Asociácia čistiarenských expertov SR

ASOCIÁCIA
ČISTIARENSKÝCH
EXPERTOV SR

Asociácia vodárenských spoločností
Oddelenie environmentálneho inžinierstva ÚChEI FCHPT STU Bratislava
Výskumný ústav vodného hospodárstva Bratislava
Katedra zdravotného a environmentálneho inžinierstva SvF STU Bratislava

Zborník prednášok a posterov
11. bienálnej konferencie s medzinárodnou účasťou

ODPADOVÉ VODY 2020

Štrbské Pleso, 14.-16. október 2020

Mediálny partner

vodní hospodářství

Vydal:
© Asociácia čistiarenských expertov Slovenskej republiky, 2020

Editori:
prof. Ing. Igor Bodík, PhD.
Ing. Petra Szabová
prof. Ing. Miroslav Hutňan, PhD.

Programový výbor a recenzenti:
Ing. Marián Bilanin, PhD., StVPS a.s. Veolia Voda B.Bystrica - predseda
Ing. Miloš Dian, ZsVS a.s., Nitra – zodpovedný za sekcie Fórum 33
prof. Ing. Ján Derco, DrSc., OEI FChPT STU Bratislava
prof. Ing. Michal Dohányos, PhD., VŠCHT Praha
prof. Ing. Miloslav Drtil, PhD., OEI FChPT STU Bratislava
prof. Ing. Miroslav Hutňan, PhD., OEI FChPT STU Bratislava
Ing. Juan José Chávez Fuentes, PhD., Volkswagen Slovakia, a.s. Bratislava
Ing. Pavel Chudoba, PhD., Veolia Voda ČR Praha
Ing. Zuzana Imreová, PhD., OEI FChPT STU Bratislava
prof. Ing. Pavel Jeníček, PhD., ÚTVP VŠChT Praha
Ing. Katarína Kozáková, VÚVH Bratislava
Ing. Karol Kucman, PhD., VUVH Bratislava
prof. Ing. Štefan Stanko, PhD., KZEI SvF STU Bratislava

Texty uverejnené v tomto materiáli neboli po jazykovej stránke upravované

ISBN 978-80-973196-2-5

Obsah

Predslov 6

Plenárna prednášková sekcia

Drahovská D., Kozáková K., Mihalíková M., Kohút M.:
Pokrok v zbere, odvádzaní a čistení komunálnych odpadových vôd? 7

Hrubý T., Vobecká E., Pečenka M., Srb M., Wanner J., Nováková Z.:
Technicko-ekonomické vyhodnocení technologií recyklace odpadních vod 11

Kos M.:
Hodnocení spotřeby elektrické energie a její produkce na českých ČOV 16

Novák L., Lenderer T., Janeček V.:
Nocardia – Public Enemy No.2 24

Legislatíva a ochrana povrchových vôd

Dubcová M., Belica P., Hucko P., Mihalíková M., Bekerová L.:
Koncepčné a strategické východiská uplatnené pri tvorbe „Plánov rozvoja verejných kanalizácií pre územie Slovenskej republiky na roky 2021 – 2027“ 34

Ganse G., Domčeková M., Rybárová Ľ.:
Odpadové vodyy a mimoriadne zhoršenie vôd 39

Škôrňová J., Korpicsová A.:
Hodnotenie vypúšťaných odpadovýcgh vôd na Slovensku za rok 2019 44

Stokové siete, odvádzanie dažďových vôd

Mackuľak T., Šoltýsová A., Belišová N., Krahulec J., Ficek A., Konečná B., Horáková I., Krivjanská A.:
Odpadové vody – možný zdroj informácií o výskyte a trendoch šírenia sa ochorenia COVID-19 v populácii SR 49

Srb M., Hejnic J., Holanová A., Bernard J., Sýkora P.:
Štúdie vývoje produkcie a kvality odpadních vo dve vybraném povodí Jižní Město 58

Vranayová Z., Zeleňáková M.:
Model vodného hospodárstva v súlade s potrebami užívateľov budov a tvorbou špongiového mesta 64

Fórum 33 – Nové procesy a technológie I.

Andreides D., Pokorná D., Zábranská J.:
Dvoustupňový proces biomethanizace syngasu v anaerobní fermentaci 70

Andreides M., Pokorná-Krayzelová L., Bartáček J.:
Vyhodnocení klíčových parametrů mikroaerace pro odstraňování sulfanu z anaerobního semikontunuálního reaktoru 75

Hoferková L., Pudova N., Kokar M.:
Využití membránových technologií pro recyklace odpadních vod 80

Vrabeľ M., Antončič T., Čižmárová O., Derco J., Žgajnar Gotvajn A.:
Degradácia vybraných antibiotík oxidačnými procesmi s využitím ozónu 87

Fórum 33 – Prevádzka a kontrola 92

Bimová P., Ľachká K., Vranovská A., Vojs Staňová A., Grabic R., Mackuľak T.:
Monitoring mikropolutantov v povrchových a podzemných vodách Slovenska a ich účinné odstránenie pomocou grafénového filtračného zariadenia.....

Gróf N., Hencelová K., Hutňan M.:
Ako vplýva zachytávanie sulfánu z recirkulovaného bioplynu na chod anaerobného reaktora?..... 100

Imreová Z., Kožárová B., Drtil M.:
Zrážania sulfidov z odpadových vôd pomocou koagulantov s obsahom železa..... 106

Fórum 33 – Nové procesy a technológie II.

Kólová A., Váňa M., Dobiáš P., Kubíčková S.:
Možné vlivy a aspekty ovlivňující adsorpci vybraných PPCPs na GAU..... 110

Kotzurová I., Holba M., Unčovská M.:
Porovnání sorpčních vlastností průmyslových, přírodních a modifikovaných sorbentů v laboratorním měřítku..... 116

Mališová E., Benköová M., Híveš J., Červenková A., Pavúková D., Fašková L.:
Zvýšenie stability ekologického oxidačného činidla – železanu enkapsuláciou v prírodnách zeolitoch 120

Repel A., Zeleňáková M., Hlavatá H., Vranayová Z.:
Analýza zrážkových úhrnov na Slovensku v kontexte návrhu systémov na hospodárenie so zrážkovými vodami..... 124

Špecifické polutanty v odpadových vodách

Čižmárová O., Vrabeľ M., Derco J..:
Ekotoxicita alachlóru a jeho degradačných produktov..... 130

Derco J., Dudáš J., Čižmárová O., Vrabeľ M.:
Odstraňovanie mikropolutantov procesmi s využitím ozónu..... 136

Váňa M., Kólová A., Dobiáš P., Kubíčková S.:
Zhodnocení výsledků dlouhodobého provozu terciárního filtru na ČOV – odstranění PPCPs z odpadní vody..... 142

Anaerobné procesy, plyn

Beneš O., Rosenbergová R., Chudoba P., Horecký P., Andreides D.:
Bioplyn či biometan? To je, oč tu běží..... 147

Smetanová L., Fuksa J. K., Kólová A., Češpiva M., Zabloudilová P.:
Čistírny odpadních vod jako zdroj emisí skleníkových plynů..... 153

Priemyselné odpadové vody

Gembalová L., Thomasová B., Thomas J.:
Příprava nosičů keramických membrán na bázi recyklovaných materálů a jejich využití při čištění průmyslových vod 159

Chávez-Fuentes J. J., Kozel B., Kovács Z., Marková M., Vavro M.:
Prevádzka ČOV v tzv. stand-by mode v dôsledku dlhodobo nízkej zaťaženosti biologického stupňa (v súvislosti s príchodom COVID-19) 165

Vojtěchovský R., Vilím D., Munzar T.:
Mikrobublinná flotace – nová alternativa pro čištění průmyslových odpadních vod..... 171

Nové trendy v technológií čistenia odpadových vôd I.

Kriška Dunajský M., Zedník O., Chaloupka O., Pumprlová Němcová M., Škarpa P.:
Pokročilá technologie přírodních čistíren z České republice – výsledky a zkušenosti..... 187

Ledered T., Novák L., Janeček V., Polách L., Nechanická M.:
Zkušenosti z provozu vysoce zatěžované MBBR post-denitrifikace..... 184

Nové trendy v technológií čistenia odpadových vôd II.

Pavúk J., Šimo J.:
Praktické skúsenosti s Kemira Advanced Water Treatment riešeniami pre ČOV..... 195

Pénzes L., Cyprian M.:
Terciárne dočisťovanie v domových a malých ČOV – splnenie parametrov na odtoku na úrovni najlepšej dostupnej techniky..... 201

Sibourg O., Ružička M., Zezula M.:
On-line monitorovanie BSK5 a toxicity..... 206

Postery v rámci súťaže Fórum 33

Belišová M., Kučera J., Grenčíkova A., Púček O., Le Phuong A., Mackuľak T.:
Pracie procesy – zdroj mikroplastov v životmom prostredí..... 211

Fašková L., Paváková D., Mališová E., Štibrányi L., Híveš J.:
Železany ako oxidačné činidlo pre degradáciu benzénu a toluénu..... 217

Benköová M., Mališová E., Híveš J., Červenková A., Pavúková D., Fašková L.:
Aplikácia železanov – ekologických oxidačných činidiel do odpadových vôd..... 221

Grenčíková A., Belišová N., Mackuľak T.:
Nie je všetko zlato čo sa blyští: Trblietky ako signifikantný zdroj mikroplastov? 227

Kounovská T., Bindzar J.:
Oxidace amoniakálního dusíku v odpadních vodách ozonem..... 234

Kučera J., Konečná B., Tamáš M., Butor Škulcová A., Belišová N., Gál M., Bimová P., Púček O., Žabka D., Mackuľak T.:
Progresívne postupy schopné odstraňovať vírusy a ich potenciálne infekčné fragmenty RNA vyskytujúce sa v odpadových vodách zo zdravotníckych zariadení..... 240

Míchal P., Švehla P., Benáková A., Humpál F., Tlustoš P.:
Optimalizace funkce poloprovozní jednotky pro nitrifikaci kapalné frakce fermentačního zbytku..... 246

Pavúková D., Fašková L., Mališová E., Štibrányi L., Híveš J.:
Odstraňovanie farmaceutík v odpadových vodách pomocou aktívneho uhlia..... 251

Szabová P., Varjúová D., Varšová P., Bodík I.:
Môžu lieičvá vplývať na aktivitu kalu? 254

Butor Škulcová A., Tamášová K., Bírošová L., Konečná B., Mackuľak T.:
Aplikácia železanov ako progresívneho postupu na čistenie a dezinfekciu reálnych odpadových vôd..... 263

Žabka D., Horáková I., Buláková A., Bimová P., Krivjanská A., Grenčíková A., Mackuľak T.:
Odstraňovanie kontrastných látok pomocou hydroponického systému..... 269

Postery ostatné

Bindzar J., Kounovská T., Křivánková J., Šíma J.:
Čištění textilních odpadních vod pomocí pokročilých oxidačních procesů 274

Ďuricová A., Čičmancová K.:
Využitie prírodných adsorbentov na odstraňovanie ťažkých kovov z vôd 280

Innemanová P., Esterlová J., Grasserová A., Cajthaml T.:
Vermikompostování jako způsob nakládaní se septikovými kaly v rámci provozu kořenových ČOV ... 285

Kohút M.:
SIIF – jednoduchá a efektívna cesta k informáciám o odpadových vodách 290

Kőrösová M., Buday M.:
Vplyv novej výrobne amoniaku na činnosť ČOV a. s.DUSLO 295

Marcová T., Petrovič J., Michalica P.:
Ekologická neutralizácia priemyselných alkalických odpadových vôd s CO_2 301

Miklíková L., Pečenka M., Pliska D., Wanner J.:
Odstraňování fosforu při terciárním čištění odpadních vod metodou srážení a membránové filtrace 306

Puškáčová A., Vobecká E., Pečenka M., Wanner J.:
Vyhodnocení specifických parametrů na poloprovozní jednotce terciárního čištění odpadních vod ... 311

PREDSLOV

Vážení (virtuálni) účastníci konferencie Odpadové vody 2020,
zažívame komplikovanú dobu, ktorá vojde do histórie nielen našich konferencií Odpadové vody, ale určite aj do učebníc dejepisu a do kroník tejto generácie. COVID-19 a koróna vírus sú slová, ktoré sa stali synonymom pre nákazu dnešných dní a ktorá zmenila život nás všetkých. Spoločenský život sa zastavil, sú zrušené športové, kultúrne aj vzdelávacie akcie. Do poslednej chvíle sme dúfali, že našu tradičnú konferenciu Odpadové vody 2020 zorganizujeme v plánovanom čase a za normálnych podmienok v Tatrách. Všetci sme sa na to tešili, lebo všetky podobné akcie od marca 2020 boli zrušené...
Žiaľ, všetka príprava, množstvo energie ale aj financií, ktoré organizačný výbor vložil do realizácie konferencie, vyšli naprázdno a tak sa k vám prihovárame len touto virtuálnou formou. Oslovili sme účastníkov konferencie, aby nám napriek tomu, že konferencie je zrušená, poslali svoje príspevky. Takmer všetci s tým súhlasili a tak Vám môžeme poskytnúť tento zborník, ako slabú náplasť za zrušenú konferenciu, za neuskutočnené stretnutia s priateľmi a obchodnými partnermi, za prechádzky okolo Štrbského plesa, za spoločenský večer...
Prajem Vám pokojné čítanie príspevkov, veríme, že v nich nájdete mnoho zaujímavých informácií a inšpirácií pre ďalšiu prácu. A nakoniec už len prianie, že
v roku 2022 sa stretneme na 12. bienálnej konferencii Odpadové vody 2022, ktorá sa bude konať v termíne 19.-21.10.2022 už bez obmedzení.

