- . V této formě je technecium stabilní a enviromentálně mobilní.

Práškové technecium se při zahřátí na vzduchu ochotně oxiduje na těkavý Tc_2O_7 . Kovové technecium hoří při 400–600 °C na Tc_2O_7 . V kovové formě se technecium rozpouští ve zředěné i koncentrované HNO₃, koncentrované H₂SO₄, chlorové a bromové vodě, ale v HCl rozpustné není (<u>Schwochau, 2000</u>).

1.3.5 Izotopy

Technecium nemá ve větší míře žádné přírodně se vyskytující izotopy, proto se všechny izotopy musí připravovat uměle. Nejvíce využívaným izotopem je ⁹⁹Tc, které se přeměňuje za emise měkkého β^- záření o střední energii $E_{\beta,max}$ = 298 keV na stabilní ⁹⁹Ru. Obecné schéma přeměny ⁹⁹Mo až na stabilní ⁹⁹Ru je znázorněno na Obr. 2. V medicíně je nejvíce používané metastabilní ^{99m}Tc, které se přeměňuje pomocí izomerní přeměny za emise γ záření o energii 140 keV s poločasem přeměny 6 hodin.



Obr. 2: Přeměnové schéma ⁹⁹Mo (podle Zolle, 2007).

1.3.6 Separace

Separace technecia je velice široké téma, kterým se doposud zabývalo mnoho vědců. Separaci technecia lze rozdělit podle její techniky. Dnes se k jeho separaci obvykle používá kapalinová extrakce nebo separace na iontoměničích. K méně používaným metodám se řadí destilace a selektivní srážení. Běžné techniky shrnuje tabulka 3.

K téměř k historické metodě separace technecia se řadí destilace Tc₂O₇. Probíhá v prostředí kyseliny s oxidačními vlastnostmi, nejčastěji HClO₄. Pomocí destilace lze separovat i technecium od rhenia. Jejím principem je redukce technecia pomocí HCl nebo hydroxylaminu v prostředí H₂SO₄. Za těchto podmínek se destiluje pouze rhenium (<u>Schwochau, 2000</u>).

Původní způsob separace technecia z vyhořelého jaderného paliva se zakládal na jeho selektivním srážení pomocí [AsPh₄]⁺[ClO₄]⁻ (<u>Greenwood, 1997</u>). Další možnosti separace spolusrážením se nabízejí pomocí CoS a FeS (<u>Banerjee, 2012b</u>) nebo pomocí umělého goethitu (<u>Um, 2011</u>).

technika	materiál	matrice	η [%]	časová náročnost	ref.
	tris(amido-benzo[15]crown-5)	RaO	70	5 min	(<u>Beer, 1999</u>)
	triisooktylamin	vodná	79		(<u>Chen, 1990</u>)
1	dusičnan tetrabutylamin	RaO	70	5–10 min	(<u>Shkrob, 2011</u>)
extrakce	methyl ethyl keton	molybden	>90	70 min	(<u>Martini, 2016</u>)
	tributyl fosfát	Tc, U a Pu	> 95		(<u>Dileep, 2008</u>)
	ether di-tert-butyldibenzo- -18-crown-6	RaO	~ 80		(<u>Sharma, 2018</u>)
	nanoželezo	RaO	50	24 hod	(<u>Darab, 2007</u>)
	karboxymethyl celuoza – FeS	RaO	>96	1 hod	(<u>Ji, 2019</u>)
adsorpce	kompozit Sn–Al–PO ₄	RaO	98	24 hod	(Levitskaia, 2016)
	chalkogel PtGe ₂ S ₅	vodná	98	7 dní	(<u>Riley, 2013</u>)
srážení	srážení CoS a FeS	RaO	~ 100	~ 8 hod	(<u>Banerjee, 2012b</u>)
	syntetický goethit	vodná	~ 100	7 dní	(<u>Um, 2011</u>)

Tab. 3: Porovnání různých metod separace technecia, kde RaO značí radioaktivní odpad a η je účinnost separace.

Separaci technecia lze provést pomocí měničů iontů. Technecistan se silně váže na měniče aniontů v prostředí zředěných kyselin. K separaci technecia od aktinoidů lze použít TEVA resin vyráběného firmou TrisKem International. Technecistan se na tomto měniči iontů pevně zachytává v kyselém prostředí H⁺ o koncentraci 0,1–1 mol·dm⁻³, kdežto aktinoidy se za těchto podmínek nezachytávají (<u>TrisKem, 2015</u>).

Velmi častá je separace technecia pomocí kapalinové extrakce. Častými extrakčními činidly jsou triisooktylamin (<u>Chen, 1990</u>; <u>Lehto, 2010</u>), tributylfosfát (<u>Dileep, 2008</u>) a korunové ethery (crown ethers) (<u>Beer, 1999</u>; <u>Sharma, 2018</u>). <u>Lehto a Hou (2010</u>) podrobně popisují separaci technecia z velkoobjemového vzorku přírodní vody pomocí zakoncentrování na měniči iontů a extrakce technecia triisooktylaminem.

Další možností, jak separovat technecium, kterému se věnuje tato práce, je pomocí adsorpce na vhodném adsorbentu. Jako vhodné adsorbenty lze uvést například kompozit Sn–Al–PO₄ (<u>Levitskaia, 2016</u>), kompozit karboxymethyl celuoza – FeS (<u>Ji, 2019</u>), chalkogelu (<u>Riley, 2013</u>), AC (<u>Seo, 2012</u>) a BC (<u>Hu, 2016</u>). Hlavní přednosti této techniky jsou nevytváření žádných meziproduktů a nepoužívání často nebezpečných organických sloučenin.

Rhenistan separovali <u>Lučaníková a kol. (2007)</u> pomocí extrakční chromatografie za použití kompozitu extrakčního činidla známého pod komerčním názvem Aliquat[®] 336, které ukotvili na polyakrylnitrilu.

1.3.7 Adsorpce technecistanu

K adsorpci $T_{CO_4^-}$, resp. ReO_4^- lze využít nespočet různých materiálů. Některé z nich zobrazuje tabulka 4, ze které je vidět relativně veliké možné rozpětí adsorpčních kapacit. Každý materiál má odlišné vlastnosti a povrchové skupiny. Je tedy možné, že vlastní mechanismus adsorpce bude u každého materiálu lehce odlišný.

adsorbent	$Q [mg \cdot g^{-1}]$	ref.
AC	14,4	(<u>Seo, 2012</u>)
AC	28,4	(<u>Li, 2019</u>)
ВС	5,1	(<u>Hu, 2015</u>)
ВС	13,4	(<u>Hu, 2020</u>)
ВС	46,5	(<u>Hu, 2016</u>)
mesoporezní SiO ₂	26,7	(<u>Chung, 2011</u>)
nano-SiO ₂	4,9	(<u>Li, 2015</u>)
organojíl	14,0	(<u>Li, 2019</u>)
polymerové částice	62,8	(<u>Shu, 2015</u>)
zesíťovaná řasa	30,5	(<u>Xiong, 2013b</u>)

Tab. 4: Adsorpční kapacity Q rhenistanu na různých typech materiálů.

Mechanismus adsorpce TcO_4^- na AC a BC závisí na obsažených povrchových funkčních skupinách materiálu. Přesný mechanismus zatím není úplně přesně znám. Podle <u>Daňo a kol. (2017)</u> jsou hlavními skupinami, kde se váže TcO_4^- , karboxylové kyseliny anebo dochází k přímé vazbě na uhlíku za vzniku –C–TcO₄. Na karboxylových kyselinách existují dvě možná místa k vytvoření vazby s TcO_4^- , a to –OH a –C=O, jejichž možný mechanismus nastiňují rovnice (1) a (2). K vazbě přes –C=O dochází při nižší kyselosti.

$$R - C - OH + T_{c}O_{4}^{-} \rightarrow R - C - OT_{c}O_{3} + OH^{-}$$
(1)

$$R - CO \dots H^{+} + TcO_{4}^{-} \rightarrow R - CO \dots H \dots OTcO_{3}$$
⁽²⁾

2 Experimentální část

2.1 Použité chemikálie a přístroje

Chemikálie: NH₄ReO₄ (\geq 99%, Sigma-Aldrich, St. Louis, USA), [^{99m}Tc]NaTcO₄ (DRN 4329 Ultra Technekow FM 2, 15–43,00 GBq radionuclide generator, Mallinckrodt Medical B. V., Petten, Netherlands), 0,9% NaCl (p. a., Lach-Ner, s. r. o., Neratovice, ČR), HNO₃ (65%, Lach-Ner, s. r. o., Neratovice, ČR), HCl (35%, Lach-Ner, s. r. o., Praha, ČR).

Přístroje a pomůcky: NV 3102 se studnovým NaI(Tl) detektorem typ NKG 314 (Tesla VÚPJT Přemyšlení, Československo), peristaltická pumpa PCD-22 (Kouřil, Kyjov, ČR), sběrač frakcí Model 2110, Life Science Research (Bio-Rad, Hercules, USA), kolona (výška 2,1 cm a průměrem 0,45 cm, což odpovídá prázdnému objemu 1,336 cm³), automatický titrátor TIM845 (Radiometer Analytical, Loveland, USA), pH metr PHM220 MeterLab (Radiometer Analytical, Loveland, USA) s kombinovanou pH elektrodou XC161-9 (Radiometer Analytical, Loveland, USA), ionizační komora PTW Curiementor 2 (PTW, Freiburg, Německo), EPR spektrometr Bruker X-/Q-band E580 FT/CW ELEXSYS spektrometr, NITON XL3t 900 XRF Analyzer s GOLDD Technology (Thermo Scientific, USA), držák na vzorek SC-4331 (Premier Lab Supply, USA) a 4 μm folie 3252 ULTRALANE[®] (Spex SamplePrep, USA).

2.2 Charakterizace vzorků

Tabulka 5 popisuje vzorky AC, které byly připraveny v Ústavu polymerů Slovenské akademie věd, a vzorky BC připravené v Rakouském technologickém institutu v Tullnu. Přípravu a základní charakterizaci vzorků AC provedli <u>Rajec</u> <u>a kol. (2015)</u> a vzorků BC uskutečnili <u>Rajec a kol. (2016)</u>, <u>Frišták a kol. (2017)</u> a <u>Micháleková-Richveisová a kol. (2017)</u>.

typ	vzorek	výchozí materiál	úprava
	А	celulóza	1 h pyrolýza při 700 °C, promytí, sušení 110 °C, ozáření 12 MGy γ záření z ⁶⁰ Co
AC	В	celulóza	45% KOH, sušení, 1 h pyrolýza při 800 °C, promytí, sušení při 110 °C, ozáření 12 MGyγ záření z 60Co
	WC1	bukové dřevěné odřezky	2 h pyrolýza při 500 °C v N ₂ , prosetí 0,5–1 mm, sušení, ozáření 12 MGy γ záření z ⁶⁰ Co
BC	WC2	bukové dřevěné odřezky	100 g WC1 impregnovaný 0,2M Fe(NO ₃) ₃ , 12 h sušení při 105 °C, promytí dest. H ₂ O, sušení, ozáření 12 MGy γ záření z ⁶⁰ Co
	GW1	zahradní odpad	2 h pyrolýza při 500 °C v N ₂ , prosetí 0,5–1 mm, sušení, ozáření 12 MGy γ záření z ⁶⁰ Co
	GW2	zahradní odpad	100 g GW1 impregnovaný 0,2M Fe(NO ₃) ₃ , 12 h sušení při 105 °C, promytí dest. H ₂ O, sušení, ozáření 12 MGy γ záření z ⁶⁰ Co
	CC1	kukuřičný klas	2 h pyrolýza při 500 °C v N₂, prosetí 0,5 – 1 mm, sušení, ozáření 12 MGy γ záření z ⁶⁰ Co
	CC2	kukuřičný klas	100 g CC1 impregnovaný 0,2M Fe(NO ₃) ₃ 12 h sušení při 105 °C, sušení, promytí dest. H ₂ O, sušení, ozáření 12 MGy γ záření z ⁶⁰ Co

Tab. 5: Popis vzorků AC a BC a jejich přípravy.

2.2.1 Povrchový náboj

Pro výpočet povrchového náboje σ vzorku byly provedeny dvě titrace – jedna do kyselé (pomocí HCl) a druhá do zásadité oblasti (pomocí NaOH). Titrace byly provedeny na automatickém titrátoru TIM845 v inertní atmosféře N₂.

V titrační nádobce bylo suspendováno 0,2 g vzorku v 50 ml destil. vody. Titrační nádobka se vzorkem byla probublávána dusíkem. První titrace probíhala do kyselé oblasti s přídavky po 0,05 ml HCl o koncentraci 0,1 mol·dm⁻³. Titrace skončila při dosažení hodnoty pH rovné 3. V druhé titraci se postupovalo do zásadité oblasti s přídavky po 0,05 ml NaOH o koncentraci 0,1 mol·dm⁻³. S přídavky bylo pokračováno do hodnoty pH rovné 10,5.