Igor Bodík
a organizačný výbor konferencie

POKROK V ZBERE, ODVÁDZANÍ A ĆISTENÍ KOMUNÁLNYCH ODPADOVÝCH VÔD?

Dagmar Drahovská, Katarína Kozáková, Mária Mihalíková, Martin Kohút

Výskumný ústav vodného hospodárstva, Nábrežie arm. gen. L. Svobodu 5, 812 49 Bratislava 1

Odpoveď je jednoznačná, áno. Aký, v ktorých oblastiach a ako významný, to je predmetom tohto príspevku.
V posledných rokoch je odvádzanie a čistenie komunálnych odpadových vôd veľmi často skloňované aj vďaka investíciám, ktoré sú na ne vynaložené. V neposlednej miere aj v súvislosti s plnením záväzkov, ku ktorým sa SR zaviazala pri vstupe do EÚ v oblasti zberu, odvádzania a čistenia komunálnych odpadových vôd (KOV).
Od vstupu SR do EÚ (1. máj v roku 2004) po súčasnosť, resp. rok 2019, sa podarilo vybudovať verejnú kanalizáciu v ďalších 542 mestách a obciach, čo predstavuje cca 739 tis. obyvateľov, ktorí sa v uvedenom časovom období pripojili na verejnú kanalizáciu (VK).
K 31.12.2019 je evidovaných 3 769 360 obyvateľov, ktorí nakladajú s vyprodukovanými odpadovými vodami v zmysle platnej legislatívy. Na pripojenosť na VK za rok 2019 možno na základe očakávaní a reálneho zhodnotenia situácie hľadieť z dvoch rovín: optimisticky, kedy sa dá konštatovať že AŽ 69,1 % obyvateľov SR je pripojených na VK, prípadne pesimisticky, teda že LEN 69,1 % obyvateľov SR je pripojených na VK.
V tabuľke č. 1 sú uvedené počty pripojených obyvateľov na VK v jednotlivých krajoch - roky 2004 a 2019.

Tabuľka č. 1

Kraj	**Počet obyvateľov pripojených na VK**	
	2004	2019
Bratislavský	506 779	608 761
Trnavský	275 359	394 242
Trenčiansky	338 498	387 852
Nitriansky	299 854	382 681
Žilinský	361 983	493 435
Banskobystrický	387 335	403 157
Prešovský	432 245	573 400
Košický	437 891	525 832

Zdroj: VÚVH (1)

Najviac, až 141 tis. obyvateľov pripojených na VK, pribudlo v Prešovskom kraji. Ďalej nasleduje Žilinský kraj s prírastkom 131 tis. pripojených obyvateľov a potom Trnavský kraj s prírastkom 118 tis. pripojených obyvateľov na VK. V Trnavskom kraji bol zaznamenaný aj najvyšší nárast oproti roku 2004 a to až o 43 % v počte pripojených obyvateľov na VK.
Dĺžka vybudovanej kanalizačnej siete vzrástla v za posledných 15 rokov dvojnásobne, v roku 2019 sme mali vybudovaných 14 604 km. Medziročný nárast je rôzny a veľmi závisí od možností financovania. V posledných rokoch veľmi výrazne prispelo k budovaniu objektov verejnej kanalizácie možnosť čerpania finančných prostriedkov z operačných programov. Ako to vyzerá v jednotlivých krajoch je možné vidieť v tabuľke č.2.

Tabuľka č. 2

Kraj	Dĺžka kanalizačnej siete (km)	
	2004	2019
Bratislavský	1 092	1 805
Trnavský	744	1 910
Trenčiansky	740	1 293
Nitriansky	726	1 804
Žilinský	927	2 284
Banskobystrický	869	1 314
Prešovský	1 145	2 367
Košický	975	1 827

Zdroj: VÚVH (1)

Najväčší nárast dĺžky kanalizačnej siete v období 2004 - 2019 bol zaznamenaný v Žilinskom kraji (1 357 km), Prešovskom kraji (1 222 km), Trnavskom kraji (1 166 km) a Nitrianskom kraji (1 078 km), pričom v Trnavskom, Žilinskom a Nitrianskom kraji sa dĺžka kanalizačnej siete oproti roku 2004 skoro 2,5 krát znásobila a v Prešovskom kraji sa dĺžka kanalizačnej oproti roku 2004 siete zdvojnásobila.

Na Slovensku malo v roku 2019 vybudovanú VK 1 136 obcí, čo predstavuje viac ako 39 % z celkového počtu obcí SR. Situácia v jednotlivých krajoch je uvedená v tabuľke č. 3. Najvyšší prírastok v počte obcí s vybudovanou VK bol zaznamenaný Prešovskom kraji, kde pribudlo 112 obcí a tým sa počet týchto obcí v období 15 rokov v rámci kraja zdvojnásobil. Najvýraznejšie narástol počet obcí s vybudovanou VK v sledovanom období v Nitrianskom kraji, kde sa počet týchto obcí viac ako strojnásobil na 136 oproti pôvodnej hodnote 41. Taktiež sa zdvojnásobil počet obcí s vybudovanou VK v Trnavskom kraji a Košickom kraji.

Tabuľka č. 3

Kraj	Počet obcí s VK	
	2004	2019
Bratislavský	27	50
Trnavský	73	158
Trenčiansky	54	89
Nitriansky	41	136
Žilinský	100	179
Banskobystrický	114	146
Prešovský	112	224
Košický	73	154

Zdroj: VÚVH (1)

Vstupom do EÚ sa Slovenská republika zaviazala prijať záväzky, ktorými boli upravené podmienky plnenia smernice Rady 91/271/EHS o čistení komunálnych odpadových vôd (smernica), ktorá bola v tom čase platná pre všetky členské štáty EÚ. Okrem povinnosti transponovať a následne implementovať smernicu, sa nám rozšírila aj možnosť čerpania finančných prostriedkov z fondov EÚ na výstavbu a rekonštrukciu verejnej kanalizácie, čo sa v nemalej miere prejavuje aj na hodnotení plnenia smernice. Členské štáty EÚ majú pre komunálne odpadové vody z aglomerácií produkujúcich znečistenie zodpovedajúce 2 000 a viac ekvivalentným obyvateľom (EO) povinnosť zabezpečiť odvádzanie a čistenie odpadových vôd spĺňajúce príslušné požiadavky smernice v stanovených časových horizontoch podľa veľkosti aglomerácií a charakteru recipientu. Pre aglomerácie pod 2 000 EO v prípade, že majú vybudovanú stokovú sieť, je potrebné zabezpečiť čistenie KOV tak, aby vyčistené KOV spĺňali požiadavky právnej úpravy platnej v SR a nemali negatívny dopad na vodný ekosystém.

Prioritou SR v oblasti nakladania s KOV je splnenie záväzkov vyplývajúcich zo Zmluvy o pristúpení SR k EÚ. S ohľadom na vecnú aj ekonomickú náročnosť splnenia podmienok smernice boli v prístupových rokovaniach s EÚ dohodnuté pre SR prechodné obdobia.

Ako sa nám to darí, resp. čo sa nám podarilo dosiahnuť za roky 2005 až 2018, je uvedené v nasledujúcich riadkoch. Keďže posledné prechodné obdobie (31.12.2015) už dávnejšie uplynulo a na základe údajov poskytnutých EK za referenčný rok 2018, musíme len konštatovať, že SR stále nesplnila svoje záväzky v predmetnej smernici, preto je namieste otázka, či vôbec nastal pokrok v zbere, odvádzaní a čistení komunálnych vôd. Odpoveď je jednoznačná, nastal.
Zber a odvádzanie KOV je upravený v článku 3 smernice, kde je zadefinovaná povinnosť členských štátov EÚ zabezpečiť, že všetky aglomerácie sú vybavené stokovou sieťou pre KOV. Tam, kde nie je vybudovanie stokovej siete opodstatnené buď kvôli tomu, že by nepredstavoval prínos pre životné prostredie alebo by vyžadoval rozsiahle náklady, použijú sa individuálne systémy alebo iné primerané systémy (IPS) dosahujúce rovnakú úroveň ochrany životného prostredia, napr. žumpy a domové čistiarne odpadových vôd (D ČOV). Stoková sieť musí spĺňať požiadavky prílohy 1 (A). Tieto požiadavky môžu byť doplnené v súlade s postupom stanoveným v článku 18.
Aj v roku 2018 bol zazanamenaný nárast počtu aglomerácií, ktoré riešia zber a odvádzanie komunálnych KOV stokovou sieťou, oproti roku 2005 je to o 49 aglomerácií. Najvyšší prírastok sa zazanamenal v najnižšej veľkostnej kategórií aglomerácií (tabuľka č.4).

Tabuľka č. 4

Veľkostná kategória aglomerácií v EO	**Rok 2005**	**Rok 2018**
2 000 – 10 000	188	236
10 001 – 100 000	71	74
>100 000	8	6
Spolu	267	316

Stále sú však aglomerácie, ktoré nemajú vybudovanú stokovú sieť vôbec. K 31.12.2018 bolo takýchto aglomerácií 40 , čo predstavuje 11% z celkového počtu aglomerácií, na ktoré boli prijaté záväzky SR pri vstupe do EÚ. Všetky sa nachádzajú vo veľkostnej kategórii 2 000 – 10 000 EO.
Súlad s článkom 3 je zabezpečený v prípade, že znečistenie pochádzajúce z aglomerácie sa zbiera a odvádza stokovou sieťou, prípadne sa v odôvodnených prípadoch použije IPS, pričom znečistenie, ktoré je nezbierané a nečistené nesmie byť väčšie ako 2% alebo 2 000 EO z veľkosti danej aglomerácie. Porovnanie súladu/nesúladu v zbere a odvádzaní KOV je v nasledujúcej tabuľke č.5.

Tabuľka č. 5

	počet aglomerácií v roku 2005	**počet aglomerácií v roku 2018**
súlad s čl.3	46	348
nesúlad s čl.3	133	8
neukončené prechodné obdobie	177	0
Spolu	356	356

Čistenie KOV v smernici upravujú články 4 a 5 (2). Členské štáty zabezpečia, že KOV odvádzané stokovou sieťou musia pred ich vypustením prejsť minimálne sekundárnym čistením alebo ekvivalentným čistením. Vypúšťanie z čistiarní komunálnych odpadových vôd (ČOV) musí spĺňať príslušné požiadavky v prílohe I B.Tieto požiadavky sa môžu doplniť v súlade s postupom stanoveným v článku18.

V aglomeráciách vo veľkostnej kategórii nad 2 000 EO bolo v roku 2018 evidovaných 270 jedinečných ČOV. Oproti roku 2005 sa ich počet zvýšil o 27. Výstavbou nových ČOV, rekonštrukciou pôvodných ČOV sa za 15 rokov niektoré ČOV uzavreli a KOV sa presmerovali na väčšie ČOV. Preto, ten nárast je významný.
Na zabezpečenie súladu s článkom 4 má mať ČOV dostatočnú kapacitu na čistenie KOV z aglomerácie, úroveň čistenia má zodpovedať sekundárnemu čisteniu a vyčistené KOV v ukazovateľoch biochemickej spotreby kyslíka (BSK5) a chemickej spotreby kyslíka (CHSK) neprekračujú limitné hodnoty uvedené v tabuľke 1 prílohy I smernice.
V roku 2018 bolo v súlade s článkom 4 smernice 260 ČOV, čo oproti roku 2005 je viac ako 2-násobok počtu ČOV. Okrem komunálnych ČOV sa na čistení znečistenia z aglomerácií podieľajú aj priemyselné ČOV. V roku 2018 ich bolo 7 a oproti roku 2005 sa ich počet nezmenil.
Pri hodnotení súladu s článku 5 ods. 2 okrem súladu s článkom 4 musí úroveň čistenia zodpovedať náročnejšiemu čisteniu aké je popísané v článku 4 smernice a vyčistené KOV v ukazovateľoch celkového fosforu (Pcelk) a celkového dusíka (Ncelk) neprekračujú limitné hodnoty uvedené v tabuľke 2 prílohy I k smernici. Článok 5 smernice sa týka aglomerácií, ktorých vyprodukované znečistenie dosahuje hodnotu 10 000 EO a viac.
V aglomeráciách vo veľkostnej kategórii nad 10 000 EO bolo v roku 2018 evidovaných 81 jedinečných komunálnych ČOV, ktoré sa podieľali na čistení KOV z aglomerácií uvedenej veľkostnej kategórie, z nich bolo 74 ČOV vyhodnotených, že sú v súlade s článkom 5 (2) smernice.
Zber, odvádzanie a čistenie KOV je okrem zabezpečenia dostatočných hygienických a kultúrnych podmienok jedným zo zásadných nástrojov ochrany vodných ekosystémov a zlepšovania stavu vôd.
Budovanie VK a zvýšenie efektívnosti ČOV sa prejavuje postupným nárastom počtu obyvateľov bývajúcich v domoch pripojených na verejné kanalizácie, ale aj zlepšovaním parametrov vypúšťaných vyčistených odpadových vôd, resp. znižovaním vypúšťaného znečistenia do vodného prostredia. V SR bol v oblasti odvádzania a čistenia odpadových vôd v poslednom období dosiahnutý výrazný pokrok.
V súčasnosti sa pozornosť zameriava hlavne na výstavbu nových ČOV a stokových sietí, prípadne na rekonštrukcie ČOV, pričom všetky rekonštruované ČOV nad 10 000 EO sú technologicky a technicky riešené na odstraňovanie nutrientov. Riešenie odvádzania a čistenia KOV je stále aktuálne a veľmi naliehavé a tiež aj finančne náročné. K dosiahnutiu vyhovujúceho odvádzania a čistenia KOV prispejú nielen ukončené stavby z OP ŽP, ale aj ukončené projekty z OP KŽP, ktoré sú v štádiu rozostavanosti, ako aj potreba zabezpečenia ďalších investícií. (2)

Literatúra:

(1) Údaje o vodohospodárskej investičnej výstavbe a prevádzke na Slovensku za roky 2004 a 2019, VÚVH, Bratislava
(2) Situačná správa o zneškodňovaní komunálnych odpadových vôd a čistiarenských kalov v Slovenskej republike za roky 2017 a 2018, VÚVH, apríl 2020

TECHNICKO-EKONOMICKÉ VYHODNOCENÍ TECHNOLOGIÍ RECYKLACE ODPADNÍCH VOD

Tomáš Hrubý[1], Eliška Vobecká[1,2], Martin Pečenka[2], Martin Srb[1], Jiří Wanner [2], Zuzana Nováková[1]

[1]Pražské vodovody a kanalizace, a. s., Ke Kablu 971/1, Hostivař, 102 00, Praha 10
[2]Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28, Praha 6

Úvod

Odtok z ČOV je jedním ze stálých zdrojů vod v případě jejich nedostatku v období sucha apod. Proto je snaha najít další využití pro tento typ vod a nevypouštět je do recipientu bez jejich recyklace. Před využitím je ale nutné tuto vodu upravit, což znamená určité provozní náklady. Pro každý účel použití, např. závlahy, mytí silnic apod., je nutné vodu upravovat na požadovanou kvalitu, přičemž tento fakt ovlivňuje zmiňované ekonomické náklady. Cílem příspěvku je vyhodnotit vhodnost použití současných vodárenských technologií pro úpravu odtoku z městské čistírny odpadních vod. Na základě poloprovozních testů byla hodnocena písková filtrace, ultrafiltrace a filtrace přes granulované aktivní uhlí. Předúprava vody byla zajišťována koagulací síranem železitým, hygienické zabezpečení UV zářením a chlornanem sodným. Jednotlivé technologie byly provozovány v různém provozním uspořádání. Byla vyhodnocena účinnost a provozní náklady jako Kč/m^3 vyrobené vody.

Opětovné využívání vyčištěné odpadní vody

Témata klimatické změny, sucha, nedostatku vody a zvyšující se teploty jsou poslední dobou často diskutována. S rostoucím počtem obyvatel roste zároveň i potřeba nejen pitné vody, ale i vody pro pěstování zemědělských plodin a chov dobytka. Nedostatkem vody bylo zasaženo minimálně 11 % evropské populace a 17 % území Evropy (Laura Alcalde Sanz, 2014). Vyčištěnou odpadní vodu lze opětovně využít např. pro závlahy městských parků, sportovních hřišť, pro mytí silnic, automobilů, splachování toalet, k závlahám zemědělských plodin, pro pěstování rostlin pomocí hydroponie, jako chladicí vodu, k rekreačnímu využití či pro obohacování povrchových vod. V některých zemích využívají vyčištěnou odpadní vodu také pro výrobu vody pitné. Použití vody, která je původem odpadní, s sebou nese samozřejmě také určitá rizika. Mezi ně lze zařadit mikrobiální patogeny a tím pádem zdravotní riziko během jejího použití. Při obohacování povrchových zdrojů vody musí být sledována koncentrace těžkých kovů, při použití jako chladicího média by mohl být problém s potenciálním výskytem patogenů ve vznikajících aerosolech apod. Je tudíž třeba zohlednit veškerá možná rizika při recyklaci odpadní vody. Potřebná kvalita vyčištěné odpadní vody je tak dána jejím dalším způsobem využití (Raso, 2013).

Mezinárodní a státní organizace vydaly nařízení pro bezpečné využívání vyčištěné odpadní vody a pro zajištění minimalizace rizik (Laura Alcalde Sanz, 2014). Světová zdravotnická organizace vytvořila Nařízení pro bezpečné používání odpadní a šedé vody (WHO, 2006). Nařízení USA a Austrálie zohledňují také různé aplikace těchto typů vod. Mezi státy, které definují recyklaci odpadních vod a řeší jejich možné použití, se řadí Kanada, Čína, Izrael, Japonsko, Mexiko, Jižní Afrika, Tunisko, Turecko apod. Pro znovuvyužívání odpadní vody je nezbytná i dostatečná osvěta a informovanost občanů jednotlivých států tak, aby se snížila pochybnost o využívání vyčištěné odpadní vody (Laura Alcalde Sanz, 2014).

V České republice byla vydána technická norma ČSN ISO 20761 Opětovné využití vody v městských oblastech - Směrnice pro hodnocení bezpečnosti opětovného využití vody - Hodnocené ukazatele a metody, která je českou verzí mezinárodní normy ISO 20761:2018. Definuje ukazatele a metody hodnocení bezpečnosti opětovného využívání vody pro nepitné účely v městských oblastech. Stále ale v České republice chybí legislativní nařízení, které by jasně definovalo a umožňovalo používání vyčištěné odpadní vody (ČSN ISO 20761, 2020). Nové nařízení o minimálních požadavcích pro opětovné použití odpadní vody bylo pro Evropskou unii přijato dne 25. 5. 2020 a nová úprava bude závazná ve všech členských státech až 26. 6. 2024. Nařízení stanovuje minimální úroveň kvality vody pro zavlažování a zavádí povinnou rizikovou analýzu dle způsobu využití (Evropský parlament, 2020).

Předložené výsledky byly získány v rámci projektu TA 03030080: „Recyklace odpadních vod pro využití ve vodním hospodářství měst budoucnosti“. Záměrem projektu je navrhnout vhodné terciární technologie pro čištění odtoku z městské čistírny odpadních vod pro jeho další využití a vyčíslit náklady na jeho úpravu. V rámci projektu

byl získán významný soubor dat z pohledu kvality vody při použití vybraných technologií a tyto výsledky mohou zajistit případné podklady pro vytvoření chybějícího legislativního nařízení, které by umožňovalo s odpadní vodou nakládat jinak, než ji pouze vypouštět do recipientu.

Popis provozního uspořádání

Kontejnerová poloprovozní jednotka byla navržena na základě laboratorních testů a obsahuje tři základní technologické moduly: pískovou filtraci (PF), membránovou ultrafiltraci (UF) a filtraci na aktivním uhlí (AC). Jako předčištění je možné zvolit předúpravu na lamelovém usazováku, který je doplněn dávkováním koagulantu a polymerního flokulantu; rovněž je možné do surové vody dávkovat chlornan sodný. Na konci technologické linky je možné vodu hygienicky zabezpečovat UV zářením a dávkováním chlornanu sodného. Hlavní technologické moduly je možné zapojit a provozovat celkem osmi různými způsoby: samotný PF, samotná UF, PF+UF, PF+AC, UF+AC, AC+UF, PF+UF+AC a také PF+AC+UF.

Do kontejneru je přiváděna vyčištěná odpadní voda z městské ČOV. Kontinuálně je měřen průtok vstupní vody, zákal, hodnota pH a teplota vody. Následuje dávkovací místo chlornanu sodného a síranu železitého, který je používán jako koagulant. Po nadávkování koagulantu je možné zařadit jednu ze tří různě dlouhých zpožďovacích smyček, které umožňují prodloužit dobu mikrokoagulace v potrubí o 10, 30 nebo 50 sekund. Za dávkováním železitého koagulantu, popř. zpožďovací smyčku je zařazeno dávkování polymerního flokulantu a statický mísič umístěný na odvětvení hlavní potrubní trasy. Dále je voda směřována do usazovací nádrže s lamelovou vestavbou. Odsazená voda přepadá do 300litrové vyrovnávací nádrže, odkud je rovnoměrně (zpravidla průtokem 1 m^3/h) čerpána přes průtokoměr a elektroventil regulující zvolený průtok na hlavní technologické stupně. Kal z lamelového usazováku je kalovým čerpadlem v určených intervalech odčerpáván do potrubí odpadní vody.

Pískový filtr je tvořen tlakovou nádobou s tryskovým mezidnem a filtrační náplní, což je písek o dvou různých zrnitostech – dole je podložná vrstva, nad ní pak hlavní vrstva písku. Celková výška obou vrstev písku je 1,2 m. Provoz pískového filtru se dělí na sekvenci filtrace a sekvenci praní, která se spouští automaticky buď při zvýšení tlakové ztráty nad stanovenou mez, nebo jedenkrát za nastavený čas. Praní je protiproudé a skládá se ze tří fází: první je praní vzduchem, poté následuje kombinovaná fáze se vzduchem i vodou a poslední fáze je praní vodou. Použitá prací voda odtéká do potrubí odpadní vody.