Modelování povrchového náboje

Modelování je založeno na neelektrostatickém rovnovážném chemickém modelu (CEM) a na modelu iontové výměny (IExM), jež aplikovali např. <u>Štamberg</u> <u>a kol. (2016)</u>. Jeho podstata tkví v popisu povrchu adsorbentu pomocí dvou protolytických reakcí (3) a (4) a jedné reakce iontové výměny (5). Kde =SO⁻, =SOH⁰ a =SOH₂⁺ jsou označením okrajových míst (funkčních skupin), kterých náboj je závislý na pH kapalné fáze (v literatuře jsou označovány jako tzv. *edge sites*) a X⁻ je označením pro funkční skupiny se stálým záporným nábojem (tzv. *layer sites*).

$$\equiv \mathrm{SO}^{-} + \mathrm{H}^{+} \leftrightarrow \equiv \mathrm{SOH}^{0} (K_{1})$$
(3)

$$\equiv \mathrm{SOH}^0 + \mathrm{H}^+ \leftrightarrow \equiv \mathrm{SOH}_2^+ \quad (K_2) \tag{4}$$

$$\equiv XNa + H^+ \leftrightarrow \equiv XH + Na^+ \quad (K_3) \tag{5}$$

Kde K_{1} , K_{2} , K_{3} jsou rovnovážné konstanty rovnic (3)–(5).

$$K_1 = \frac{[\text{SOH}^0]}{[\text{SO}^-][\text{H}^+]} \tag{6}$$

$$K_2 = \frac{[\text{SOH}_2^+]}{[\text{SOH}^0][\text{H}^+]} \tag{7}$$

$$K_{3} = \frac{[XH][Na^{+}]}{[XNa][H^{+}]}$$
(8)

Pro výpočet jsou důležité následující bilanční vztahy (9) a (10) a rovnice (11) až (13) sloužící k popisu (modelování) tohoto systému.

$$\Sigma \operatorname{SOH} = [\operatorname{SOH}_2^+] + [\operatorname{SOH}^0] + [\operatorname{SO}^-]$$
(9)

$$\Sigma X = [XNa] + [XH] \approx [X^{-}] + [XH]$$
(10)

Vypočtený povrchový náboj σ_{cal} se rovná součtu náboje na okrajových místech σ_{ES} a náboje na funkčních skupinách se stálým záporným nábojem σ_{LS} .

$$\sigma_{\rm cal} = \sigma_{\rm ES} + \sigma_{\rm LS} \tag{11}$$

Poté hodnotu povrchového náboje (σ_{cal})_i pro *i*-tý bod titrace, kde *i* = 1, 2, 3, … *np*, kde *np* označuje počet experimentálních bodů, lze vypočítat jako funkci koncentrace vodíkových iontů (σ_{cal})_{*i*} = *f*([H⁺]_{*i*}), která je vhodná pro fitování experimentálních hodnot titrační křivky, tj. hodnot získaných výpočtem pomocí rovnice (14). Jak je patrné z rovnice (11), výše zmíněná funkce je dána vztahy (12) a (13).

$$(\sigma_{\rm ES})_i = \frac{(\Sigma \,\rm SOH)(K_1 K_2 [\rm H^+]_i^2 + 1)}{1 + K_1 [\rm H^+]_i + K_1 K_2 [\rm H^+]_i^2}$$
(12)

$$(\sigma_{\rm LS})_i = \frac{(\Sigma X)[Na^+]}{[Na^+]_i + K_3[H^+]_i}$$
(13)

Experimentálně naměřené hodnoty povrchového náboje pro i-tý bod titrační křivky (σ_{exp})_{*i*}, jak již bylo uvedeno, lze vypočíst podle vztahu (14).

$$(\sigma_{\exp})_i = V_{\Sigma} \frac{\left(C_{a,i} - C_{b,i} + [OH^-]_i - [H^+]_i\right)}{m}$$
(14)

Kde V_{Σ} je celkový objem kapalné fáze, který lze vypočítat podle vztahu (15), $C_{a,i}$ a $C_{b,i}$ jsou celkové koncentrace kyseliny (HCl), resp. zásady (NaOH) (viz vztah (16)) a *m* je hmotnost pevné fáze.

$$V_{\Sigma} = V_0 + v_H + v_{OH} \tag{15}$$

$$C_{a} = \frac{v_{\rm H} c_{\rm H}}{V_{\Sigma}} \qquad C_{\rm b} = \frac{v_{\rm OH} c_{\rm OH}}{V_{\Sigma}} \tag{16}$$

Kde V_0 je původní objem kapalné fáze, v_H a v_{OH} je spotřebovaný objem HCl, resp. NaOH při titraci, c_H a c_{OH} je koncentrace roztoku HCl, resp. NaOH.

K modelování, resp. k výpočtu, povrchového náboje byl použit softwarový produkt Famulus (Dvořák, 1991) a kód P46DNLRG.fm, který byl založen na aplikaci Newtonovy-Raphsonovy vícedimenzionální metody nelineární regrese a regresních funkcí, resp. vztahů (12) a (13). V průběhu procesu regrese (fitování) se hledaly hodnoty veličin K_1 , K_2 , K_3 , Σ SOH a Σ X. Jako kritérium spolehlivosti fitu byla používána hodnota WSOS/DF (Weighted Sum Of Squares divided by the
Degrees of Freedom), což je suma čtverců odchylek experimentální a vypočítané hodnoty dělená počtem stupňů volnosti (tj. počet experimentálních bodů minus počet hledaných veličin) a čtvercem relativní směrodatné odchylky. WSOS/DF je definované vztahem (17). Fit je přijatelný, když platí: $0.1 \le WSOS/DF \le 20$.

WSOS/DF =
$$\frac{\chi^2}{n_i} = \frac{1}{n_i} \frac{\sum (SSq)_i}{Sq_i^2}$$
 (17)

Kde χ^2 je chí kvadrát test, n_i je počet stupňů volnosti (počet experimentálních hodnot snížený o počet hledaných parametrů), (*SSq*)_i je *i*-tý čtverec odchylky experimentální a vypočtené hodnoty a *Sq_i* je relativní směrodatná odchylka *i*-té experimentální hodnoty (zde, na základě experimentálních dat, zadána jako konstantní hodnota = 0,10).

2.2.2 Elektronová paramagnetická rezonance

Elektronová paramagnetická rezonance (EPR) je kvalitativní analytická metoda, používající se ke stanovení atomů obsahující nepárový elektron, který obsahují především paramagnetické látky nebo radikály. Tato metoda je založena na principu interakce elektromagnetického záření (v mikrovlnné oblasti) se vzorkem obsahující nepárový elektron v magnetickém poli (<u>Brustolon, 2009</u>).

V EPR se měří intenzita absorpce mikrovlnného záření v závislosti na postupně zvyšující se magnetické indukci. EPR spektrum je často uváděno jako derivace absorpční křivky v závislosti na magnetické indukci. Jednotkou magnetické indukce je tesla (T), ale častěji se používá jednotka gauss (G). Mezi těmito jednotkami platí $1T=10^4$ G (Weil, 2007).

Metodou EPR lze stanovovat pouze atomy nebo molekuly v paramagnetickém stavu. Tato metoda se používá ke stanovení především volných radikálů, přechodných kovů včetně aktinoidů, systémů s jedním nebo více nepárovými elektrony (tripletový stav) a systémy s vodivostními elektrony (<u>Weil, 2007</u>).

Pomocí EPR byly zkoumán stav železa, který se mohl změnit po ozáření vzorku. Měření proběhlo na Fyzikálním ústavu Akademie věd ČR na přístroji Bruker X/Q-band E580 FT/CW ELEXSYS spektrometr při mikrovlnných frekvencích 9,3 – 9,5 GHz při pokojové teplotě.

2.2.3 Rentgenová fluorescentní spektroskopie

Rentgenová fluorescenční spektroskopie (X-ray fluorescence spectrometry, XRF) je metoda založená na měření energie emitovaného charakteristického rentgenového záření vzorkem po jeho ozáření rentgenovým zářením. Výtěžek fotonů charakteristického rentgenového záření úměrně stoupá s rostoucím protonovým číslem. Touto metodou nelze stanovit prvky lehčí než sodík. Výsledné spektrum je závislost intenzity charakteristického rentgenového záření (často počtů impulsů) na jeho energii. Pozice píku (energie charakteristického rentgenového záření) je kvalitativní údaj. Kvantitu lze stanovit z plochy pod píkem, která je přímo úměrná koncentraci daného prvku (<u>Donais, 2018</u>).

XRF spektrometr (NITON XL3t 900Analyzer s GOLDD Technology) byl zapnut v modu "mine". Přes držák na vzorek SC-4331 (Premier Lab Supply, USA) byla napnuta 4 µm folie (3252 ULTRALANE[®], Spex SamplePrep, USA). Vzorek byl nasypán do držáku, který byl se vzorkem vložen do analytického stativu uvnitř spektrometru. Poté už následovalo vlastní měření.

2.3 Vsádkové experimenty

Vsádkové experimenty na vzorcích BC zahrnovaly tři skupiny experimentů, a to stanovení procenta adsorpce TcO_4^- , připomeňme za použití ReO_4^- jako nosiče, v závislosti na pH roztoku, stanovení kinetiky a stanovení izotermy. Tyto experimenty již byly provedeny dříve a jsou uvedeny v <u>Kujan (2018)</u>. Zde je nutné poznamenat, že vzorky A a B uvedené v této práci nejsou totožné se vzorky A a B uvedených v <u>Kujan (2018)</u>.

2.4 Dynamické experimenty

2.4.1 Průnikové křivky

Prvně byl připraven zásobní roztok ReO_4^- o dané koncentraci pro konkrétní vzorek. Zásobní roztok byl upraven na požadované pH pomocí HCl (viz Tab. 6) a označen roztokem stopovače ^{99m} TcO_4^-. Koncentrace stopovače u každého vzorku se pohybovala mezi 10⁻¹³ – 10⁻¹² mol·dm⁻³ (vypočítáno měřením standardu na ionizační komoře s isofaktorem 527). Z tohoto roztoku bylo odpipetováno 0,5 ml do měřící ampulky, která sloužila jako první standard. Nejprve byl do kolony (výška 2,1 cm a průměr 0,45 cm) navážen vzorek s hmotností *m* uvedenou v tabulce 6. Aparatura pro měření průnikové křivky byla sestavena podle schématu uvedeném na obrázku 3. Druhý standard sloužil pouze pro kontrolu, zda se nějaká část zásobního roztoku neadsorbuje na stěnu hadičky. Standard byl připraven odběrem 0,5 ml zásobního roztoku z třícestného ventilu před kolonou.



Obr. 3: Schéma aparatury pro měření průnikové křivky. Podle Daňo a kol. (2020).

Vzorek	$c_{\text{ReO}_{4}^{-}}$ [mmol·dm ⁻³]	<i>m</i> [mg]	pН	$Q_{\rm v}$ [ml·h ⁻¹]	u [cm·min ⁻¹]
А	0,1	250,7	2	5,93	0,18
В	1,0	432,9	2	6,10	0,19
WC1	0,1	469,9	1	5,87	0,23
WC2	0,5	514,7	1	6,59	0,24
GW1	0,1	406,0	1	6,10	0,20
GW2	0,1	468,6	1	6,09	0,22
CC1	0,1	396,0	1	6,34	0,26
CC2	0,1	410,2	1	5,92	0,24

Tab. 6: Parametry experimentů, kde c_{ReO_i} je koncentrace rhenistanu zásobního roztoku, m je hmotnostvzorku navážená do kolony, Q_V je průtoková rychlost kolonou a u je lineární průtoková rychlost vztažená na
volný průřez vrstvy.

Poté byly současně zapnuty peristaltická pumpa a časovač na sběrači frakcí. Doba sběru jedné frakce byla 6 minut. Výkon pumpy odpovídal lineární průtokové rychlosti vztažené na volný průřez vrstvy pro vzorky v rozmezí 0,18 až 0,26 cm·min⁻¹. Každá frakce vážila přibližně 0,6 g. Takto bylo odebráno alespoň 20 frakcí. Z každé frakce bylo odpipetováno 0,5 ml roztoku do měřící ampulky. Jako poslední byl připraven třetí standard odpipetováním 0,5 ml zásobního roztoku do měřící ampulky.

Všechny odebrané frakce a standardy byly změřeny studnovým detektorem NaI(Tl) (viz kap. 2.1). Měření probíhalo po dobu 100 s. S měřením první ampulky byly spuštěny stopky a u každého dalšího měřeného vzorku byla poznamenána uplynulá doba od začátku měření. Poté se hodnoty četností všech frakcí opravily na přeměnu během doby měření.

Modelování průnikových křivek

K modelování průnikových křivek byl použit model průnikových křivek, který odvodili <u>Daňo a kol. (2020</u>), jehož základní princip je shrnut níže.

Model je řešením advekčně-disperzní rovnice v 1-D (18), tzv. rovnovážné dynamiky adsorpce, která udává závislost změny koncentrace kapalné fáze na výstupu *C* při dynamických kolonových experimentech na čase *t*.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_{\rm d}}{R_{\rm s}} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{u}{R_{\rm s}} \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\lambda}{R_{\rm s}} \Big(C + \frac{\rho}{\theta} f(C) \Big) + \dots$$
(18)

Kde D_d je hydrodynamický disperzní koeficient, R_s je retardační faktor, x je uražená vzdálenost vody za dobu t, u je průsaková rychlost skrz kolonu, λ je přeměnová konstanta, ρ je sypná hmotnost pevné fáze a θ je porozita adsorbentu.

Při řešení rovnice (18) se zanedbá radioaktivní přeměna, dosadí počáteční $(C_t = 0, x = 0 \text{ při } t_0 = 0)$ a okrajové $[C(0,t), x(0,k_{int})]$ podmínky a vyjádří se aktivita místo koncentrace $(C \sim A)$. Výsledkem řešení výše zmíněné rovnice je komplementární chybová funkce erfc, jež je definována např. v <u>Olver (2010)</u>. Pro výpočet teoretické relativní aktivity $(A_{rel})_{teor}$ platí vztah (19) pro hodnoty $(A_{rel})_{teor} \leq 0.5$ a $(R_s)_{teor} - n_{PV} \geq 0$ a vztah (20) pro $(A_{rel})_{teor} > 0.5$ a $(R_s)_{teor} - n_{PV} < 0$, který byl odvozen ze vztahu (19), protože platí erfc(-x)=2-erfc(x).

$$(A_{\rm rel})_{\rm teor} = \frac{(A_{\rm ts})_{\rm teor}}{A_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{(R_{\rm S})_{\rm teor} - n_{\rm PV}}{2\sqrt{\frac{(R_{\rm S})_{\rm teor} \cdot n_{\rm PV}}{P_e}}} \right]$$
(19)

$$(A_{\rm rel})_{\rm teor} = \frac{(A_{\rm ts})_{\rm teor}}{A_0} = 1 - \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[-\frac{(R_{\rm S})_{\rm teor} - n_{\rm PV}}{2\sqrt{\frac{(R_{\rm S})_{\rm teor} \cdot n_{\rm PV}}{P_e}}} \right]$$
(20)

Kde $(A_{rel})_{teor}$ je teoretická relativní aktivita, $(A_{tS})_{theor}$ je teoretická hodnota aktivity kapalné fáze v čase t_S , A_0 je aktivita standardu, $(R_S)_{teor}$ je teoretický retardační faktor, n_{PV} je počet pórových objemů vodní fáze vytékající z kolony častěji udávané jako počet objemů lůžka (bed volume, BV) a *Pe* je Pecletovo číslo.

Retardační faktor R_s udává míru zadržení či zpomalení dané složky. Je definován jako závislost rovnovážné koncentrace *C* sledované komponenty mezi pevnou a kapalnou fází. Tuto závislost lze zapsat vztahem (21).

$$R_{\rm S} = 1 + \frac{\rho}{\theta} \frac{dq}{dC} \tag{21}$$

Kde ρ je sypná hmotnost pevné fáze, θ je porozita vrstvy adsorbentu, q je rovnovážná koncentrace sledované komponenty v pevné fázi a dq/dC je první derivace rovnovážné izotermy v bodě (C, q).

Ke stanovení retardačního faktoru byl zvolen nelineární model adsorpční izotermy, a sice Freundlichovy izotermy, kterou lze zapsat pomocí vztahu (22).

$$q = k_{\rm F} C^{n_{\rm F}} \tag{22}$$

Kde k_F je adsorpční kapacitní koeficient, *C* je rovnovážná koncentrace sledované komponenty v kapalné fázi a n_F je koeficient charakterizující tvar izotermy.

Dosazením derivace rovnovážné izotermy frendlichova typu (22) do vztahu (21) lze získat závislost R_s na relativní aktivitě A_{rel} , viz vztah (23).

$$R_{\rm S} = 1 + \frac{\rho}{\theta} n_{\rm F} k_{\rm F} (A_{\rm rel} \cdot C_0)^{n_{\rm F} - 1}$$

$$\tag{23}$$

Kde C_0 je původní koncentrace (nebo aktivita) dané komponenty ve vstupní kapalné fázi.

K modelování (výpočtu) průnikové křivky byl použit softwarový produkt Famulus (<u>Dvořák, 1991</u>) a kód PNLRPA12.fm, který byl založen na aplikaci Newtonovy-Raphsonovy vícedimenzionální metody nelineární regrese a regresních funkcí, resp. vztahů (19), (20) a (23). V průběhu procesu regrese (fitování) se hledaly hodnoty veličin k_F , *Pe* a n_F . Jako kritérium spolehlivosti fitu byla opět používána hodnota WSOS/DF, daná vztahem (17). Fit je přijatelný, pokud platí: $0,1 \le WSOS/DF \le 20$.

3 Výsledky a diskuse

3.1 Charakterizace vzorků

3.1.1 Měrný povrch

Měrné povrchy vzorků AC stanovili <u>Rajec a kol. (2015)</u> na A (337 m²·g⁻¹) a B (509 m²·g⁻¹) a vzorků BC byl stanoven v předešlé práci <u>Kujan (2018)</u>. Měrné povrchy vzorků BC byly stanoveny rovny WC1 (31,3 m²·g⁻¹), WC2 (23,6 m²·g⁻¹), GW1 (16,8 m²·g⁻¹), GW2 (16,7 m²·g⁻¹), CC1 (1,4 m²·g⁻¹) a CC2 (1,7 m²·g⁻¹). Nejistota všech měrných povrchů byla menší než 5 %.

3.1.2 Povrchový náboj

Na obrázcích 4 a 5 jsou naměřené hodnoty z titrací vzorků A a B. Je vidět, že výchozí pH obou vzorků (bez přídavku titračního činidla) se pro obě titrace významně neliší v porovnání se vzorky GW1 a WC1 uvedenými na obrázcích 6 a 7.



Obr. 4: Titrace vzorku A: a) titrace do kyselé oblasti (doleva) a b) titrace to zásadité oblasti (doprava).



Obr. 5: Titrace vzorku B: a) titrace do kyselé oblasti (doleva) a b) titrace to zásadité oblasti (doprava).



Obr. 6: Titrace vzorku GW1: a) titrace do kyselé oblasti (doleva) a b) titrace to zásadité oblasti (doprava).



Obr. 7: Titrace vzorku GW2: a) titrace do kyselé oblasti (doleva) a b) titrace to zásadité oblasti (doprava).



Obr. 8: Titrace vzorku WC1: a) titrace do kyselé oblasti (doleva) a b) titrace to zásadité oblasti (doprava).

Naměřené titrační křivky, jak do kyselé, tak do zásadité oblasti vzorků GW1, GW2 a WC1 jsou na obrázcích 6–8. U vzorků GW1 a WC1 je vidět jejich rozdílné počáteční pH mezi titracemi do kyselé a do zásadité oblasti. Pravděpodobně to bylo způsobeno rozdílnými povrchovými vlastnostmi studovaných vzorků. I když nelze vyloučit i přítomnost různých nečistot, event. experimentální chybu. Také se mohlo stát, že na povrchu vzorku byl různý obsah relativně volně naadsorbovaných látek, které mohly ovlivnit pH. Další možností nerovnosti výchozího pH by mohla být nedosažení rovnovážného stavu mezi vzorkem a roztokem. Z titračních křivek vyplývá, že adsorpce probíhá mechanizmem iontové výměny a tvorbou chemických vazeb.

Výpočet povrchového náboje σ byl proveden, jak je popsáno výše, použitím softwaru Famulus a kódu P46DNLRG.fm (viz kap. 2.2.1). Výsledky jsou graficky vyhodnoceny na Obr. 9. Teoretické a experimentální povrchové náboje jsou ve shodě kromě vzorku A. U všech vzorků platí, že povrchový náboj v kyselé oblasti klesá s rostoucím pH až k nule; po překročení izoelektrického bodu povrchový, záporný, náboj s rostoucím pH opět roste. U vzorku GW1 je vidět, že impregnací Fe(NO₃)₃ došlo ke změně izoelektrického bodu.

Na obrázku 10 jsou zobrazeny závislosti zastoupení jednotlivých forem povrchových skupin na pH, a sice SOH_2^+ , SOH_0 , SO^- a X⁻.

Vzorek	K_1	$\sigma(K_1)$	<i>K</i> ₂	$\sigma(K_2)$	<i>K</i> ₃	$\sigma(K_3)$	ΣSOH [mol·kg ⁻¹]	$\sigma(\Sigma SOH)$ [mol·kg ⁻¹]	ΣΧ	σ(ΣΧ)	WSOS/DF
А	5,49·10 ²¹	8,5·10 ⁷	1,29.1011	1,6·10 ⁹	1,84.105	3,82·10 ³	0,0892	3,6.10-4	0,091	8,72·10 ⁷	7,02
В	6,35·10 ¹¹	7,4·10 ¹⁰	9,06·10 ⁶	1,7.106	5,55·10 ³	1,2.105	5,16	0,47	0,0112	0,0059	8,54
WC1	1,36.1012	1,1.1012	1,18.106	1,8.104	528	16	0,292	0,0016	0,208	0,0014	2,58
GW1	2,25.1011	7,4·10 ⁹	4,95·10 ⁵	3,5·10 ³	273	45	0,386	0,0019	0,0475	2,9·10 ⁻⁴	7,51
GW2	6,41·10 ¹¹	7,4·10 ¹⁰	1,78.106	3,5·10 ⁴	1,19.107	5,6·10 ⁵	0,190	0,0013	0,0219	5,32·10 ⁻⁴	3,86

Tab. 7: Vypočítané parametry CEM+IExM modelu, kde σ značí nejistotu dané veličiny.



e) vzorek WC1

Obr. 9: Závislost povrchového náboje σ na pH vzorků a) A, b) B, c) GW1, d) GW2 a e) WC1.



Obr. 10: Závislost zastoupení F jednotlivých forem povrchových skupin na pH vzorků a) A, b) B, c) GW1, d) GW2 a e) WC1.

3.1.3 Elektronová paramagnetická rezonance

Cílem analýzy EPR pro vzorky BC bylo pozorování vlivu γ záření s absorbovanou dávkou 12 MGy. Jedná se především o signály pocházejících z imobilizovaných elektronů, které vznikly vlivem γ záření (<u>Galamboš, 2012</u>) nebo pocházejí z nenasycených chemických vazeb (carbon dangling bonds; CDB). Byla zjištěna změna formy železa před a po ozáření. U vzorků WC1 a WC2 (viz Obr. 11) je vidět přítomnost signálu MO (molekulový orbital) Fe³⁺ a jeho úplnou absenci v ozářeným vzorku WC2i. Spektrum taktéž obsahuje stopy rombického Fe³⁺ (v grafech označován jako Fe³⁺_r). Signály pocházející od CDB jsou překryty nehomogenní širší čarou se slabě rozlišitelnou strukturou. Tyto signály CDB odpovídají *g* faktoru přibližně 2 a lze je nalézt v oblasti magnetického pole kolem 4000 G. Ozáření vzorku WC2 vedlo k malému poklesu CDB a Fe³⁺ signálu.



Obr. 11: EPR spektrum neozářených vzorků WC1, WC2 a ozářeného vzorku WC2 (WC2i).

Spektrum vzorku GW1 poměrně odpovídá modelovému spektru (viz Obr. 12b). Je vidět, že vzorek GW2 a ozářený vzorek GW2i obsahuje rombické Fe³⁺. Ze spektra vzorku GW2 je vidět, že obsahuje další neznámé složky označené šipkou. Pro vzorek GW1 byly nalezené signály neznámého původu. Jsou označené šipkou směřující dolů na Obr. 12a a hřebenem na Obr. 12b. Polohy rezonančních čar u vzorku GW1 s dostatečně dlouhými relaxačními časy jsou zřejmě způsobeny víceelektronovým iontem. Podobně jako u vzorku a WC2, mělo ozáření vzorku GW2 podobný účinek, kdy došlo ke snížení Fe³⁺ signálu a nízkému poklesu intenzity CDB signálu.

Vzorky CC1, CC2 a ozářený vzorek CC2i jsou podobné vzorkům GW1, GW2 a ozářenému vzorku GW2 v jejich paramagnetických centrech, ale u vzorků GW1 a GW2 se projevil zřetelnějším Fe³⁺ signál. Ze spektra na obrázku 13b je vidět, že ozářením vzorku CC2 došlo k vymizení Fe³⁺ signálu. Spektrum vzorku CC2 naznačuje přítomnost magneticky uspořádaného Fe³⁺. Po ozáření vzorku CC2 dochází k poklesu CDB signálu.



Obr. 12: *a*) EPR spektrum vzorků GW1, GW2 a ozářeného vzorku GW2 (GW2i). b) EPR spektrum přiblížené vertikálně. c) DCB spektrum.



Obr. 13: *a*) EPR spektrum vzorků CC1, CC2 a ozářeného vzorku CC2 (CC2i). *b*) EPR spektrum přiblížené horizontálně. *c*) DCB spektrum.