Základem ultrafiltračních modulů je membrána HydraCap Max 40. Tato membrána je tvořena systémem dutých vláken z polyvinylidenfluoridu s vnitřním průměrem vláken 0,6 mm, velikost pórů je 0,08 µm. Ultrafiltrační modul je provozován v režimu „out-in“, čili upravovaná voda proudí z vnější strany kapilár dovnitř v režimu filtrace a v opačném směru, zevnitř ven v režimu zpětného praní. Membrána pracuje v režimu „dead end“, tj. žádná část vstupní vody není v době filtrace odváděna do odpadu. Filtrační moduly jsou umístěny ve svislé poloze, zejména z důvodu zajištění důkladného odvzdušnění. Jako ochrana membránové ultrafiltrace je před ní umístěn na vstupním potrubí rukávový filtr Cintropur. Základní fází provozu je filtrace, tato je vystřídána po dosažení nastaveného času fází čištění vzduchem (air scour). Při ní se prostor membrány provzdušňuje, vypouští a znovu napouští vodou, při čemž dochází k uvolňování zachycených nečistot na membránách a k jejich odtoku do potrubí odpadní vody. Filtrační fáze a fáze čištění vzduchem tvoří jeden filtrační cyklus. Po uplynutí předem nastaveného počtu filtračních cyklů nastává fáze chemického praní; používá se jednak chemické praní oxidační (MC1) hydroxidem sodným s přídavkem chlornanu sodného, jednak chemické praní kyselé (MC2) kyselinou chlorovodíkovou. Množství ředící (transportní) vody je nastavené tak, aby MC1 probíhalo při pH 12 a MC2 při pH 2. Odpadní voda z chemického praní odtéká do sběrné nádoby na agresivní odpady, kde je možno ji podle potřeby neutralizovat.

Filtrace na aktivním uhlí probíhá v tlakové nádobě s tryskovým mezidnem a 1 m vysokou vrstvou granulovaného aktivního uhlí Filtrasorb F300. Kromě objemové filtrace plní vrstva granulovaného aktivního uhlí zejména sorpční funkci. Provoz filtru s granulovaným aktivním uhlím se opět skládá ze sekvence filtrace a sekvence praní, která může být spuštěna při dosažení zvolené tlakové ztráty nebo při dosažení zvolené doby filtrace. Granulované aktivní uhlí se pere protiproudně vodou, použitá prací voda odtéká do potrubí odpadní vody.

Po úpravě vody na zvolené sestavě základních technologických modulů může být voda dezinfikována dávkováním chlornanu sodného a/nebo pomocí UV lampy. Instalována je průtočná UV lampa Aquada 2 Maxima s účinným zářením o vlnové délce 254 nm a zaručenou dávkou 400 J/m^2.

Za dezinfekcí je voda směřována do akumulační nádrže o objemu 2,5 m^3. Akumulovaná voda je využívána jako voda prací (PF nebo AC) a voda ředící (transportní – UF). Při dosažení zvolené hladiny je akumulační nádrž vyčerpávána do odtoku čerpadlem na výstupu (využívá se rovněž pro čerpání prací, resp. ředící vody). Na odtoku je rovněž osazen průtokoměr, zákaloměr a pH sonda s teploměrem.

Všechny technologické moduly, stroje a zařízení v poloprovozu jsou propojeny plastovým potrubím s ventily buď ručními (k nastavení zvolené trasy pro provozování) nebo pneumatickými (pro automatický provoz, typicky pro střídání sekvence filtrace a sekvence praní).

Pro řízení poloprovozu je využíván řídicí systém SIMATIC, který kontroluje automatický chod technologie. Dle zadaných algoritmů obsluhuje jednotlivé prvky systému a vyhodnocuje poruchové stavy. Vybrané provozní veličiny (výšky hladin, hodnoty průtoků, tlaků apod.) jsou on-line dálkově přenášeny stanicí Fiedler v intervalu 5 minut.

Ekonomické vyhodnocení provozovaných sestav

Kontejnerový poloprovoz teoreticky umožňuje vyzkoušet celkem osm sestav zapojení hlavních technologií, dále lze kombinovat použití UV lampy s dávkováním chlornanu sodného pro hygienické zabezpečení vody, měnit rozsah dávek a provozní parametry, které určují časový poměr sekvencí filtrace a praní. Lze odhadnout, která nastavení přinesou lepší kvalitu výstupní vody podle jednotlivých sledovaných mikrobiologických i chemických ukazatelů, a toto následně ověřit poloprovozem a analýzou vzorků. Cílem ale není nalézt nastavení, které poskytuje nejlepší výsledky z mikrobiologického hlediska, nýbrž najít optimum z pohledu cena/výkon, protože pro různá očekávaná použití upravené vody je požadována odlišná kvalita z hlediska chemického a zejména mikrobiologického.
Ekonomika provozu je dána mimo jiné tím, že různé testované sestavy zapojení vyrobí za časovou jednotku různé množství upravené vody. Toto množství je určeno zvoleným poměrem časů sekvencí filtrace a praní filtrů pro testovanou sestavu. Náklady na výrobu jednotkového objemu upravené vody se pak skládají z ceny spotřebované elektřiny a z ceny za použité chemikálie. Spotřebovanou elektřinu je možné spolehlivě měřit elektroměrem, který je osazen v rozvodné skříni. Vyrobenou vodu a spotřebované chemikálie je možné poměrně přesně bilancovat, protože každá sekvence se pohybuje podle nastavených časů filtrace, dávek chemikálií a časů jejich dávkování atp.
Ekonomika dosud vyzkoušených sestav zapojení technologií poloprovozu je zhodnocena v tabulce 1.

Tab. 1: Ekonomické vyhodnocení poloprovozu

testovaná technologie	UV lampa	dávkování chlornanu sodného	dávkování síranu železitého	délka filtračního cyklu PF [h]	délka filtračního cyklu UF [h]	délka filtračního cyklu AC [h]	produkce upravené vody [m^3/d]	náklady na úpravu vody [Kč/m^3]
PF+UF+AC	ne	ano	ano	16	0,333	10	10,51	9,24
PF+UF+AC	ne	ano	ano	24	0,417	10	12,07	7,66
PF+UF+AC	ano	ano	ano	24	0,417	10	12,07	7,91
PF+AC	ne	ano	ano	24	---	10	18,68	5,05
PF+AC	ano	ne	ano	24	---	10	18,68	4,58
PF+AC	ano	ano	ano	24	---	10	18,68	5,49
UF+AC	ano	ano	ano	---	0,417	10	14,75	6,75

Při všech měřeních byl nastaven poměr MC1/MC2 = 12/8, což znamená, že po osmi filtračních cyklech UF proběhlo kyselé chemické praní, po dvanácti filtračních cyklech pak praní oxidační. Dávka koagulantu byla ověřena experimentálně a nastavena na 0,7 mg/l Fe. Dávka chlornanu byla 4,0 mg/l aktivního chloru (pokud nebyla chlorace vypnuta).

Významně vyšší náklady na úpravu vody jsou spojené především se zařazením ultrafiltrace, která vzhledem ke krátkému filtračnímu cyklu potřebovala větší část provozního času na prací sekvence, než ostatní dvě hlavní technologie. To souvisí nejen s menší produkcí dočištěné odpadní vody, ale rovněž i spotřeba chemikálií je v případě provozování ultrafiltrace vyšší.
Větší část nákladů z celkových uváděných připadá na spotřebu elektrické energie než na chemikálie. V sestavách obsahujících ultrafiltraci je podíl nákladů připadající na elektřinu 62 – 64 %, v sestavách bez ultrafiltrace dokonce 83 – 96 %.

Laboratorní analýzy

Kvalita vody z jednotlivých provozovaných variant byla kontrolována pravidelnými laboratorními testy vzorků vody odebíranými minimálně jednou týdně. Ve vodě byly analyzovány jak chemické, tak mikrobiologické parametry. Z chemických se jedná o koncentraci $P\text{-}PO_4^{3-}$, celkového fosforu, $N\text{-}NO_3^-$, N_{amon}, $CHSK_{Mn}$, $KNK_{4,5}$, NL, zbytkovou koncentraci železa a hodnoty BDOC. Z mikrobiologických parametrů se stanovovaly koliformní bakterie (KB), *Escherichia coli* (EC), intestinální enterokoky (IC), *Clostridium perfringens* (CP), počty kolonií při 22 °C (PK22) a 36 °C (PK36). Dále byly sledovány koncentrace vybraných mikropolutantů (léčiva a pesticidní

látky) a AOX. Terénně byl při každém odběru vzorku měřen zákal a volný chlor. Ukazatele chemických a mikrobiologických parametrů byly vybrány na základě požadavků mezinárodních standardů pro opětovné využívání vody. Vzhledem k tomu, že chemické parametry většinou splňovaly zadané požadavky, větší důraz byl kladen na mikrobiologické ukazatele. Koncentrace chemických parametrů jsou uvedeny pouze v průměrných hodnotách v tabulce 2. V následujících tabulkách jsou uvedeny výsledky mikrobiologických ukazatelů. Tabulka 3 znázorňuje průměrné hodnoty ukazatelů při zapojené variantě s pískovým filtrem a sorpcí na granulovaném aktivním uhlí. Z výsledků je patrné, že již po pískové filtraci je znečištění odstraněno cca z 50 %. Další pokles znečištění je patrný po průchodu přes filtr s granulovaným aktivním uhlím. Zbytkové znečištění bylo odstraněno po dezinfekci vody. Tabulka 4 udává hodnoty v zapojení pískového filtru a ultrafiltrace. Po pískové filtraci bylo mikrobiologické znečištění opět odstraněno cca z 50 %, pohybovalo se v jednotkách desetitisíců. Po ultrafiltraci se mikrobiologické znečištění snížilo až o dva řády a po hygienickém zabezpečení bylo dosahováno téměř 100% účinnosti. Parametry koliformní bakterie a *E. coli* byly odstraněny na nulovou koncentraci. Parametr počet kolonií při 22 °C a 36 °C charakterizuje pouze obecné mikrobiální znečištění a jeho koncentrace v řádu stovek nemusí upravenou vodu limitovat při použití pro nepitné účely.
Kompletní sestava se zapojením všech tří typů filtrace, tedy pískové, ultrafiltrace a filtrace přes granulované uhlí (GAU), se ukázala být jako nejúčinnější z hlediska odstranění mikrobiálního znečištění (viz tabulka 5). Při zkoušení této technologické kombinace nedocházelo v případě pískové filtrace ke srovnatelnému snížení mikrobiálního znečištění s předchozím testováním, to ale mohlo být způsobené např. horší kvalitou vstupní vody. Po úpravě ultrafiltrací bylo znečištění odstraněno o 2 až 5 řádů v parametrech *E. coli*, intestinální enterokoky a *Clostridium perfringens*. Parametr koliformní bakterie se pohyboval v průměru cca 600 MPN/100 ml. Po hygienickém zabezpečení bylo mikrobiální znečištění vody pouze v řádech jednotek, a to i v parametru počet kolonií při 22 °C a 36 °C. Ukazatele koliformní bakterie, *E. coli*, intestinální enterokoky a *Clostridium perfringens* byly v průměru na nulových hodnotách a ani při akumulaci upravené vody nedošlo k jejich nárůstu a ke zhoršení kvality upravené vody.
Důležité jsou nároky na kvalitu upravené vody, podle nich je potřeba zapojit jednotlivé technologie a nastavit dávky chemikálií. Je nutné zohlednit dobu akumulace upravené vody, přičemž zvolená testovaná doba akumulace byla 90 minut. Z mikrobiologického hlediska se jeví jako nejvhodnější zapojení všech tří technologií.

Tab. 2.: Průměrné hodnoty chemických parametrů po jednotlivých stupních úpravy

Parametr	Jednotka	Vstup	Koagulace	Pískový filtr	Ultrafiltrace	Filtr s GAU	Desinfekce	Akumulace
$ChSK_{Mn}$	mg/l	7,21	7,20	7,29	6,31	1,65	4,98	5,14
Fe_{zbyt}	mg/l	0,65	2,43	0,47	0,25	0,05	0,18	0,14
$N\text{-}N_{amon}$	mg/l	4,96	5,35	3,71	3,51	2,57	3,36	3,57
$N\text{-}NO_3^-$	mg/l	10,29	12,17	11,62	12,27	7,06	11,55	12,06
$P\text{-}PO_4^{3-}$	mg/l	0,89	0,91	0,58	0,54	0,46	0,52	0,53
P_{celk}	mg/l	1,18	1,20	0,72	0,65	0,58	0,61	0,64

Tab. 3.: Průměrné hodnoty mikrobiologických parametrů: písková filtrace a sorpce na GAU

PF+AC		Místo odběru					
Parametr	Jednotky	Surová voda	Koagulace	Pískový filtr	GAU	Desinfekce	Akumulace
KB	MPN/100 ml	273 338	278 357	84 845	47 684	38	43
EC	MPN/100 ml	98 903	58 083	24 824	16 212	14	34
PK22	KTJ/ml	180 483	159 950	60 333	43 983	552	655
PK36	KTJ/ml	179 783	89 533	39 667	28 733	576	206
IE	KTJ/100 ml	12 583	19 433	6 567	4 221	25	13
CP	KTJ/100 ml	5 658	4 167	920	1 448	1	1

Tab. 4.: Průměrné hodnoty mikrobiologických parametrů: písková filtrace a ultrafiltrace

PF+UF		Místo odběru					
Parametr	Jednotky	Surová voda	Koagulace	Pískový filtr	Ultrafiltrace	Desinfekce	Akumulace
KB	MPN/100 ml	473 462	326 059	233 032	2 158	0	5
EC	MPN/100 ml	114 018	78 684	64 327	1 864	0	0
PK22	KTJ/ml	211 131	175 967	180 992	6 288	541	492
PK36	KTJ/ml	156 423	107 975	82 208	2 964	33	280
IE	KTJ/100 ml	26 900	29 467	21 222	1 525	1	1
CP	KTJ/100 ml	78 208	74 805	53 012	280	2	23

Tab. 5.: Průměrné hodnoty mikrobiologických parametrů: písková filtrace, ultrafiltrace a sorpce na GAU

PF+UF+AC		Místo odběru						
Parametr	Jednotky	Surová voda	Koagulace	Pískový filtr	Ultrafiltrace	GAU	Desinfekce	Akumulace
KB	MPN/100 ml	547 970	307 110	229 660	592	14	0	0
EC	MPN/100 ml	81 480	52 830	61 902	2	2	0	0
PK22	KTJ/ml	237 440	217 000	182 500	2 480	2 544	5	3
PK36	KTJ/ml	200 500	165 500	155 700	1 138	1 200	11	8
IE	KTJ/100 ml	20 120	267 380	126 580	1	2	0	0
CP	KTJ/100 ml	14 340	10 540	6 776	0	0	0	0

Závěr

V rámci řešeného projektu „Recyklace odpadních vod pro využití ve vodním hospodářství měst budoucnosti“ byly testovány různé kombinace vybraných technologií (písková filtrace, membránová filtrace, filtrace přes granulované aktivní uhlí a hygienické zabezpečení vody pomocí UV záření a chlornanu sodného) pro dočištění odtoku z městské čistírny odpadních vod. Na základě získaných výsledků je možné kombinaci kompletního zapojení všech technologií vyhodnotit z pohledu odstraňování mikrobiálního znečištění jako nejúčinnější. Dále je z výsledků patrné, že významný podíl na snížení mikrobiálního znečištění vody má zařazení ultrafiltrace do technologického uspořádání. Při snaze o znovuvyužívání odpadních vod je ale nutné zohlednit i ekonomické faktory a potřebnou kvalitu vody pro její další použití. Z celkových nákladů vznikajících při recyklaci vody připadá většina na spotřebu elektrické energie, nikoliv na chemikálie. Při zařazení ultrafiltrace do technologického uspořádání je podíl nákladů na elektřinu 62 – 64 %, v sestavách bez zařazení ultrafiltrace dokonce 83 – 96 %. To je dáno především nutností častého praní modulů membránové filtrace, čímž narůstá potřeba chemikálií. Rovněž je tím snižována denní produkce dočištěné vody, což způsobuje vyšší celkové náklady na úpravu vody v případě zařazení membránové filtrace.

Poděkování

Tato práce vznikla v rámci řešení projektu Technologické agentury České republiky „Recyklace odpadních vod pro využití ve vodním hospodářství měst budoucnosti“ (TA ČR TH03030080).

Literatura

Laura Alcalde Sanz, B. M. (2014). Water Reuse in Europe, Relevant guidelines, needs for and barriers to innovation. Luxembourg, European Union.

Raso, J. (April 2013). Updated report on wastewater reuse in the European Union. European Union.

ČSN ISO 20761. (Duben 2020). *Opětovné využití vody v městských oblastech - Směrnice pro hodnocení bezpečnosti opětovného využití vody - Hodnocené ukazatele a metody*. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví.

Evropský parlament, Rada Evropské unie (25. květen 2020). Nařízení Evropského parlamentu a Rady (EU) 2020/741 ze dne 25. května 2020 o minimálních požadavcích na opětovné využívání vody.

WHO. (2006). Guidelines for the safe use of wastewater, excreta and greywater. Geneva.

HODNOCENÍ SPOTŘEBY ELEKTRICKÉ ENERGIE A JEJÍ PRODUKCE NA ČESKÝCH ČOV

Miroslav Kos

SMP CZ, a.s., Vyskočilova 1566, 140 00 Praha 4, Česká republika

Úvod

Hodnocení ekonomické výkonnosti čistíren odpadních vod (ČOV) je výchozím bodem pro identifikaci potenciálních úspor. Procesní benchmarking porovnává výkonnost vybraných procesů v rámci specifického zařízení, výsledky jsou vždy logicky ovlivňovány místními podmínkami. Elektrická energie je stále větší položkou nákladů (obvykle 30 až 50 % provozních nákladů ČOV), proto je snaha o snížení energetické náročnosti logická a je zajímavých předmětem srovnávacích analýz. Typickým výsledkem srovnávacích studií na ČOV je trend spotřeby elektrické energie jako funkce velikosti vstupního zatížení ČOV. Následně se porovnává, zda konkrétní ČOV je podle zjištěného grafu pod nebo nad trendem v určité zemi nebo zeměpisné oblasti. Tento trend lze také použít k stanovení limitů a pokynů ve vnitrostátních nebo mezinárodních předpisech. Spotřeba elektrické energie může být analyzována nejen jako charakteristická hodnota pro celou ČOV, ale můžeme bilancovat rovněž dílčí spotřeby jednotlivých procesů. Obvykle se pro účely detailního hodnocení ČOV provádí oddělené hodnocení aerace aktivačních nádrží, kalového hospodářství apod.

Celková spotřeba elektřiny čistíren odpadních vod (ČOV) v Evropě, přičemž v úvahu byly vzaty pouze ČOV nad 2 000 ekvivalentních obyvatel (EO), se odhaduje na 24 747 GWh/rok, což je asi 0,8 % spotřeby elektrické energie v EU-28. Malé a střední ČOV do 50 000 EO představují téměř 90 % z celkového počtu čistíren, ale zpracovávají pouze 31 % znečištění podle EO a spotřebují cca 42 % celkové spotřeby elektřiny. ČOV s kapacitou více než 50 000 EO z hlediska počtu představující pouze 10 %, ale zpracovávají asi 70 % znečištění, ale z celkové spotřeby elektrické energie spotřebují cca 58 %. Pokud by se všechny ČOV, které spotřebují více než je současný průměr, posunuly na průměrnou hodnotu, úspora by mohla být více než 5 500 GWh/rok, při zlepšení účinnosti provozu na hodnoty již běžně dosahované na dobře vybavených ČOV by pak mohlo dojít k úspoře asi 13 500 GWh/rok [1]. Celková spotřeba českých ČOV v oblasti nad 10 000 EO se odhaduje na 450 MWh/rok [2]. Celková spotřeba elektrické energie v ČR v roce 2018 činila [3] 61 020 MWh/rok, celková výroba elektrické energie z kalového plynu pak dosáhla 105,3 MWh, což znamená, že ČOV nad 10 000 EO představují v ČR cca 0,74 % na celkové spotřebě a současně produkují cca 23,4 % spotřeby elektrické energie na ČOV. Podíl spotřeby českých ČOV na celkové výrobě elektrické energie je obdobný jako je tomu v případě celé EU-28, přičemž se hodnotí jako poměrně významný. Míra soběstačnosti českých ČOV ve srovnání s EU je malá a skýtá prostor pro významné zlepšení.

Spotřeba elektrické energie na ČOV se stala z celé řady důvodů centrem zájmu. V nedávné době byly dokončeny rozsáhlé výzkumné projekty jako POWERSTEP a ENERWATER, rovněž EurEau zaujala k problematice snížení spotřeby energie své stanovisko v květnu 2019 [4]. Konstatuje, že zvýšení energetické účinnosti v oblasti ČOV může přinést významné provozní úspory, což by mohlo přispět ke snížení tarifů vodohospodářských služeb a odvětví by se stalo ekonomicky udržitelnější. Při revizi směrnice 91/271/EEC [5] bylo navrženo mimo jiné, aby hodnocení spotřeby energie na ČOV bylo součástí novely směrnice. Hodnocení spotřeby a produkce energie na ČOV se stalo v posledních letech rozsáhlou aktivitou profesních sdružení jako součást benchmarkingu, cílem je zhodnotit současný stav a určit cesty k cílovému stavu-energetické soběstačnosti ČOV. Vzhledem k tomu, že v příštích letech se ceny elektřiny zvýší, mají vlastníci i provozovatelé ČOV velmi praktický důvod k optimalizaci provozů z hlediska spotřeby energie.

Snížení spotřeby energie (elektrické a tepelné energie) v čistírnách odpadních vod až na úroveň soběstačnosti je možné dosáhnout, jak ukazuje celá řada již realizovaných projektů. Obvykle se jedná o soubor opatření:

- pravidelné energetické audity (jak elektřina, tak teplo), případně doplněné interními dílčími opatřeními na úsporu energie, založené na instalaci měření spotřeby elektrické energie u dílčích spotřebičů
- zlepšení řízení provozu (využití osvědčených postupů a modelování, vylepšení systému řízení, prioritou je energetická účinnost)
- nasazení nových energeticky účinnější zařízení (např. moderní kogenerační jednotky) nebo technologií podporující produkci bioplynu a využití energetického potenciálu čistírenských kalů

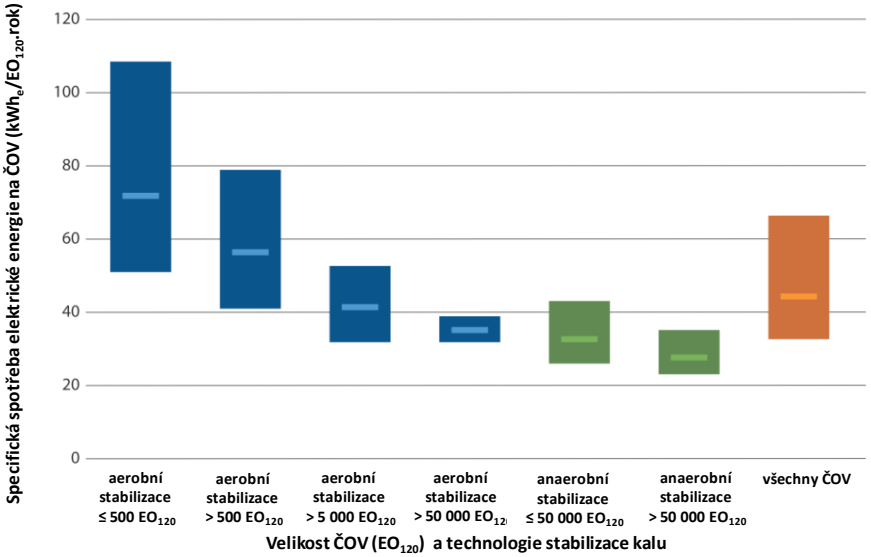
- spoluvyhnívání kalů s gastroodpady či jinými odpadními substráty
- preventivní údržba zabezpečující dobrou kvalitu dat z online měření a přístrojů. Dobře servisovaná zařízení přispívají k dobré energetické účinnosti.