3.1.4 Rentgenová fluorescenční spektroskopie

Anoda rentgenky použité při měření vzorků B a BC se skládala z prvků Fe, Ni a W. Píky těchto prvků se tedy budou vyskytovat v každém měření a nelze tímto říci, zda tyto prvky vzorek obsahoval. K pozadí se dále připisují pík o energii 11,4 keV a píky mezi energiemi 20–25 keV. Vyhodnocením XRF spekter vzorků (viz Obr. 14–20) bylo určeno prvkové složení vzorků, které shrnuje Tab. 8. Metodou XRF nelze stanovit prvky lehčí než je sodík, proto i když se jedná o vzorky bohaté na uhlík, tak jej nenajdeme ve spektru.

Všechny vzorky obsahovaly Ar, K, Ca, Mn, Zn, Rb a Sr. Ve vzorcích lze předpokládat přítomnost Ag namísto Ar, u kterých dochází k překryvu čar K od Ar a čar L od Ag. Vzorek B (viz Obr. 14) obsahoval navíc prvky Cr a Cu. Vzorky WC1 (viz Obr. 15) a WC2 (viz Obr. 16) podle jejich XRF spekter obsahovaly ještě navíc prvky Ti a Pb. Vzorek GW1 (viz Obr. 17) neobsahoval kromě společných prvků žádný jiný a vzorek GW2 (viz Obr. 18) obsahoval navíc prvek Y. Z XRF spekter vzorků CC1 (viz Obr. 19) a CC2 (viz Obr. 20) bylo zjištěno, že kromě výše uvedených prvků obsahují navíc Cl a Cr.

Rozdíly v prvkovém složení budou nejspíše způsobeny různým výchozím materiálem při přípravě vzorku. Prvkové složení závisí na prostředí, ve kterém rostlina vyrůstala, a na jí přijímanými živinami.

	В	WC1	WC2	GW1	GW2	CC1	CC2
Cl						~	~
Ar	~	~	√	~	~	~	~
К	~	~	✓	~	√	√	~
Ca	~	~	~	~	~	~	~
Cr	~					~	~
Ti		~	~				
Mn	~	~	~	~	~	~	~
Cu	~						
Zn	~	~	√	~	√	√	~
Br						~	~
Rb	~	~	√	~	√	√	~
Sr	~	~	~	~	~	~	~
Y					√		
Pb		~	~				

Tab. 8: Stanovené prvkového složení vzorků pomocí XRF analýzy.



Obr. 14: XRF spektrum vzorku B.



Obr. 15: XRF spektrum vzorku WC1.



Obr. 16: XRF spektrum vzorku WC2.



Obr. 17: XRF spektrum vzorku GW1.



Obr. 18: XRF spektrum vzorku GW2.



Obr. 19: XRF spektrum vzorku CC1.





3.2 Vsádkové experimenty

Vsádkové experimenty zahrnovaly stanovení procenta adsorpce TcO_4^- v závislosti na pH roztoku, stanovení kinetiky adsorpce a stanovení rovnovážné izotermy vzorků (<u>Kujan, 2018</u>).

V první sérii experimentů se hledalo optimální pH, při kterém má vzorek nejvyšší procento adsorpce pro TcO_4^- . U všech vzorků byla pozorována nejvyšší procenta adsorpce při pH mezi 1 až 2, proto další experimenty proběhly při těchto pH. Kinetika adsorpce u vzorků GW1, GW2, WC1 a WC2 naznačila podobný průběh adsorpce. U těchto vzorků bylo dosaženo po 4 hodinách procenta adsorpce 90 %. Vzorky CC1 a CC2 se vyznačovaly výrazně pomalejší kinetikou. Po 4 hodinách procento adsorpce dosáhlo zhruba 50 %. Proložením hodnot izoterem pomocí Langmuirovy adsorpční izotermy byly určeny maximální kapacity Q_L (viz Tab. 9) (Kujan, 2018).

3.2.1 Kapacita vzorků

Hodnota celkové kapacity Q byla vypočtena programem Famulus (<u>Dvořák,</u> <u>1991</u>) z parametrů získaných fitem Freundlichovou izotermou, které jsou uvedené v předešlé práci <u>Kujan (2018)</u>. Všechny uvedené kapacity odpovídají měření při teplotě (23 ± 1) °C.

Z tabulky 9 je vidět, že celkové kapacity podle výpočtu z Langmuirovy adsorpční izotermy Q_L jsou vyšší než celkové kapacity vypočtené programem Famulus Q_F . Tento rozdíl bude pravděpodobně způsoben pomalou kinetikou vzorků. Výsledek celkové kapacity podle výpočtu z Langmuirovy adsorpční izotermy vzorku GW2 nelze brát jako směrodatný. Pro zjištění přesnější hodnoty by bylo nutno opakovat měření znovu.

Vzorek	Q _F [mmol·kg ⁻¹]	$Q_{\rm F}$ [mg·g ⁻¹]	Q _L [mmol·kg ⁻¹]	$Q_{\rm L}$ [mg·g ⁻¹]
А	8,07	2,019		
В	30,60	7,656		
WC1	5,45	1,364	56,3 ± 2,9	14,09 ± 0,73
WC2	10,00	2,502	52,7 ± 4,8	13,2 ± 1,2
GW1	2,27	0,568	395 ± 95	99 ± 24
GW2	5,59	1,399	7000 ± 14000	1751 ± 3502
CC1			8,9 ± 5,7	$2,2 \pm 1,4$
CC2	0,23	0,058	$10,2 \pm 1,4$	2,55 ± 0,35

Tab. 9: Vypočtené celkové kapacity Q_F vypočtené programem Famulus pomocí kódu PNLRPA12.fm. V porovnání se vypočtenými maximálními kapacitami $Q_L z$ fitu Langmuirovy adsorpčních izoterem uvedených v <u>Kujan (2018)</u>.

Tabulka 4 obsahuje adsorpční kapacity Q rhenistanu na různých vzorcích. Porovnáním hodnot adsorpčních kapacit Q z tabulky 4 a vzorků zkoumaných v této práci (viz Tab. 9) lze tvrdit, že vzorky vykazují srovnatelné až vyšší hodnoty. Avšak jejich kinetika je pomalá, tedy nutná doba kontaktu vzorku s rhenistanem by musela být dlouhá. Podle výpočtu programem Famulus dosáhl vzorek B nejvyšší hodnoty 7,7 mg·g⁻¹. Nejvyšší kapacity vypočtené z Langmuirovy izotermy Q_L dosahuje vzorek GW1 rovnou (99 ± 24) mg·g⁻¹.

3.3 Dynamické experimenty

3.3.1 Průnikové křivky

Z naměřených hodnot byla vypočtena relativní aktivita A_{rel} (24).

$$A_{\rm rel} = \frac{n}{n_{\rm std}} \tag{24}$$

Kde *n* je četnost impulsů dané frakce [CPS] opravená na přeměnu během doby měření a n_{std} je četnost impulsů prvního standardu [CPS]. Relativní aktivita A_{rel} spolu s vypočtenou teoretickou relativní aktivitou $(A_{rel})_{teor}$ (pomocí modelu uvedeného v kap. 2.4.1) byly vyneseny v závislosti na objemu proteklé kapalné fáze kolonou vyjádřené počtem objemů lóže (bed volume) *BV*, což je proteklý objem kolonou vztažený na objem kolony V_k (1,336 ml). Vynesením těchto závislostí vznikly průnikové křivky vzorků A, B, WC1, WC2, GW1, GW2, CC1 a CC2 (viz Obr. 21–23).

Na obrázku 21 jsou vidět průnikové křivky vzorků A a B. Průniková křivka vzorku A vykazuje do objemu 3 BV nárůst a pokles, poté opět roste až k hodnotě lehce pod 0,6. Z průnikové křivky vzorku B je vidět, že relativní aktivita *A*_{rel} začíná narůstat až od objemu 2 BV a pomalu roste až k hodnotě bezmála 0,6.

Z průnikové křivky vzorku WC1 (viz Obr. 22) je vidět do objemu 1 BV malý nárůst a pokles relativní aktivity A_{rel} , poté od 4 BV začíná růst. Hodnota relativní aktivity A_{rel} u vzorku WC2 stoupala pomaleji. Narůst relativní aktivity A_{rel} začal až od proteklého objemu 3 BV a vystoupala až k hodnotě přibližně 0,55.

Průnikové křivky vzorků GW1 a GW2 jsou zobrazeny na obrázku 23. U vzorku GW1 je vidět lehce rychlejší nárůst relativní aktivity A_{rel} než u vzorku GW2. Pomalejší nárůst relativní aktivity A_{rel} naznačuje vyšší kapacitu vzorku GW2 oproti vzorku GW1, což je v souladu s vypočtenými kapacitami (viz Tab. 9). Impregnací vzorku GW1 ionty Fe³⁺ došlo k navýšení kapacity. Vzorky CC1 a CC2 mají velice podobné průnikové křivky (viz Obr. 24). Oba vzorky dosahují maximální relativní aktivity *A*_{rel} lehce pod hodnotou 0,8. Vzorek CC1 má rychlejší nárůst než vzorek CC2.

Při plném nasycení daného vzorku v koloně dosáhne hodnota relativní aktivity $A_{\rm rel}$ rovné 1. Z časových důvodů a s ohledem na relativně krátký poločas přeměny ^{99m}Tc nebylo dosaženo u žádného ze vzorků plného nasycení kolony.



Obr. 21: Průnikové křivky vzorků A (+) a B (x). Body značí experimentálně získané hodnoty a spojitá křivka označuje vypočtené hodnoty.



Obr. 22: Průnikové křivky vzorků WC1 (+) a WC2 (x). Body značí experimentálně získané hodnoty a spojitá křivka označuje vypočtené hodnoty.



Obr. 23: Průnikové křivky vzorků GW1 (+) a GW2 (x). Body značí experimentálně získané hodnoty a spojitá křivka označuje vypočtené hodnoty.



Obr. 24: Průnikové křivky vzorků CC1 (+) a CC2 (x). Body značí experimentálně získané hodnoty a spojitá křivka označuje vypočtené hodnoty.

Z výše uvedeného modelu (viz kap. 2.4.1) byly vypočteny teoretické hodnoty relativní aktivity *A*_{rel} pomocí programu Famulus a kódu PNLRPA12.fm. Vypočtené parametry Freundlichovy izotermy, uvedené v Tab. 10, byly použity k výpočtu kapacity vzorků (viz kap. 3.2.1).

Vzorek	$k_{_{ m F}}$	n _F	Pe	WSOS/DF	
А	58,6 ± 1,8	$1,010 \pm 0,003$	1,810 ± 0,020	2,040	
В	141,0 ± 3,9	1,110 ± 0,004	$1,130 \pm 0,007$	0,222	
WC1	$54,5 \pm 0,2$	1,000 ± 0,010	2,900 ± 0,015	0 <i>,</i> 865	
WC2	4,9 ± 0,1	$0,768 \pm 0,004$	1,60 0± 0,021	0,168	
GW1	143,0 ± 5,5	1,200 ± 0,004	1,880 ± 0,020	0,429	
GW2	73,7 ± 0,3	$1,030 \pm 0,001$	2,490 ± 0,004	0,628	
CC2	133,0 ± 0,2	$1,440 \pm 0,001$	0,647 ± 0,003	0,703	

Tab. 10: *Vypočtené parametry fitu pomocí regresních funkcí, resp. vztahů (19), (20) a (23). Kde* k_F *je adsorpční kapacitní koeficient,* n_F *je koeficient charakterizující tvar izotermy a Pe je Pecletovo číslo.*

4 Závěr

V této práci byly prohloubeny poznatky o adsorpci TcO_4^- , za použití $ReO_4^$ jako nosiče, na vzorcích aktivovaného uhlí (AC) a biouhlí (BC). Vzorky aktivovaného uhlíku (A a B) byly připraveny pyrolýzou, kde vzorek B byl navíc chemicky aktivován pomocí KOH. Vzorky biouhlí WC1, GW1 a CC1 podstoupily pouze karbonizaci, kdežto vzorky biouhlí WC2, GW2 a CC2 byly před karbonizací naimpregnovány roztokem Fe(NO₃)₂. Impregnované vzorky dosáhly podobných nebo lepších adsorpčních vlastností.

Zkoumané vzorky AC a BC byly podrobeny charakterizaci základních vlastností. U zkoumaných vzorků BC byl zjištěn menší měrný povrch oproti běžně připravovaným uvedených v literatuře. Měrný povrch významně ovlivňuje adsorpční vlastnosti, proto vzorky s nízkým měrným povrchem mají vysoký předpoklad pro špatné adsorpční vlastnosti, což je v souladu s naměřenými hodnotami vzorků CC1 a CC2 a naopak nejvyšší měrný povrch měl vzorek B, který měl ze zkoumaných vzorků nejlepší adsorpční vlastnosti. Dále byl prokázán vliv γ záření na vzorky BC pomocí sledování signálů z imobilizovaných elektronů. Znalost vlivu vysoké dávky na adsorbent je důležitá, jelikož uhlíkaté sloučeniny jsou perspektivní pro separaci látek z velmi vysoce aktivních směsí (např. závody na přepracování ozářeného jaderného paliva). Z předchozích výsledků bylo zjištěno, že vzorky nejlépe adsorbují rhenistan v kyselém prostředí okolo pH 1 až 2. Toto pozorování je v souladu s naměřenými povrchovými náboji všech vzorků – povrchové náboje vzorků jsou v kyselém prostředí kladné a rostou s klesající hodnotou pH.

Další zjišťovaná vlastnost zkoumaných vzorků byla jejich celková kapacita. Kapacity byly stanoveny dvojím způsobem, a to přímo z fitu Langmuirovy adsorpční izotermy a pomocí programu Famulus, který ji vypočítal na základě hodnot průnikové křivky a Freundlichovy izotermy. Obě celkové kapacity se u daného vzorku významně lišily. Důvodem je zřejmě pomalá kinetiky adsorpce. Nejvyšší celkové kapacity stanovené programem Famulus dosáhl vzorek B (7,7 mg·g⁻¹). Tato hodnota kapacity je lehce nižší než hodnoty kapacit rhenistanu nalezené v literatuře. Celkové kapacity stanovené z izoterem pomocí fitu Langmuirova modelu byly stanoveny v předchozí práci pouze pro vzorky BC. Nejvyšší celkové kapacity dosáhl vzorek GW1 s hodnotou rovnou (99 ± 24) mg·g⁻¹. Tato hodnota kapacity adsorpce rhenistanu je vyšší než se uvádí v nalezené literatuře. Nelze tvrdit která hodnota se více blíží skutečné celkové kapacitě, ale kvůli pomalé kinetice adsorpce se lze spíše přiklonit k celkové kapacitě vypočtené programem Famulus na základě hodnot průnikové křivky a Freundlichovy izotermy.

Je známo, že celková kapacita adsorbentu závisí na teplotě. U AC obecně platí, že kapacita roste s klesající teplotou. Z tohoto důvodu by mohlo být dalším experimentem stanovení závislosti teploty na kapacitě vzorků AC a BC.

Z výsledků lze konstatovat, že dané vzorky je možné použít pro adsorpci technecistanu jako levný materiál. Tato adsorpce probíhá mechanizmem iontové výměny a tvorbou chemických vazeb.

Literatura

ABER, S., N. DANESHVAR, S. M. SOROUREDDIN, A. CHABOK a K. ASADPOUR-ZEYNALI, 2007. Study of acid orange 7 removal from aqueous solutions by powdered activated carbon and modelling of experimental results by artificial neural network. *Desalination* [online]. **211**(1-3), 87-95 [cit. 2020-04-30]. DOI: 10.1016/j.desal.2006.03.592. ISSN 00119164. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916407002007</u>

ABER, S., D. SALARI a M. R. PARSA, 2010. Employing the Taguchi method to obtain the optimum conditions of coagulation–flocculation process in tannery wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* [online]. **162**(1), 127-134 [cit. 2020-04-30]. DOI: 10.1016/j.cej.2010.05.012. ISSN 13858947. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894710004377</u>

ADAM, J., J. KADEŘÁVEK, F. KUŽEL, J. VAŠINA a Z. ŘEHÁK, 2014. "Technetium Crisis" – Causes, Possible Solutions and Consequences for Planar Scintigraphy and SPECT Diagnostics. *Klinicka onkologie* [online]. **27**(Suppl 1), S137-S142 [cit. 2019-10-13]. DOI: 10.14735/amko20141S137. ISSN 0862495X. Dostupné z: <u>http://www.linkos.cz/klinicka-onkologie-journal/search-for-articles/skupina/a/zobrazit/ids/4508/</u>

ACHARYA, J., J.N. SAHU, C.R. MOHANTY a B.C. MEIKAP, 2009. Removal of lead(II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood by zinc chloride activation. *Chemical Engineering Journal* [online]. **149**, 249-262 [cit. 2020-01-27]. DOI: 10.1016/j.cej.2008.10.029. ISSN 13858947. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894708007080</u>

ARCHER, E. D., R. W. K. ALLEN a J. M. MACINNES, 2000. Measurements of VOC take-up by adsorbing particles in a gas stream. *Filtration & Separation* [online]. **37**(10), 32-39 [cit. 2020-05-08]. DOI: 10.1016/S0015-1882(00)80250-5. ISSN 00151882. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0015188200802505</u>

AROGUZ, A. Z., J. GULEN a R. H. EVERS, 2008. Adsorption of methylene blue from aqueous solution on pyrolyzed petrified sediment. *Bioresource Technology* [online]. **99**(6), 1503-1508 [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.04.033. ISSN 09608524. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852407003732

ASTM, 2006. *Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon*, 2006. Designation: D 4607–94 (Reapproved 2006). West Conshohocken: ASTM.

AVAGYAN, R., A. AVETISYAN, I. KEROBYAN a R. DALLAKYAN, 2014. Photo-production of ⁹⁹Mo/^{99m}Tc with electron linear accelerator beam. *Nuclear Medicine and Biology* [online]. **41**(8), 705-709 [cit. 2020-05-03]. DOI: 10.1016/j.nucmedbio.2014.04.132. ISSN 09698051. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0969805114002637</u>

BANERJEE, D., M. A. RAO, A. JOSEPH, A. MANJREKAR, I. SINGH a P. K. WATTAL, 2012a. Decontamination of ¹⁰⁶Ru and ⁹⁹Tc bearing effluents by chemical treatment. *Desalination and Water Treatment* [online]. **38**(1-3), 344-348 [cit. 2020-06-01]. DOI: 10.1080/19443994.2012.664402. ISSN 1944-3994. Dostupné z: <u>http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2012.664402</u>

BANERJEE, K., S. T. RAMESH, R. GANDHIMATHI, P. V. NIDHEESH a K. S. BHARATHI, 2012b. A Novel Agricultural Waste Adsorbent, Watermelon Shell for the Removal of Copper from Aqueous Solutions. *Iranica Journal of Energy & Environment* [online]. **3**(2), 143-156 [cit. 2020-01-27]. DOI: 10.5829/idosi.ijee.2012.03.02.0396. ISSN 2079-2115. Dostupné z: http://www.ijee.net/article_64391.html BASU, P., 2013. *Biomass gasification, pyrolysis, and torrefaction: practical design and theory*. 2nd ed. Boston: Academic Press is and imprint of Elsevier. ISBN 978-0-12-396488-5.

BEER, P. D., P. K. HOPKINS a J. D. MCKINNEY, 1999. Cooperative halide, perrhenate anion-sodium cation binding and pertechnetate extraction and transport by a novel tripodal tris(amido benzo-15-crown-5) ligand. *Chemical Communications* [online]. (13), 1253-1254 [cit. 2020-06-01]. DOI: 10.1039/a903440d. ISSN 13597345. Dostupné z: <u>http://xlink.rsc.org/? DOI=a903440d</u>

BEHERA, S., J. KIM, X. GUO a H. PARK, 2008. Adsorption equilibrium and kinetics of polyvinyl alcohol from aqueous solution on powdered activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* [online]. **153**(3), 1207-1214 [cit. 2020-05-01]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.09.117. ISSN 03043894. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389407013726</u>

BOEHM, H.P., 1966. Chemical Identification of Surface Groups [online]. Elsevier, 1966 [cit. 2020-05-05]. *Advances in Catalysis*. DOI: 10.1016/S0360-0564(08)60354-5. ISBN 9780120078165. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360056408603545</u>

BRENDER, P., R. GADIOU, J.-C. RIETSCH, P. FIOUX, J. DENTZER, A. PONCHE a C. VIX-GUTERL, 2012. Characterization of Carbon Surface Chemistry by Combined Temperature Programmed Desorption with in Situ X-ray Photoelectron Spectrometry and Temperature Programmed Desorption with Mass Spectrometry Analysis. *Analytical Chemistry* [online]. **84**(5), 2147-2153 [cit. 2020-05-05]. DOI: 10.1021/ac102244b. ISSN 0003-2700. Dostupné z: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac102244b

BROWN, G. G. a kol., 1951. Unit Operations. *The Journal of Physical Chemistry*. 2nd. 55(4), 614-616. DOI: 10.1021/j150487a021. ISSN 0022-3654. Dostupné také z: https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j150487a021

BRUSTOLON, M. a G. GIAMELLO, ed., 2009. *Electron paramagnetic resonance: A Practitioner's toolkit*. Hoboken, N.J.: Wiley. ISBN 978-0-470-25882-8.

BUBANALE, S. a M. SHIVASHANKAR, 2017. History, Method of Production, Structure and Applications of Activated Carbon. *IJERT* [online]. **6**(6), 7-12 [cit. 2020-01-03]. DOI: 10.17577/IJERTV6IS060277. ISSN 2278-0181. Dostupné z: http://dx.doi.org/10.17577/IJERTV6IS060277

CARROTT, P. J. M, J. M. V NABAIS, M. M. L RIBEIRO CARROTT a J. A. PAJARES, 2001. Preparation of activated carbon fibres from acrylic textile fibres. *Carbon* [online]. **39**(10), 1543-1555 [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00271-2. ISSN 00086223. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622300002712

CURTIS, D., J. FABRYKA-MARTIN, P. DIXON a J. CRAMER, 1999. Nature's uncommon elements: plutonium and technetium. *Geochimica et Cosmochimica Acta* [online]. **63**(2), 275-285 [cit. 2020-05-02]. DOI: 10.1016/S0016-7037(98)00282-8. ISSN 00167037. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703798002828</u>

DANDEKAR, A., R.T.K. BAKER a M.A. VANNICE, 1998. Characterization of activated carbon, graphitized carbon fibers and synthetic diamond powder using TPD and DRIFTS. *Carbon* [online]. **36**(12), 1821-1831 [cit. 2020-05-07]. DOI: 10.1016/S0008-6223(98)00154-7. ISSN 00086223. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622398001547</u>

DANESHVAR, N., S. ABER, A. KHANI a A.R. KHATAEE, 2007. Study of imidaclopride removal from aqueous solution by adsorption onto granular activated carbon using an on-line spectrophotometric analysis system. *Journal of Hazardous Materials* [online]. **144**(1-2), 47-51 [cit. 2020-04-30]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.09.081. ISSN 03043894. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389406011605

DANISH, M., T. AHMAD, S. MAJEED, M. AHMAD, L. ZIYANG, Z. PIN a S.M. SHAKEEL IQUBAL, 2018. Use of banana trunk waste as activated carbon in scavenging methylene blue dye: Kinetic, thermodynamic, and isotherm studies. *Bioresource Technology Reports* [online]. **3**, 127-137 [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1016/j.biteb.2018.07.007. ISSN 2589014X. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2589014X18300707

DAŇO, M., E. VIGLAŠOVÁ, M. GALAMBOŠ, P. RAJEC a I. NOVÁK, 2017. Sorption behaviour of pertechnetate on oxidized and reduced surface of activated carbon. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* [online]. **314**(3), 2219-2227 [cit. 2020-08-08]. DOI: 10.1007/s10967-017-5532-3. ISSN 0236-5731. Dostupné z: <u>http://link.springer.com/10.1007/s10967-017-5532-3</u>

DAŇO, M., E. VIGLAŠOVÁ, M. GALAMBOŠ, K. ŠTAMBERG a J. KUJAN, 2020. Surface Complexation Models of Pertechnetate on Biochar/Montmorillonite Composite—Batch and Dynamic Sorption Study. *Materials* [online]. **13**(14) [cit. 2020-07-23]. DOI: 10.3390/ma13143108. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <u>https://www.mdpi.com/1996-1944/13/14/3108</u>

DARAB, J. G., A. B. AMONETTE, D. S. D. BURKE, a kol., 2007. Removal of Pertechnetate from Simulated Nuclear Waste Streams Using Supported Zerovalent Iron. *Chemistry of Materials* [online]. **19**(23), 5703-5713 [cit. 2020-06-01]. DOI: 10.1021/cm0607379. ISSN 0897-4756. Dostupné z: <u>https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm0607379</u>

DAS, S. a S. MISHRA, 2020. Insight into the isotherm modelling, kinetic and thermodynamic exploration of iron adsorption from aqueous media by activated carbon developed from Limonia acidissima shell. *Materials Chemistry and Physics [online*]. **245** [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.122751. ISSN 02540584. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058420301309

DILEEP, C. S., P. JAGASIA, P. S. DHAMI, P. V. ACHUTHAN, A. DAKSHINAMOORTHY, B. S. TOMAR, S. K. MUNSHI a P. K. DEY, 2008. Distribution of technetium in PUREX process streams. *Desalination* [online]. **232**(1-3), 157-165 [cit. 2020-06-20]. DOI: 10.1016/j.desal.2007.11.053. ISSN 00119164. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916408003950</u>

DING, Y., Y. LIU, S. LIU, a kol., 2016. Biochar to improve soil fertility. A review. *Agronomy for Sustainable Development* [online]. **36**(2) [cit. 2020-05-03]. DOI: 10.1007/s13593-016-0372-z. ISSN 1774-0746. Dostupné z: <u>http://link.springer.com/10.1007/s13593-016-0372-z</u>

DONAIS, M. K. a D. B. GEORGE, 2018. X-Ray Fluorescence Spectrometry and Its Applications to Archaeology. New York: Momentum Press. ISBN 978-1-94474-930-9.