ČOV značný potenciál pro výrobu obnovitelné energie, která může nahradit fosilní paliva a pomoci EU a členským státům splnit jejich cíle v oblasti obnovitelné energie. Výroba kalového plynu (bioplynu) z čistírenského kalu je vyspělou a široce používanou technologií. Výkon anaerobní stabilizace a související produkce bioplynu lze zvýšit úpravou kalu před zpracováním kalu pomocí různých procesů, jako jsou např. různé formy hydrolýzy. Novým přístupem je technologie bioflokulace zvyšující produkci „primárního" kalu a následně i produkci bioplynu, kdy zároveň dochází ke snížení spotřeby elektrické energie díky bilančnímu snížení zatížení aktivace organickými látkami [6]. Zvýšená produkce bioplynu posiluje využití k vytápění nebo v plynových turbínách nebo kogeneračních jednotkách k výrobě tepla a elektřiny. Alternativně může být přiváděn do distribuční plynové sítě nebo použit po vyčištění na biomethan s obsahem CH_4 víc jak 95 % k pohonu vozidel.

Je skutečností, že stav českých ČOV z hlediska spotřeby a produkce energie detailně neznáme a systematicky nehodnotíme. Příspěvek je pravděpodobně prvním rozsáhlejším zhodnocením stavu hospodaření s energiemi metodikou obdobnou zahraničním metodikám, přičemž tento příspěvek je zaměřen výhradně na elektrickou energii. Komplexní energetické hodnocení kalového hospodářství českých ČOV se předmětem jiného sdělení.

Hodnocení spotřeby elektrické energie v zahraničí

Vaccari a kol. [7] provedli na italských ČOV jeden z největších průzkumů v Evropě o spotřebě energie, který vychází z 241 ČOV o celkové kapacitě více než 9 000 000 EO. Prokazují, že nejvhodnějším ukazatelem spotřeby elektrické energie je ukazatel spotřeby elektrické energie v kWh/(EO_{120}.rok), ukazatel kWh/m^3, i když se široce používá, vedl v jejich studii k předpojatému benchmarku, protože byl silně ovlivněn dešťovou vodou a infiltrací. Vysoká energetická účinnost byla spojena s: 1) velkou kapacitou zařízení, 2) vyšší koncentrací CHSK v odpadních vodách, 3) oddílnými kanalizačními systémy, 4) využitím kapacity ČOV nad 80 % a 5) vysokým organickým zatížením aktivačního procesu, ale bez přetížení. Autoři průzkumu navrhli, aby se jako benchmark (cílová hodnota) využíval 25. percentil jako měřítko pro čtyři velikostní třídy: 23 kWh kWh/(EO_{120}.rok) pro velké ČOV>100 000 EO_{120}, 42 kWh/(EO_{120}.rok) pro kapacitu 10 000<EO_{120}<100 000, 48 kWh/(EO_{120}.rok) pro kapacitu 2 000<EO_{120}<10 000 a 76 kWh/(EO_{120}.rok) pro malé ČOV <2 000 EO_{120}. Hodnota pro velké ČOV se celkem dobře shoduje s hodnotou v námi používané metodice [2]. Nejnovější popis stavu čištění odpadních vod v Rakousku organizace ÖWAV [8] konstatuje, že v Rakousku je dobře podchycena spotřeba elektrické energie v čistírnách odpadních vod u ČOV na 500 EO_{120}, neboť se každoročně provádí srovnání výkonu ČOV, a to ve 3 třídách velikosti: 500 až 5 000 EO_{120}, 5000 až 50 000 EO_{120} a nad 50 000 EO_{120}.



Obr. 1 – Specifická spotřeba elektrické energie rakouských ČOV [8] pro různé zpracování kalů

V čistírnách odpadních vod s aerobní stabilizací kvůli dodatečné energetické potřebě pro stabilizaci kalů jsou specifické spotřeby o cca 10 kWh/(EO_{120}.rok) vyšší. Poslední srovnávání výkonu rakouských ČOV ukazuje, že aktuálně je měrná spotřeba energie ČOV s mezofilním vyhníváním pro velikostní kategorii >50 000 EO_{120} ve výši 27 kWh/(EO_{120}.rok). ČOV v oblasti kapacit mezi 5 000 až 50 000 EO_{120} mají spotřebu průměrně okolo 40 kWh/(EO_{120}.rok). Výsledky do značné míry odpovídají údajům z německých čistíren odpadních vod.

Německá asociace pro vodu DWA provádí každoročně hodnocení výkonu ČOV, které rovněž zahrnuje energetické hodnocení spotřeby a produkce energie. Hodnocení probíhá v 5 velikostních kategoriích ČOV, a to GK1: <1 000 EO_{120}, GK2: 1 000-5 000 EO_{120}, GK3: 5 000-10 000 EO_{120}, GK4: 10 000-100 000 EO_{120}, GK5: >100 000 EO_{120}. Vyhodnocena je průměrná hodnota a poloha mediánu vůči četnosti výskytu údaje u hodnocených ČOV (průměrné roční hodnoty), pro grafické znázornění se používají křivky kumulativní relativní četnosti. V roce 2018 [9] se hodnocení zúčastnilo 5 462 ČOV s kapacitou 132,2 mil. EO_{120}. Např. průměrná specifická spotřeba elektrické na hodnocených ČOV je 31,7 kWh/(EO_{120}.rok). V současnosti je hodnocení energetické náročnosti již výhradně prováděno podle schválené metodiky DWA A216.

Metodika hodnocení

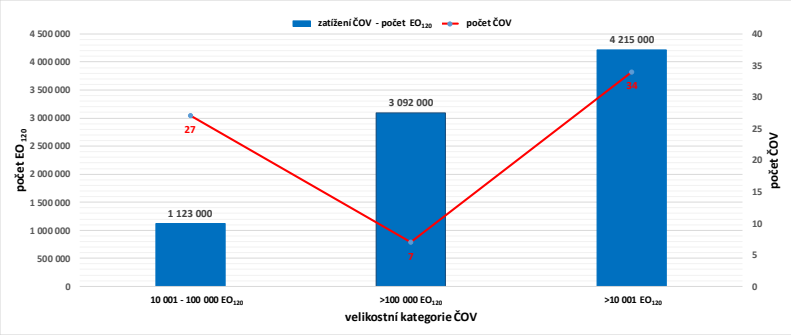
Vyhodnocení proběhlo v rámci řešení projektu Centrum kompetence Smart Regions (Inteligentní regiony) číslo TE02000077 (TAČR), kdy byla testována navržená metodika Energetické hodnocení ČOV [2]. Postup hodnocení byl přesně podle uvedené metodiky, tzn. že byl vždy vyhodnocován minimálně 1 rok, systémové hranice ČOV byly v hodnoceném období konstantní, hodnocení zahrnovalo vodní i kalovou linku, časový krok vyhodnocení byl jeden měsíc kvůli zachycení sezónních vlivů, pracovalo se na základě surových dat od provozovatelů, vždy byla sestavena úplná hmotová a energetická (elektrická energie a teplo) bilance pro kontrolu konzistence údajů. Někdy bylo potřeba zajistit doplňková měření či dopočty. Pro účely hodnocení je 1 EO v souladu se zahraniční praxí definován podle CHSK jako denní produkce 120 g CHSK/(EO. d). V rámci zpracování Energetického hodnocení ČOV byly stanoveny specifické parametry charakterizující stav nakládání s energiemi na ČOV, které jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1. Vyhodnocované ukazatele v rámci energetického hodnocení ČOV a navržené hodnoty BAT (benchmark, cílová hodnota)

Parametr	**Rozměr**	**Hodnota BAT Benchmark Cílová hodnota**
celková specifická spotřeba elektrické energie na 1 EO_{120} za rok	kWh/(EO_{120}.rok)	20
specifická spotřeba elektrické energie na aeraci na 1 EO_{120} za rok	kWh/(EO_{120}.rok)	12
specifická produkce kalového plynu na 1 EO_{120} (normální podmínky)	m^3/(EO_{120}.rok)	9,1
	(m^3/(EO_{120}.d)	0,025
specifická produkce kalového plynu na 1 kg organických látek přivedených do vyhnívací nádrže	m^3/kg org. suš.	0,480
specifická produkce kalového plynu na 1 kg odstraněných organických látek ve vyhnívací nádrži	m^3/kg Δorg. suš.	0,900
stupeň využití kalového plynu v kogenerační jednotce z celkově vyprodukovaného bioplynu	%	98
stupeň konverze kalového plynu na elektrickou energii v kogenerační jednotce (elektrická účinnost)	%	40
stupeň nezávislosti na dodávce elektrické energie (podíl vyrobené elektrické energie v kogenerační jednotce na celkové spotřebě ČOV)	%	65
specifická výroba elektrické energie na 1 EO_{120} za rok	kWh/(EO_{120}.rok)	17
specifická výroba tepelné energie na 1 EO_{120} za rok	kWh/(EO_{120}.rok)	27
specifická spotřeba externí tepelné energie	kWh/(EO_{120}.rok)	5
specifická spotřeba elektrické energie čerpací stanice	Wh/m^3.m)	5

Vyhodnocení českých ČOV

Vyhodnocení proběhlo v letech 2017-2018, opakované hodnocení některých ČOV pak v roce 2019. Do statistického hodnocení bylo zahrnuto 34 středních a velkých ČOV, s celkovou kapacitou zatížení 4,215 mil. EO_{120}. Pro účely hodnocení byly rozděleny do kategorie 10 001-100 000 EO_{120} a nad 100 000 EO_{120}. Přehled počtu a kapacity hodnoceného souboru ČOV je na Obr.2.



Obr. 2 – Velikostní kategorie hodnocených ČOV a souhrnné zatížení podle počtu EO_{120}

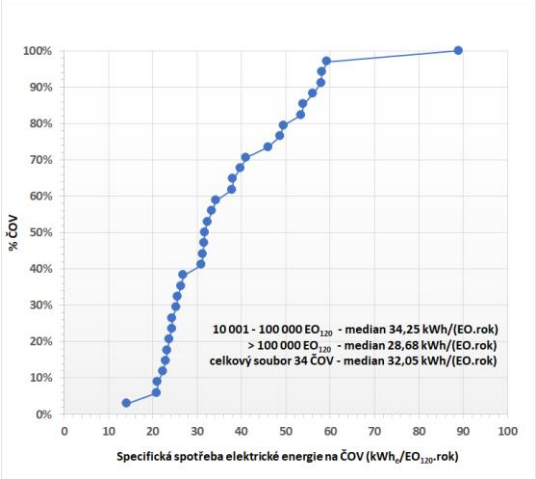
Technologie čištění u všech hodnocených ČOV byla s denitrifikací a nitrifikací, kalové hospodářství u 28 ČOV zahrnovalo anaerobní stabilizaci, vyprodukovaný kalový plyn byl využíván u 23 ČOV v kogeneračních jednotkách k produkci elektrické energie. Statistické zpracování na základě měsíčních průměrů vyhodnotilo roční průměrné hodnoty, následně byly pro hodnocené ČOV vypočten medián ročních průměrných hodnot a sestavena křivka kumulativní relativní četnosti v % hodnocených ČOV pro hodnocený parametr. Kumulativní četnost je v grafech znázorněna pro celý soubor, medián je pak určen pro každou velikostní kategorii. Pro zajímavost, celkem bylo zpracováno cca 81 600 údajů. Ze zpracování byly vyloučeny některé ČOV, kde soubor informací byl nekonzistentní nebo v hodnoceném období byly provozní údaje ovlivněny nestandartními technickými faktory.