DVOŘÁK, L., M. LEDVINKA a M. SOBOTKA, 1991. *Famulus* [počítačový program]. Ver. 3.1. Univerzita Karlova, Praha. [cit. 2020-07-29].

EL-QADA, E. N., S. J. ALLEN a G. M. WALKER, 2008. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons. *Chemical Engineering Journal* [online]. **135**(3), 174-184 [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1016/j.cej.2007.02.023. ISSN 13858947. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S138589470700126X FAN, L., Y. ZHOU, W. YANG, G. CHEN a F. YANG, 2006. Electrochemical degradation of Amaranth aqueous solution on ACF. *Journal of Hazardous Materials* [online]. **137**(2), 1182-1188 [cit. 2020-05-02]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.04.008. ISSN 03043894. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389406003414</u>

FITZER, E., K.-H. KOCHLING, H. P. BOEHM a H. MARSH, 1995. Recommended terminology for the description of carbon as a solid (IUPAC Recommendations 1995). *Pure and Applied Chemistry* [online]. **67**(3), 473-506 [cit. 2020-01-26]. DOI: 10.1351/pac199567030473. ISSN 1365-3075. Dostupné z: http://www.degruyter.com/view/j/pac.1995.67.issue-3/pac199567030473/ pac199567030473.xml

FRIŠTÁK, V., B. MICHÁLEKOVÁ-RICHVEISOVÁ, E. VÍGLAŠOVÁ, a kol., 2017. Sorption separation of Eu and As from single-component systems by Fe-modified biochar: kinetic and equilibrium study. *Journal of the Iranian Chemical Society* [online]. **14**(3), 521-530 [cit. 2020-03-27]. DOI: 10.1007/s13738-016-1000-1. ISSN 1735-207X. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/s13738-016-1000-1

GAI, X.-J. a H.-S. KIM, 2008. The role of powdered activated carbon in enhancing the performance of membrane systems for water treatment. *Desalination* [online]. **225**(1-3), 288-300 [cit. 2020-02-29]. DOI: 10.1016/j.desal.2007.07.009. ISSN 00119164. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916408001082

GALAMBOŠ, M., M. DAŇO, O. ROSSKOPFOVÁ, F. ŠERŠEŇ, J. KUFČÁKOVÁ, R. ADAMCOVÁ a P. RAJEC, 2012. Effect of gamma-irradiation on adsorption properties of Slovak bentonites. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* [online]. **292**(2), 481-492 [cit. 2020-08-06]. DOI: 10.1007/s10967-012-1638-9. ISSN 0236-5731. Dostupné z: <u>http://link.springer.com/ 10.1007/s10967-012-1638-9</u>

GAO, Y., D. MA, Q. YUE, B. GAO a X. HUANG, 2016. Effect of powdered activated carbon (PAC) on MBR performance and effluent trihalomethane formation: At the initial stage of PAC addition. *Bioresource Technology* [online]. **216**, 838-844 [cit. 2020-05-09]. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.06.030. ISSN 09608524. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852416308471</u>

GAUR, A., J.-W. PARK, S. MAKEN, H.-J. SONG a J.-J. PARK, 2010. Landfill gas (LFG) processing via adsorption and alkanolamine absorption. *Fuel Processing Technology* [online]. **91**(6), 635-640 [cit. 2020-05-03]. DOI: 10.1016/j.fuproc.2010.01.010. ISSN 03783820. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382010000135</u>

GOEL, J., K. KADIRVELU, C. RAJAGOPAL a V. KUMAR GARG, 2005. Removal of lead(II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials* [online]. **125**(1-3), 211-220 [cit. 2020-05-02]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.05.032. ISSN 03043894. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389405002712</u>

GOERTZEN, S. L., K. D. THÉRIAULT, A. M. OICKLE, A. C. TARASUK a H. A. ANDREAS, 2010. Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination. *Carbon* [online]. **48**(4), 1252-1261 [cit. 2020-05-05]. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.11.050. ISSN 00086223. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622309007854</u>

GREENWOOD, N. N. a A. EARNSHAW, 1997. *Chemistry of the elements*. 2nd ed. Boston: Butterworth-Heinemann. ISBN 978-0-7506-3365-9.

HADI, P., M. XU, C. NING, C. SZE KI LIN a G. MCKAY, 2015. A critical review on preparation, characterization and utilization of sludge-derived activated carbons for wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* [online]. **260**, 895-906 [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1016/j.cej.2014.08.088. ISSN 13858947. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S138589471401153X</u>

HAMEED, B., A. DIN a A. AHMAD, 2007. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials* [online]. **141**(3), 819-825 [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.07.049. ISSN 03043894. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389406008739

HAN, Y., X. QUAN, S. CHEN, H. ZHAO, C. CUI a Y. ZHAO, 2006. Electrochemically enhanced adsorption of phenol on activated carbon fibers in basic aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. **299**(2), 766-771 [cit. 2020-03-01]. DOI: 10.1016/j.jcis.2006.03.007. ISSN 00219797. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979706001895</u>

HASSAN, M. F., M. A. SABRI, H. FAZAL, A. HAFEEZ, N. SHEZAD a M. HUSSAIN, 2020. Recent trends in activated carbon fibers production from various precursors and applications – A comparative review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [online]. **145** [cit. 2020-05-02]. DOI: 10.1016/j.jaap.2019.104715. ISSN 01652370. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237019303225</u>

HAYDAR, S., C. MORENO-CASTILLA, M.A. FERRO-GARCÍA, F. CARRASCO-MARÍN, J. RIVERA-UTRILLA, A. PERRARD a J.P. JOLY, 2000. Regularities in the temperature--programmed desorption spectra of CO₂ and CO from activated carbons. *Carbon* [online]. **38**(9), 1297-1308 [cit. 2020-05-05]. DOI: 10.1016/S0008-6223(99)00256-0. ISSN 00086223. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622399002560</u>

HEIDARINEJAD, Z., M. H. DEHGHANI, M. HEIDARI, G. JAVEDAN, I. ALI a M. SILLANPÄÄ, 2020. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. *Environmental Chemistry Letters*. **18**(2), 393-415. DOI: 10.1007/s10311-019-00955-0. ISSN 1610-3653. Dostupné také z: <u>http://link.springer.com/10.1007/s10311-019-00955-0</u>

HOFMAN, M. a R. PIETRZAK, 2012. NO₂ removal by adsorbents prepared from waste paper sludge. *Chemical Engineering Journal* [online]. **183**, 278-283 [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1016/j.cej.2011.12.077. ISSN 13858947. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894711016287</u>

HU, H., B. JIANG, J. ZHANG a X. CHEN, 2015. Adsorption of perrhenate ion by bio-char produced from Acidosasa edulis shoot shell in aqueous solution. *RSC Advances* [online]. **5**(127), 104769-104778 [cit. 2020-06-05]. DOI: 10.1039/C5RA20235C. ISSN 2046-2069. Dostupné z: http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA20235C

HU, H., B. JIANG, H. WU, J. ZHANG a X. CHEN, 2016. Bamboo (Acidosasa edulis) shoot shell biochar: Its potential isolation and mechanism to perrhenate as a chemical surrogate for pertechnetate. *Journal of Environmental Radioactivity* [online]. **165**, 39-46 [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2016.09.004. ISSN 0265931X. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0265931X16303885</u>

HU, H., L. SUN, Y. GAO, a kol., 2020. Synthesis of ZnO nanoparticle-anchored biochar composites for the selective removal of perrhenate, a surrogate for pertechnetate, from radioactive effluents. *Journal of Hazardous Materials* [online]. **387** [cit. 2020-06-05]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121670. ISSN 03043894. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389419316243 CHEN, Q., H. DAHLGAARD, H. J. M. HANSEN a A. AARKROG, 1990. Determination of ⁹⁹Tc in environmental samples by anion exchange and liquid-liquid extraction at controlled valency. *Analytica Chimica Acta* [online]. **228**, 163-167 [cit. 2020-08-06]. DOI: 10.1016/S0003-2670(00)80493-6. ISSN 00032670. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267000804936</u>

CHEN, B. a Z. CHEN, 2009. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures. *Chemosphere* [online]. **76**(1), 127-133 [cit. 2020-05-03]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.02.004. ISSN 00456535. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653509001659

CHEN, B. a M. YUAN, 2011. Enhanced sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by soil amended with biochar. *Journal of Soils and Sediments* [online]. **11**(1), 62-71 [cit. 2020-03-07]. DOI: 10.1007/s11368-010-0266-7. ISSN 1439-0108. Dostupné z: <u>http://link.springer.com/10.1007/s11368-010-0266-7</u>

CHIANG, C.-H., J. CHEN a J.-H. LIN, 2020. Preparation of pore-size tunable activated carbon derived from waste coffee grounds for high adsorption capacities of organic dyes. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. **8**(4) [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1016/j.jece.2020.103929. ISSN 22133437. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343720302773</u>

CHUNG, Y.-S., B. LEE, K.-H. CHOO a S.-J. CHOI, 2011. Removal of perrhenate anions in aqueous solutions using anion-exchange organic/inorganic hybrid nanoporous beads. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. **17**(1), 114-119 [cit. 2020-08-08]. DOI: 10.1016/j.jiec.2010.12.007. ISSN 1226086X. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X10002832

IAEA, 2007. Live Chart of Nuclides. International Atomic Energy Agency – Nuclear Data Section [online]. Vienna, Austria: Vienna International Centre, c2007-2019 [cit. 2019-10-18]. Dostupné z: <u>https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html</u>

JI, H., Y. ZHU, W. LIU, M. J. BOZACK, T. QIAN a D. ZHAO, 2019. Sequestration of pertechnetate using carboxymethyl cellulose stabilized FeS nanoparticles: Effectiveness and mechanisms. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. **561**, 373-380 [cit. 2020-06-01]. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2018.10.048. ISSN 09277757. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775718307520

KANG, Y., X. WEI, G. LIU, M. MU, X. MA, Y. GAO a Z. ZONG, 2019. CO₂-hierarchical activated carbon prepared from coal gasification residue: adsorption equilibrium, isotherm, kinetic and thermodynamic studies for methylene blue removal. *Chinese Journal of Chemical Engineering* [online]. [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1016/j.cjche.2019.12.017. ISSN 10049541. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1004954119309632

KAŹMIERCZAK, J., P. NOWICKI a R. PIETRZAK, 2013. Sorption properties of activated carbons obtained from corn cobs by chemical and physical activation. *Adsorption* [online]. **19**(2-4), 273-281 [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1007/s10450-012-9450-y. ISSN 0929-5607. Dostupné z: <u>http://link.springer.com/10.1007/s10450-012-9450-y</u>

KHORRAM, M. S., Q. ZHANG, D. LIN, Y. ZHENG, H. FANG a Y. YU, 2016. Biochar: A review of its impact on pesticide behavior in soil environments and its potential applications. *Journal of Environmental Sciences* [online]. **44**, 269-279 [cit. 2020-05-03]. DOI: 10.1016/j.jes.2015.12.027. ISSN 10010742. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1001074216300110</u>

KIKUCHI, Y., Q. QIAN, M. MACHIDA a H. TATSUMOTO, 2006. Effect of ZnO loading to activated carbon on Pb(II) adsorption from aqueous solution. *Carbon* [online]. **44**(2), 195-202 [cit. 2020-05-02]. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.07.040. ISSN 00086223. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622305004744

KUJAN, J., 2018. *Adsorpce technecistanu na uhlíkatých materiálech*. Praha. Výzkumný úkol. ČVUT, FJFI.

KUMAR, A., B. PRASAD a I. M. MISHRA, 2010. Isotherm and kinetics study for acrylic acid removal using powdered activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* [online]. **176**(1-3), 774-783 [cit. 2020-05-01]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.11.102. ISSN 03043894. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389409019025</u>

KUTLUAY, S., O. BAYTAR a Ö. ŞAHIN, 2019. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for dynamic adsorption of benzene in gas phase onto activated carbon produced from elaeagnus angustifolia seeds. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. **7**(2) [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1016/j.jece.2019.102947. ISSN 22133437. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343719300703</u>

KWIATKOWSKI, J. F., ed., 2012. *Activated carbon: classifications, properties and applications*. New York: Nova Science Publishers. ISBN 978-1-61209-684-1.

LAING, M., 2008. The Different Periodic Tables of Dmitrii Mendeleev. *Journal of Chemical Education* [online]. **85**(1), 63–67 [cit. 2019-10-13]. DOI: 10.1021/ed085p63. ISSN 0021-9584. Dostupné z: <u>https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed085p63</u>

LAIRD, D., P. FLEMING, B. WANG, R. HORTON a D. KARLEN, 2010. Biochar impact on nutrient leaching from a Midwestern agricultural soil. *Geoderma* [online]. **158**(3-4), 436-442 [cit. 2020-05-03]. DOI: 10.1016/j.geoderma.2010.05.012. ISSN 00167061. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016706110001758

LATAYE, D. H., I. M. MISHRA a I. D. MALL, 2008. Pyridine sorption from aqueous solution by rice husk ash (RHA) and granular activated carbon (GAC): Parametric, kinetic, equilibrium and thermodynamic aspects. *Journal of Hazardous Materials* [online]. **154**(1-3), 858-870 [cit. 2020-02-29]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.10.111. ISSN 03043894. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389407015877</u>

LAZZARINI, A., A. PIOVANO, R. PELLEGRINI, G. AGOSTINI, S. RUDIĆ, C. LAMBERTI a E. GROPPO, 2016. Graphitization of Activated Carbons: A Molecular-level Investigation by INS, DRIFT, XRD and Raman Techniques. *Physics Procedia* [online]. **85**, 20-26 [cit. 2020-05-07]. DOI: 10.1016/j.phpro.2016.11.076. ISSN 18753892. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1875389216303716</u>

LEE, J. W., M. KIDDER, B. R. EVANS, S. PAIK, A. C. BUCHANAN III, Charles T. GARTEN a Robert C. BROWN, 2010. Characterization of Biochars Produced from Cornstovers for Soil Amendment. *Environmental Science & Technology* [online]. **44**(20), 7970-7974 [cit. 2020-01-08]. DOI: 10.1021/es101337x. ISSN 0013-936X. Dostupné z: <u>https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es101337x</u>

LEE, S.-K., S. LEE, M. KANG, K. WOO, S. W. YANG a J. LEE, 2019. Development of fission ⁹⁹Mo production process using HANARO. *Nuclear Engineering and Technology* [online]. [cit. 2020-05-03]. DOI: 10.1016/j.net.2019.12.019. ISSN 17385733. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1738573319308368</u>

LEHMANN, J., J. GAUNT a M. RONDON, 2006. Bio-char Sequestration in Terrestrial Ecosystems – A Review. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change* [online]. **11**(2), 403-427 [cit. 2020-05-03]. DOI: 10.1007/s11027-005-9006-5. ISSN 1381-2386. Dostupné z: <u>http://link.springer.com/10.1007/s11027-005-9006-5</u>

LEHMANN, J. a S. JOSEPH, ed., 2009. *Biochar for environmental management: Science and technology*. Sterling, VA: Earthscan. ISBN 978-1-84407-658-1.

LEHTO, J. a X. HOU, 2010. *Chemistry and Analysis of Radionuclides* [online]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. [cit. 2020-03-04]. DOI: 10.1002/9783527632770. ISBN 9783527632770.

LEVITSKAIA, T. G., S. CHATTERJEE, N. K. PENCE, a kol., 2016. Inorganic tin aluminophosphate nanocomposite for reductive separation of pertechnetate. *Environmental Science: Nano* [online]. **3**(5), 1003-1013 [cit. 2020-06-01]. DOI: 10.1039/C6EN00130K. ISSN 2051-8153. Dostupné z: <u>http://xlink.rsc.org/?DOI=C6EN00130K</u>

LI, X., Z. LI a L. LUO, 2008. Adsorption Kinetics of Dibenzofuran in Activated Carbon Packed Bed. *Chinese Journal of Chemical Engineering* [online]. **16**(2), 203-208 [cit. 2020-05-03]. DOI: 10.1016/S1004-9541(08)60063-4. ISSN 10049541. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1004954108600634</u>

LI, Y., Q. WANG, Q. LI, Z. ZHANG, L. ZHANG a X. LIU, 2015. Simultaneous speciation of inorganic rhenium and molybdenum in the industrial wastewater by amino-functionalized nano-SiO2. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* [online]. **55**, 126-132 [cit. 2020-08-08]. DOI: 10.1016/j.jtice.2015.04.012. ISSN 18761070. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876107015001418</u>

LI, D., J. C. SEAMAN, D. I. KAPLAN, S. M. HEALD a C. SUN, 2019. Pertechnetate (TcO₄⁻) sequestration from groundwater by cost-effective organoclays and granular activated carbon under oxic environmental conditions. *Chemical Engineering Journal* [online]. **360**, 1-9 [cit. 2020-06-05]. DOI: 10.1016/j.cej.2018.11.146. ISSN 13858947. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894718323805</u>

LI, K., C. WANG, P. NING, K. LI, X. SUN, X. SONG a Y. MEI, 2020. Surface characterization of metal oxides-supported activated carbon fiber catalysts for simultaneous catalytic hydrolysis of carbonyl sulfide and carbon disulfide. *Journal of Environmental Sciences* [online]. [cit. 2020-05-07]. DOI: 10.1016/j.jes.2020.03.019. ISSN 10010742. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1001074220301005</u>

LIN, X. W., Z. B. XIE, J. Y. ZHENG, Q. LIU, Q. C. BEI a J. G. ZHU, 2015. Effects of biochar application on greenhouse gas emissions, carbon sequestration and crop growth in coastal saline soil. *European Journal of Soil Science* [online]. **66**(2), 329-338 [cit. 2020-03-11]. DOI: 10.1111/ejss.12225. ISSN 13510754. Dostupné z: <u>http://doi.wiley.com/10.1111/ejss.12225</u>

LIU, Q.-S., T. ZHENG, P. WANG a L. GUO, 2010a. Preparation and characterization of activated carbon from bamboo by microwave-induced phosphoric acid activation. *Industrial Crops and Products* [online]. **31**(2), 233-238 [cit. 2020-01-08]. DOI: 10.1016/j.indcrop.2009.10.011. ISSN 09266690. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092666900900199X</u>

LIU, Y., T. M. BISSON, H. YANG a Z. XU, 2010b. Recent developments in novel sorbents for flue gas clean up. *Fuel Processing Technology* [online]. **91**(10), 1175-1197 [cit. 2020-05-08]. DOI: 10.1016/j.fuproc.2010.04.015. ISSN 03783820. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382010001281 LIU, W.-J., F.-X. ZENG, H. JIANG a X.-S. ZHANG, 2011. Preparation of high adsorption capacity bio-chars from waste biomass. *Bioresource Technology* [online]. **102**(17), 8247-8252 [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.06.014. ISSN 09608524. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852411008170

LIU, N.-L., L.-I CHEN, S.-W. TSAI a C.-H. HOU, 2020. Enhanced desalination of electrospun activated carbon fibers with controlled pore structures in the electrosorption process. *Environmental Science: Water Research & Technology* [online]. **6**(2), 312-320 [cit. 2020-05-02]. DOI: 10.1039/C9EW00751B. ISSN 2053-1400. Dostupné z: <u>https://doi.org/10.1039/C9EW00751B</u>

LUČANÍKOVÁ, M., J. KUČERA a F. ŠEBESTA, 2008. New extraction chromatographic material for rhenium separation. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* [online]. **277**(2), 479-485 [cit. 2020-06-23]. DOI: 10.1007/s10967-007-7153-8. ISSN 0236-5731. Dostupné z: <u>http://link.springer.com/10.1007/s10967-007-7153-8</u>

MA, Y., S.-G. WANG, M. FAN, W.-X. GONG a B.-Y. GAO, 2009. Characteristics and defluoridation performance of granular activated carbons coated with manganese oxides. *Journal of Hazardous Materials* [online]. **168**(2-3), 1140-1146 [cit. 2020-05-02]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.02.145. ISSN 03043894. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389409003665</u>

MACKAY, K. M., R. A. MACKAY a W. HENDERSON, 2002. *Introduction to modern inorganic chemistry*. 6th ed. Cheltenham, U.K.: Nelson Thornes. ISBN 978-0-7487-6420-4.

MALARVIZHI, R. a Y.-S. HO, 2010. The influence of pH and the structure of the dye molecules on adsorption isotherm modeling using activated carbon. *Desalination* [online]. **264**(1-2), 97-101 [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1016/j.desal.2010.07.010. ISSN 00119164. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916410005084</u>

MARTINI, P., A. BOSCHI, G. CICORIA, a kol., 2016. A solvent-extraction module for cyclotron production of high-purity technetium-99m. *Applied Radiation and Isotopes* [online]. **118**, 302-307 [cit. 2020-06-01]. DOI: 10.1016/j.apradiso.2016.10.002. ISSN 09698043. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0969804316307151

MICHÁLEKOVÁ-RICHVEISOVÁ, B., V. FRIŠTÁK, M. PIPÍŠKA, L. ĎURIŠKA, E. MORENO--JIMENEZ a G. SOJA, 2017. Iron-impregnated biochars as effective phosphate sorption materials. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. **24**(1), 463-475 [cit. 2020-07-04]. DOI: 10.1007/s11356-016-7820-9. ISSN 0944-1344. Dostupné z: <u>http://link.springer.com/10.1007/s11356-016-7820-9</u>

MOHAN, D., C. U. PITTMAN a P. H. STEELE, 2006. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels* [online]. **20**(3), 848-889 [cit. 2020-05-01]. DOI: 10.1021/ef0502397. ISSN 0887-0624. Dostupné z: <u>https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef0502397</u>

MOHAN, N., G. K. KANNAN, S. UPENDRA, R. SUBHA a N. S. KUMAR, 2009. Breakthrough of toluene vapours in granular activated carbon filled packed bed reactor. *Journal of Hazardous Materials* [online]. **168**(2-3), 777-781 [cit. 2020-05-03]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.02.079. ISSN 03043894. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389409002908</u>

NATALE, F. Di, A. LANCIA, A. MOLINO a D. MUSMARRA, 2007. Removal of chromium ions form aqueous solutions by adsorption on activated carbon and char. *Journal of Hazardous Materials* [online]. **145**(3), 381-390 [cit. 2020-02-29]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.11.028. ISSN 03043894. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030438940601394X</u>
NAUSHAD, M., A. A. ALQADAMI, A. A. AL-KAHTANI, T. AHAMAD, M. R. AWUAL a T. TATARCHUK, 2019. Adsorption of textile dye using para-aminobenzoic acid modified activated carbon: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Molecular Liquids* [online]. **296** [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.112075. ISSN 01677322. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167732219352365</u>

NOWICKI, P., J. KAZMIERCZAK a R. PIETRZAK, 2015. Comparison of physicochemical and sorption properties of activated carbons prepared by physical and chemical activation of cherry stones. *Powder Technology* [online]. **269**, 312-319 [cit. 2020-01-27]. DOI: 10.1016/j.powtec.2014.09.023. ISSN 00325910. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032591014008110</u>

OK, Y., S. UCHIMIYA, S. CHANG a N. BOLAN, ed., 2016. *Biochar: Production, Characterization, and Applications*. Boca Raton: CRC Press. ISBN 978-1-4822-4229-4.

OLVER, F. W. J., D. W. LOZIER, R. F. BOISVERT a C. W. CLARK, ed., 2010. NIST Handbook of Mathematical Functions. Cambridge (Massachuttes): Cambridge University Press. ISBN 978-0-521-14063-8.

OSTREJKO, R., 1900a. *Improvements in and in the Manufacture of Charcoal having Great Decolourising Power*. Velká Británie. GB190014224. Uděleno 13. 10. Dostupné z: <u>https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/032619437/publication/GB190014224A?</u> <u>q=190014224</u>

OSTREJKO, R., 1900b. Improvements in Obtaining Charcoal having Great Decolourising Properties. Velká Británie. GB190018040A. Uděleno 10. 10. Dostupné z: https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/032149789/publication/GB190018040A? q=190018040

OTTAVIANI, M. F. a R. MAZZEO, 2011. EPR characterization of graphitized and activated micro- and meso-porous carbons. *Microporous and Mesoporous Materials* [online]. **141**(1-3), 61-68 [cit. 2020-05-07]. DOI: 10.1016/j.micromeso.2010.10.049. ISSN 13871811. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181110003872

PERRIER, C. a E. SEGRÈ, 1937. Some Chemical Properties of Element 43. *The Journal of Chemical Physics*. **5**(9), 712-716. DOI: 10.1063/1.1750105. ISSN 0021-9606. Dostupné z: <u>https://doi.org/10.1063/1.1750105</u>

PUZIY, A. M., O. I. PODDUBNAYA, R. P. SOCHA, J. GURGUL a M. WISNIEWSKI, 2008. XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons. *Carbon* [online]. **46**(15), 2113-2123 [cit. 2020-05-07]. DOI: 10.1016/j.carbon.2008.09.010. ISSN 00086223. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622308004521

RAHMAN, M., M. AWANG, M. SHAJAHAN a kol., 2014. Preparation of Activated Carbon by Chemical Activation and Its In Vitro Adsorption Efficacy Tests for Paraquat. *Wulfenia Journal*. **21**(6), 237–242. ISSN 1561-882X.