Ukazatele specifické spotřeba elektrické energie

V rámci hodnocení byl prováděn výpočet ukazatelů podle certifikované metodiky. Zároveň byly vypočteny i ukazatele specifické spotřeby elektrické energie na 1 m^3 čištěné vody (kWh/m^3) a na 1 kg odstraněné CHSK (kWh/ΔCHSK). Ukazatel spotřeby vztažený na 1 m^3 čištěné vody se ukázal obtížně využitelný pro vzájemné porovnávání lokalit, neboť při vyšších podílech dešťových vod vychází velmi nízký a celkově je velmi nestabilní a závislý na velikosti ČOV [10]. Použití specifické spotřeby elektrické energie na 1 kg odstraněné CHSK je plně vypovídající, ale vzhledem k tomu, že účinnost ČOV je vyšší než 90 %, jde o ukazatel prakticky paralelní s vyjádřením jako kWh/(EO_{120}.rok) [7,11]. Na ČOV by proto měl být jednoznačně vyhodnocován ukazatel spotřeby elektrické energie v kWh/(EO_{120}.rok), aby mohly být srovnávány provozy ČOV, a to i v mezinárodním měřítku.

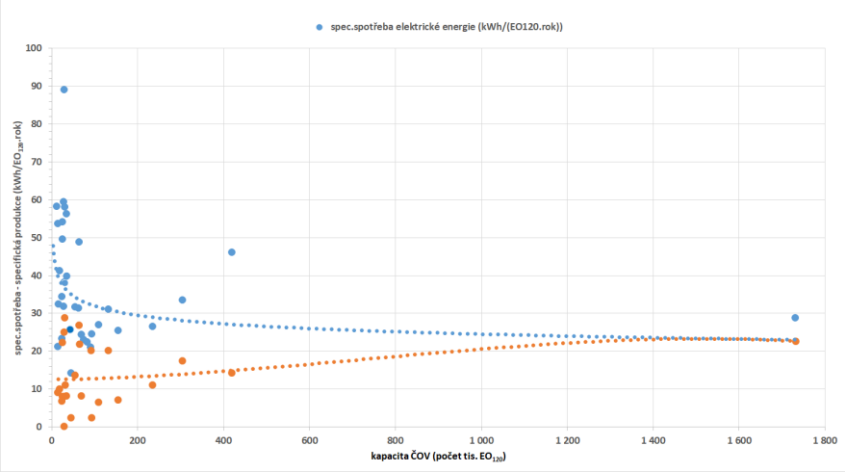
Výsledky hodnocení spotřeby elektrické energie

Medián pro celou kategorii ČOV větších jak 10 001 EO_{120} dosáhl hodnoty 32,05 kWh/(EO_{120}.rok), v oblasti velikostí 10 001-100 000 EO_{120} byl 34,25 kWh/(EO_{120}.rok) a nad 100 000 EO_{120}. poklesl na 28,68 kWh/(EO_{120}.rok). Rozložení kumulativní relativní četnosti specifické spotřeby elektrické energie ČOV na českých ČOV znázorňuje Obr. 3.



Obr. 3 – Kumulativní relativní četnost specifické spotřeby elektrické energie ČOV na českých ČOV

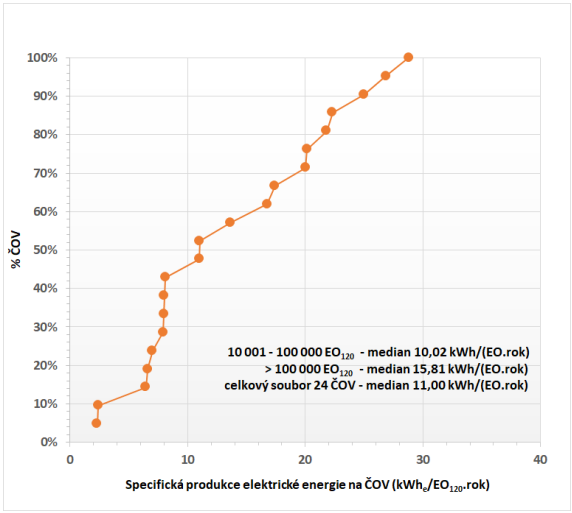
Na Obr. 4 je znárodněna souvislost velikosti ČOV a specifické spotřeby elektrické energie. Je vidět, že v oblasti 10 000 až 50 000 jsou její hodnoty na ČOV značně rozptýlené a dosahují až 60 kWh/(EO_{120}.rok). Zjištěné hodnoty specifické spotřeby elektrické energie závisí na úrovni technického vybavení a úrovně regulace, které jsou logicky u větších ČOV na vyšší úrovni, a proto spotřeba s velikostí ČOV klesá. Graf současně ukazuje specifickou produkci elektrické energie, které je opět v oblasti středních ČOV velmi různá.



Obr. 4 – Závislost specifické spotřeby a produkce elektrické energie ČOV na velikosti ČOV

Výsledky hodnocení produkce elektrické energie

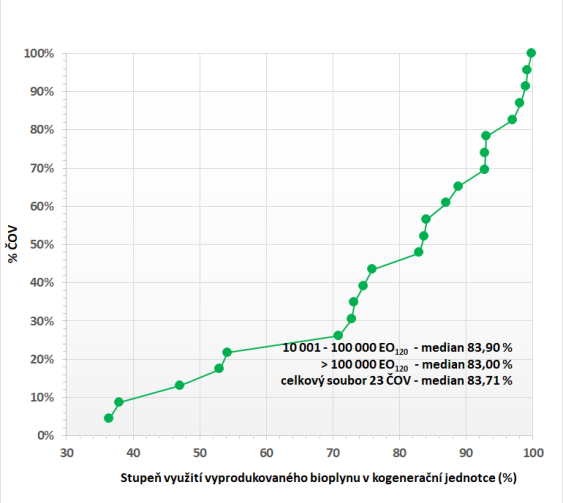
V souboru hodnocených ČOV byly zahrnuty i ČOV bez využití produkovaného kalového plynu k produkci elektrické energie (kalový plyn byl využíván pouze k vyhřívání vyhnívacích nádrží a topení budov, obvykle částečně spalován na hořáku zbytkového plynu), tyto ČOV jsou však logicky hodnocení produkce elektrické energie vyjmuty. Hodnocený soubor zahrnoval 24 ČOV. Medián pro celou kategorii ČOV větších jak 10 001 EO_{120} dosáhl hodnoty produkce 11,0 kWh/(EO_{120}.rok), v oblasti velikostí 10 001-100 000 EO_{120} poklesl na 10,02 kWh/(EO_{120}.rok) a nad 100 000 EO_{120} vystoupal na 15,81 kWh/(EO_{120}.rok). Rozložení kumulativní relativní četnosti specifické produkce elektrické energie ČOV na českých ČOV znázorňuje Obr. 5.

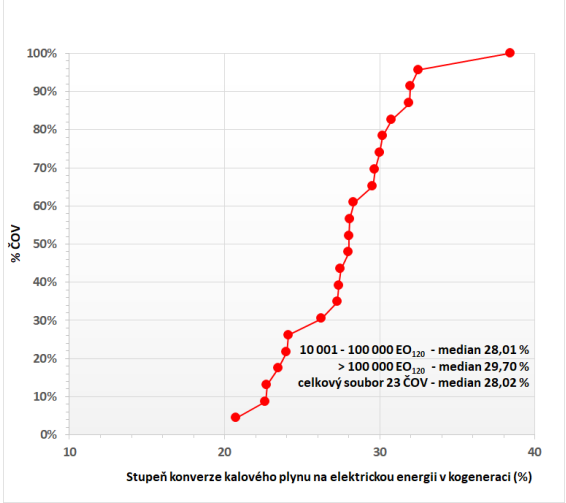


Obr. 5 – Kumulativní relativní četnost specifické produkce elektrické energie ČOV na českých ČOV

Výsledky vyhodnocení stupně nezávislosti (sebezásobení) na dodávce elektrické energie

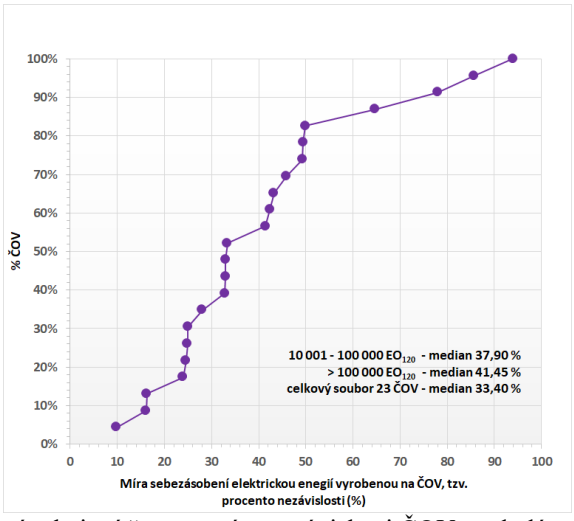
Stupeň nezávislosti na dodávce elektrické energie závistí mimo jiné na stupni využití vyprodukovaného bioplynu k výrobě elektrické energie, stupni konverze energetického obsahu kalového plynu na elektrickou energii v kogeneračních jednotkách. Zjištěný stav dokumentují Obr. 6 a 7, přičemž ho lze hodnotit jako průměrný.





Obr. 6 a 7 – Kumulativní relativní četnost využití kalového plynu (bioplynu) a stupně konverze na elektrickou energii v kogeneračních jednotkách

Na řadě ČOV je stupeň využití v kogeneračních jednotkách nízký, což signalizuje špatné využívání produkovaného tepla v kalovém hospodářství a nutnost využívání kalového plynu přímo k topení. Rovněž elektrická účinnost kogeneračních jednotek je v několika případech neuvěřitelně nízká, což svědčí o jejich špatném technickém stavu. Na oba hodnocené parametry má velikost ČOV poměrně malý vliv. V závislosti na tomto stavu, je míra nezávislosti (sebezásobení) na dodávce elektrické energie relativně nízká (medián 33,4 %) a skýtá velký potenciál pro zlepšení. Zjištěná hodnota % nezávislosti je přitom vyšší, než vychází z údajů ERÚ uvedených v úvodu (23,4 %), neboť námi hodnocený soubor ČOV zahrnoval většinu českých velkých ČOV.



Obr. 8 – Kumulativní relativní četnost míry nezávislosti ČOV na dodávce elektrické energie

Srovnání specifické spotřeby elektrické energie na ČOV s jinými státy

Ke srovnání jsme využili hodnoty (medián) publikované v ročních zpráv profesních spolků pro německé (DWA), rakouské (ÖWAV) a italské čistírny odpadních vod. Porovnání je v tabulce 2, porovnání s navrženým benchmarkem (cílová hodnota) je provedeno v tabulce 3.

Tabulka 2. Srovnání specifické spotřeby elektrické energie na ČOV

	DWA (Německo)			ÖWAV (Rakousko)		Vaccari (Itálie) [7]		Smart Regions (Česko)		
	velikostní kategorie ČOV (EO_{120})									
	10 001-100 000	>100 000	>10 001	5 000-50 000	>50 000	10 001-100 000	>100 000	10 001-100 000	>100 000	>10 001
rok	specifická spotřeba elektrické energie (kWh/EO_{120}.rok)									
2018	33,9	30,6	31,7	37,9	27,3	-	-	34,25	28,68	32,05
2017	34,2	30,6	31,8	-	29,7	53,3	35,4			
2016	34,0	30,5	31,9	39,8	27,9			-	-	-

Námi hodnocený soubor má průměrnou velikosti ČOV cca 75 000 EO_{120}, zatímco u DWA je to 24 200 EO_{120}, ÖWAV cca 19 000 EO_{120} a u italských ČOV 37 300 EO_{120}. Reálná průměrná hodnota u českých ČOV tedy bude ležet výše, v blízkosti hodnoty v kategorii 10 001-100 000 EO_{120}.