RAJEC, P., M. GALAMBOŠ, M. DAŇO, a kol., 2015. Preparation and characterization of adsorbent based on carbon for pertechnetate adsorption. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* [online]. **303**(1), 277-286 [cit. 2020-03-27]. DOI: 10.1007/s10967-014-3303-y. ISSN 0236-5731. Dostupné z: <u>http://link.springer.com/10.1007/s10967-014-3303-y</u>

RAJEC, P., O. ROSSKOPFOVÁ, M. GALAMBOŠ, a kol., 2016. Sorption and desorption of pertechnetate on biochar under static batch and dynamic conditions. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* [online]. **310**(1), 253-261 [cit. 2020-03-27]. DOI: 10.1007/s10967-016-4811-8. ISSN 0236-5731. Dostupné z: <u>http://link.springer.com/10.1007/s10967-016-4811-8</u>

RANGANATHAN, K., 2003. Adsorption of Hg(II) ions from aqueous chloride solutions using powdered activated carbons. *Carbon* [online]. **41**(5), 1087-1092 [cit. 2020-02-29]. DOI: 10.1016/S0008-6223(03)00002-2. ISSN 00086223. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622303000022

REHMAN, H. A. a R. RAZZAQ, 2017. Benefits of Biochar on the Agriculture and Environment – A Review. *Journal of Environmental Analytical Chemistry* [online]. **4**(3), 1–3 [cit. 2020-03-07]. DOI: 10.4172/2380-2391.1000207. ISSN 23802391. Dostupné z: <u>https://www.omicsonline.org/open-access/benefits-of-biochar-on-the-agriculture-and-environment--a-review-2380-2391-1000207.php? <u>aid=93939</u></u>

RILEY, B. J., J. CHUN, W. UM, a kol., 2013. Chalcogen-Based Aerogels As Sorbents for Radionuclide Remediation. *Environmental Science & Technology* [online]. **47**(13), 7540-7547 [cit. 2020-06-01]. DOI: 10.1021/es400595z. ISSN 0013-936X. Dostupné z: <u>https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ es400595z</u>

ROUQUEROL, J., D. AVNIR, C. W. FAIRBRIDGE, a kol., 1994. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* [online]. **66**(8), 1739-1758 [cit. 2020-01-26]. DOI: 10.1351/pac199466081739. ISSN 1365-3075. Dostupné z: http://www.degruyter.com/view/j/pac.1994.66.issue-8/pac199466081739/pac199466081739.xml

ROYER, B., N. F. CARDOSO, E. C. LIMA, J. C.P. VAGHETTI, N. M. SIMON, T. CALVETE a R. C. VESES, 2009. Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions – Kinetic and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials* [online]. **164**(2-3), 1213-1222 [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.09.028. ISSN 03043894. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/ pii/S0304389408013666</u>

SELVAMURUGAN, M., P. DORAISAMY a M. MAHESWARI, 2010. An integrated treatment system for coffee processing wastewater using anaerobic and aerobic process. *Ecological Engineering* [online]. **36**(12), 1686-1690 [cit. 2020-04-30]. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2010.07.013. ISSN 09258574. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925857410002211</u>

SEO, S., W. S. CHOI, T. J. YANG, M. J. KIM a T. TRAN, 2012. Recovery of rhenium and molybdenum from a roaster fume scrubbing liquor by adsorption using activated carbon. *Hydrometallurgy* [online]. **129-130**, 145-150 [cit. 2020-06-05]. DOI: 10.1016/j.hydromet.2012.06.007. ISSN 0304386X. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X12001399</u>

SHARMA, J. N., P. SINHAROY, B. KHARWANDIKAR, V. S. THORAT, V. TESSY a C. P. KAUSHIK, 2018. Process for separation of technetium from alkaline low level waste using di-tert-butyldibenzo-18-crown-6+isodecyl alcohol/n-dodecane solvent. *Separation and Purification Technology* [online]. **207**, 416-419 [cit. 2020-06-20]. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.04.058. ISSN 13835866. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586617338029</u>

SHEN, Y., 2020. A review on hydrothermal carbonization of biomass and plastic wastes to energy products. *Biomass and Bioenergy* [online]. **134** [cit. 2020-05-02]. DOI: 10.1016/j.biombioe.2020.105479. ISSN 09619534. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953420300131

SHKROB, I. A., T. W. MARIN, D. C. STEPINSKI, G. F. VANDEGRIFT, J. V. MUNTEAN a M. L. DIETZ, 2011. Extraction and Reductive Stripping of Pertechnetate from Spent Nuclear Fuel Waste Streams. *Separation Science and Technology* [online]. **46**(3), 357-368 [cit. 2020-06-01]. DOI: 10.1080/01496395.2010.527893. ISSN 0149-6395. Dostupné z: http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01496395.2010.527893 SHU, X., L. SHEN, Y. WEI a D. HUA, 2015. Synthesis of surface ion-imprinted magnetic microsphere for efficient sorption of perrhenate: A structural surrogate for pertechnetate. *Journal of Molecular Liquids* [online]. **211**, 621-627 [cit. 2020-08-08]. DOI: 10.1016/j.molliq.2015.07.059. ISSN 01677322. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167732215302658</u>

SCHWOCHAU, K., 2000. *Technetium: Chemistry and radiopharmaceutical applications*. New York: Wiley-VCH. ISBN 978-352-7294-961.

SONG, G., R. DENG, Z. YAO a kol., 2020. Anthracite coal-based activated carbon for elemental Hg adsorption in simulated flue gas: Preparation and evaluation. *Fuel* [online]. **275** [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.117921. ISSN 00162361. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236120309170

ŠTAMBERG, K., B. DRTINOVÁ, H. FILIPSKÁ a D. VOPÁLKA, 2016. Modelling of acid-base titration curves of mineral assemblages. *Open Chemistry* [online]. **14**(1) [cit. 2020-05-13]. DOI: 10.1515/chem-2016-0032. ISSN 2391-5420. Dostupné z: <u>https://doi.org/10.1515/chem-2016-0032</u>

TADDA, M. A., A. AHSAN, A. SHITU, M. ELSERGANY, T. ARUNKUMAR, B. JOSE, M. A. RAZZAQUE a N. N. N. DAUD, 2016. A review on activated carbon: process, application and prospects. *Journal of Advanced Civil Engineering Practice and Research* [online]. **2**(1), 7-13 [cit. 2020-01-03]. Dostupné z: <u>http://ababilpub.com/download/jacepr2-1-3/</u>

TAN, X., Y. LIU, G. ZENG, X. WANG, X. HU, Y. GU a Z. YANG, 2015. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere* [online]. **125**, 70-85 [cit. 2020-05-03]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.12.058. ISSN 00456535. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653514015008

TORRETTA, V., G. URBINI, M. RABONI, S. COPELLI, P. VIOTTI, A. LUCIANO a G. MANCINI, 2013. Effect of Powdered Activated Carbon to Reduce Fouling in Membrane Bioreactors: A Sustainable Solution. Case Study. *Sustainability* [online]. **5**(4), 1501-1509 [cit. 2020-05-09]. DOI: 10.3390/su5041501. ISSN 2071-1050. Dostupné z: <u>http://www.mdpi.com/2071-1050/5/4/1501</u>

TRISKEM, 2015. *TEVA resin: Product sheet*. Francie. Dostupné také z: <u>https://www.triskem-international.com/scripts/files/5c5855b887c4f4.23796223/PS_TEVA-Resin_EN_160927.pdf</u>

UKANWA, K. S., K. PATCHIGOLLA, R. SAKRABANI, E. ANTHONY a S. MANDAVGANE, 2019. A Review of Chemicals to Produce Activated Carbon from Agricultural Waste Biomass. *Sustainability* [online]. **11**(22) [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.3390/su11226204. ISSN 2071-1050. Dostupné z: <u>https://www.mdpi.com/2071-1050/11/22/6204</u>

UM, W., H.-S. CHANG, J. P. ICENHOWER, a kol., 2011. Immobilization of 99-Technetium (VII) by Fe(II)-Goethite and Limited Reoxidation. *Environmental Science & Technology* [online]. **45**(11), 4904-4913 [cit. 2020-06-01]. DOI: 10.1021/es104343p. ISSN 0013-936X. Dostupné z: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es104343p

VACCARI, F. P., S. BARONTI, E. LUGATO, L. GENESIO, S. CASTALDI, F. FORNASIER a F. MIGLIETTA, 2011. Biochar as a strategy to sequester carbon and increase yield in durum wheat. *European Journal of Agronomy* [online]. **34**(4), 231-238 [cit. 2020-05-03]. DOI: 10.1016/j.eja.2011.01.006. ISSN 11610301. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1161030111000086</u>

WANG, L. a N. BALASUBRAMANIAN, 2009. Electrochemical regeneration of granular activated carbon saturated with organic compounds. *Chemical Engineering Journal* [online]. **155**(3), 763-768 [cit. 2020-05-02]. DOI: 10.1016/j.cej.2009.09.020. ISSN 13858947. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894709006639 WANG, P., C. WU, Y. GUO a C. WANG, 2016. Experimental and theoretical studies on methylene blue and methyl orange sorption by wheat straw-derived biochar with a large surface area. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. **18**(43), 30196-30203 [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1039/C6CP04625H. ISSN 1463-9076. Dostupné z: <u>http://xlink.rsc.org/?DOI=C6CP04625H</u>

WEIL, J. A. a J. R. BOLTON, 2007. *Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications*. 2nd ed. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience. ISBN 9780471754961.

XIONG, Z., Z. SHIHONG, Y. HAIPING, S. TAO, C. YINGQUAN a C. HANPING, 2013. Influence of NH₃/CO₂ Modification on the Characteristic of Biochar and the CO₂ Capture. *BioEnergy Research* [online]. **6**(4), 1147-1153 [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1007/s12155-013-9304-9. ISSN 1939-1234. Dostupné z: <u>http://link.springer.com/10.1007/s12155-013-9304-9</u>

XIONG, Y., J. XU, W. SHAN, Z. LOU, D. FANG, S. ZANG a G. HAN, 2013b. A new approach for rhenium(VII) recovery by using modified brown algae Laminaria japonica adsorbent. *Bioresource Technology* [online]. **127**, 464-472 [cit. 2020-08-08]. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.09.099. ISSN 09608524. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852412014496</u>

XIU, S. a A. SHAHBAZI, 2012. Bio-oil production and upgrading research: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. **16**(7), 4406-4414 [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1016/j.rser.2012.04.028. ISSN 13640321. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032112003036</u>

XU, X., Y. KAN, L. ZHAO a X. CAO, 2016. Chemical transformation of CO₂ during its capture by waste biomass derived biochars. *Environmental Pollution* [online]. **213**, 533-540 [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1016/j.envpol.2016.03.013. ISSN 02697491. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749116301944

XU, D., J. CAO, Y. LI, A. HOWARD a K. YU, 2019. Effect of pyrolysis temperature on characteristics of biochars derived from different feedstocks: A case study on ammonium adsorption capacity. *Waste Management* [online]. **87**, 652-660 [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1016/j.wasman.2019.02.049. ISSN 0956053X. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X19301205

YANG, K., J. PENG, H. XIA, L. ZHANG, C. SRINIVASAKANNAN a S. GUO, 2010. Textural characteristics of activated carbon by single step CO₂ activation from coconut shells. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* [online]. **41**(3), 367-372 [cit. 2020-01-08]. DOI: 10.1016/j.jtice.2009.09.004. ISSN 18761070. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876107009001412</u>

YAO, S., J. LI a Z. SHI, 2010. Immobilization of TiO₂ nanoparticles on activated carbon fiber and its photodegradation performance for organic pollutants. *Particuology* [online]. **8**(3), 272-278 [cit. 2020-05-02]. DOI: 10.1016/j.partic.2010.03.013. ISSN 16742001. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1674200110000544</u>

YI, F., S. CHEN a C. YUAN, 2008. Effect of activated carbon fiber anode structure and electrolysis conditions on electrochemical degradation of dye wastewater. *Journal of Hazardous Materials* [online]. **157**(1), 79-87 [cit. 2020-03-01]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.12.093. ISSN 03043894. Dostupné z: <u>https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389407018614</u>

ZHAO, X., B. JIA, Q. SUN, G. JIAO, L. LIU a D. SHE, 2018. Removal of Cr⁶⁺ ions from water by electrosorption on modified activated carbon fibre felt. *Royal Society Open Science* [online]. **5**(9) [cit. 2020-05-02]. DOI: 10.1098/rsos.180472. ISSN 2054-5703. Dostupné z: https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rsos.180472 ZHI, D., J. ZHANG, J. WANG, L. LUO, Y. ZHOU a Y. ZHOU, 2020. Electrochemical treatments of coking wastewater and coal gasification wastewater with Ti/Ti₄O₇ and Ti/RuO₂–IrO₂ anodes. *Journal of Environmental Management* [online]. **265** [cit. 2020-04-30]. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.110571. ISSN 03014797. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479720305041

ZHOU, J., A. LUO a Y. ZHAO, 2018. Preparation and characterisation of activated carbon from waste tea by physical activation using steam. *Journal of the Air & Waste Management Association* [online]. **68**(12), 1269-1277 [cit. 2020-01-27]. DOI: 10.1080/10962247.2018.1460282. ISSN 1096-2247. Dostupné z: <u>https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10962247.2018.1460282</u>

ZOLLE, I., ed., 2007. *Technetium-99m Pharmaceuticals* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. DOI: 10.1007/978-3-540-33990-8. ISBN 978-3-540-33989-2.

ZOUBOULIS, A. I., P. K. GKOTSIS, D. X. ZAMBOULIS a M. G. MITRAKAS, 2017. Application of powdered activated carbon (PAC) for membrane fouling control in a pilot-scale MBR system. *Water Science and Technology* [online]. **75**(10), 2350-2357 [cit. 2020-05-09]. DOI: 10.2166/wst.2017.108. ISSN 0273-1223. Dostupné z: <u>https://doi.org/10.2166/wst.2017.108</u>