Tabulka 3. Porovnání získaných výsledků s benchmarkem podle metodiky Smart Regions

Parametr	Rozměr	Benchmark - hodnota BAT - cílová hodnota	Medián 2017-2018
celková specifická spotřeba elektrické energie na 1 EO_{120} za rok	kWh/(EO_{120}.rok)	20	32,05
specifická výroba elektrické energie na 1 EO_{120} za rok	kWh/(EO_{120}.rok)	17	11,00
stupeň využití kalového plynu v kogenerační jednotce z celkově vyprodukovaného bioplynu	%	98	83,71
míra nezávislosti na dodávce elektrické energie (% vyrobené elektrické energie na celkové spotřebě elektrické energie na ČOV)	%	65	33,40
stupeň konverze kalového plynu na elektrickou energii v kogenerační jednotce (elektrická účinnost)	%	40	28,02

Souhrn

Hodnocením 34 českých ČOV o celkovém zatížení 4,215 mil. EO_{120} jsme získali hodnoty specifické spotřeby a produkce elektrické energie ČOV větších než 10 000 EO_{120}. Výsledky jsou znázorněny formou grafů kumulativní relativní četnosti. Medián pro kategorii ČOV větších jak 10 001 EO_{120} dosáhl hodnoty 32,05 kWh/(EO_{120}.rok) a je tento výsledek je srovnatelný s hodnotami v Německu a Rakousku. Medián specifické produkce elektrické energie u ČOV větších jak 10 001 EO_{120} dosáhl hodnoty produkce 11,0 kWh/(EO_{120}.rok). Obě hodnoty jsou však vůči zahraničním údajům pozitivně ovlivněny velikostní skladbou hodnocených ČOV, neboť jsme hodnotili v průměru větší ČOV. Jak ukazuje hodnocení produkce elektrické energie, využívání kalového plynu a účinnosti kogeneračních jednotek, existuje poměrně velký prostor pro zlepšení a posunu směrem k vyšší elektrické a tepelné soběstačnosti ČOV.

Klíčovým procesem, na který bychom se měli zaměřit z hlediska hledání úspor spotřeby elektrické energie je aktivační proces. Snížení spotřeby energie by zároveň mělo být spojeno se zvýšením výroby energie v kalového plynu. Předúprava kalů a nastavení provozních parametrů vyhnívacích nádrží jsou klíčovými faktory zvyšujícími výtěžnost bioplynu a snižující spotřeby energií na zpracování kalu. Většina ČOV, kdy bylo dosaženo soběstačnosti zvýšením produkce bioplynu využívá kofermentace s jinými organickými odpady. V ČR je např. AČOV Tábor.

Do rozvoje úrovně provozování českých ČOV je nezbytné postupně zapracovat jako strategický cíl snížení spotřeby energie (elektrické i tepelné energie), v prvním kroku alespoň na úroveň cílové hodnoty míry nezávislosti (soběstačnosti) 65 %, u velkých ČOV pak až na úroveň soběstačnosti. Jako první krok je nezbytné zavést pravidelné energetické audity, které by měly být podkladem pro benchmarkingová vyhodnocení provozu ČOV.

Poděkování

Příspěvek byl vytvořen v rámci projektu TAČR TE02000077 Smart Regions – Buildings and Settlements Information Modelling, Technology and Infrastructure for Sustainable Development.

Literatura

1. Ganora at al. (2019) Opportunities to improve energy use in urban wastewater treatment: a European-scale analysis, Environ. Res. Lett. 14 (2019) 044028, https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1748-9326/ab0b54/pdf
2. Kos M. (2018) Energetické hodnocení ČOV, časopis SOVAK, č. 2, str. 10–15, ISSN 1210-3039
3. Roční zpráva o provozu ES ČR (2019) Oddělení statistiky a sledování kvality ERÚ, Praha 2019
4. Reducing the Energy Footprint of the Water Sector, Briefing note EurEau, May 2019, http://www.eureau.org/resources/briefing-notes/3890-briefing-note-on-reducing-the-energy-footprint-of-water-sector/file
5. Evaluation of the Council Directive 91/271/EEC of 21 May 1991, concerning urban waste-water treatment, {SEC (2019) 448 final} - {SWD (2019) 701 final}, Brussels, 13.12.2019
6. Dolejš, P., Varga, Z., Luza, B., Pícha, A., Jeníček, P., Jeison, D., Bartáček, J. (2019) Maximizing energy recovery from wastewater via bioflocculation-enhanced primary treatment: a pilot scale study. Environmental Technology, 1-11.
7. Vaccari M., Foladori P., Nembrini S., Vitali F. (2018) Benchmarking of energy consumption in municipal wastewater treatment plants – a survey of over 200 plants in Italy, Water Sci Technol (2018) 77 (9): 2242-2252.
8. Branchenbild der österreichischen Abwasserwirtschaft 2020, Österreichischer Wasser – und Abfallwirtschaftsverband, 2019 https://www.oewav.at/Kontext/WebService/SecureFileAccess.aspx?fileguid={c82c43ce-6f40-43d3-9259-d2681f0e5ede}
9. 31. Leistungsnachweis kommunaler Kläranlagen, DWA 2019, https://de.dwa.de/files/_media/content/06_SERVICE/Zahlen%20|%20Fakten%20|%20Umfragen/Leistungsnachweis%202018_netz..pdf
10. Bodík I., Kubaská, M. (2013) Energy and sustainability of operation of a wastewater treatment plant. Environment Protection Engineering 39 (2), 15–24.
11. Gandiglio M., Lanzini A., Soto A., Leone P. and Santarelli M. (2017) Enhancing the Energy Efficiency of Wastewater Treatment Plants through Co-digestion and Fuel Cell Systems. Front. Environ. Sci. 5:70. October 2017, Volume 5, Article 70, www.frontiersin.org

NOCARDIA – PUBLIC ENEMY NO. 2

Libor Novák[1], Tomáš Lederer[2], Vladimír Janeček[1]

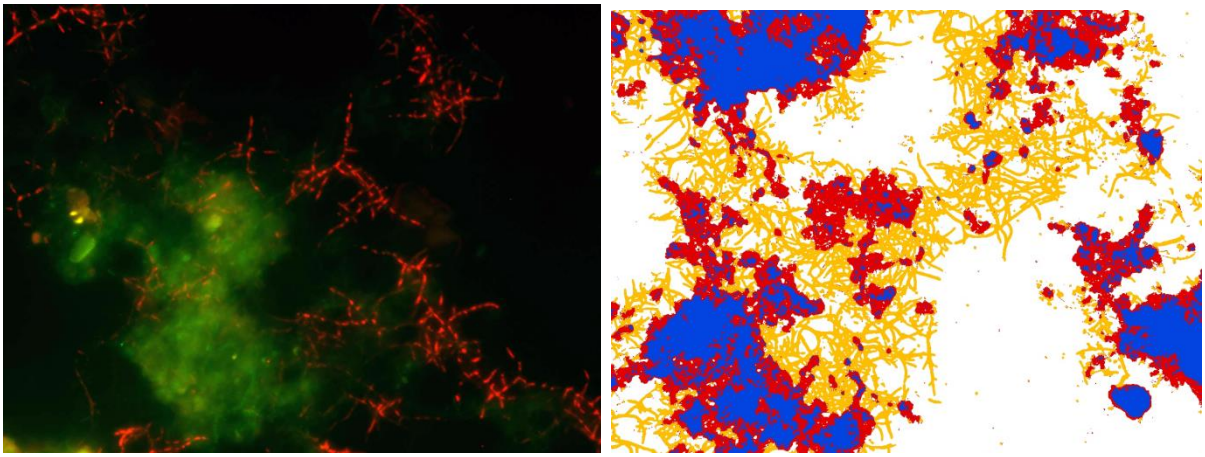
PRO-AQUA CZ s.r.o., Petrovická 214, 403 40 Ústí nad Labem, ČR[1]
Technická Univerzita v Liberci,Ústav pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace, Studentská 2, 461 17 Liberec 1, ČR[2]

Abstrakt
Na základě plošného monitoringu ČOV v ČR v letech 2019 – 2020 bylo zjištěno, že biologickým pěněním způsobeným mykolitickými (nocardioformními) aktinomycetami a vláknitou baktérií Microthrix parvicella trpí 62 % aktivačních systémů, přičemž obě skupiny vláknitých mikroorganismů přispívají k pěnění stejnou měrou. Mykolata však způsobují mnohem závažnější problémy s pěněním, co se týče pokryvu a vrstvy pěny na hladině aktivačních nádrží. Statistickým vyhodnocením závislosti kalového indexu na četnosti výskytu vláknitých mikroorganismů a množství EPS struktur v kalu bylo zjištěno, že výskyt vláknitých mikroorganismů vykazuje statisticky menší roli něž obsah EPS v kalu. U vlivu vláknitých mikroorganismů na hodnotu kalového indexu však je rozhodující i typ vláknitých baktérií. U testovaných fyzikálních metod destrukce biologických pěn v laboratorních podmínkách se jeví jako nejúčinnější způsob aplikace mikrovlnného záření či tlakové páry. Jak ukazuje případová studie na reálné ČOV, chemické metody potlačování růstu mykolitických aktinomycet mohou být úspěšné při zvolení vhodného přípravku a metody jeho aplikace.

Úvod
Provozní trendy ČOV vyvolané legislativními požadavky na dosažení velmi přísných odtokových limitů vedou z důvodu používání různých chemikálií (soli Fe, Al - koagulanty, flokulanty, externí substráty) k modifikacím v biocenózách aktivovaných kalů, různým genetickým mutacím baktérií, které jsou nuceny se přizpůsobovat jak změnám znečištění v odpadních vodách (mikropolutanty), tak druhotně vzniklým problémům např. nutričního deficitu fosforu, jehož eliminace na mnoha ČOV díky nadměrnému používáni sráželedel způsobuje problémy s růstem biomasy s optimálním složením. Můžeme pozorovat problémy s bytněním kalu, jeho rozpadem, nadměrnou tvorbou EPS látek či problémů s extrémním pěněním.
Ačkoliv různé metody k omezení biologického pěnění aktivačních čistíren jsou zkoumány již více jak 30 let, nebylo dosud nalezeno spolehlivé řešení, a to zejména s ohledem na potlačování pěnění způsobené mykolitickými aktinomycetami. Např. pro potlačování růstu vláknité baktérie Microthrix parvicella byly objeveny inhibiční vlastnosti hlinitých solí, které jsou úspěšně aplikovány (Nielsen et al., 2003). V případě Mykolat (dříve Nocardia či GALO) nejsou používané metody nijak úspěšné a již méně ekonomické. Důvodem je skutečnost, že z aktivovaných kalů bylo isolováno několik desítek těchto typů mikroorganismů s různými růstovými charakteristikami využívajícími značnou diverzitu substrátů (snadno rozložitelné cukry, nižší mastné kyseliny, pomalu rozložitelné substráty jako polysacharidy, proteiny, aromatické uhlovodíky jako např. i pesticidy, uhlovodíky, komplexní tuky, steroidy, fenoly, aromatické karboxylové kyseliny). Dokonce jsou tyto mikroorganismy schopné rozkládat i toxické a xenobiotické substráty. Některé rody Mykolat jsou pak schopné růst i saprofitně na zbytcích buněčných substrátů. Rovněž obecně známý poznatek, že tato Mykolata rostou při vyšších teplotách nelze zobecňovat, neboť existuje řada typů rostoucích při teplotách i pod 10 °C. Microthrix parvicella jako „Public Enemy No. 1“ byl tedy po několika dekádách nahrazen mykolitickými aktinomycetami „Public Enemy No. 2“. V textu níže bude pro Mykolata používán i původní název Nocardia sp.

Metody hodnocení – laboratorní postupy
Standardní mikroskopická hodnocení aktivovaného kalu se subjektivní klasifikací pomocí 6ti bodové Jenkinsovy škály (Jenkins et al., 1986) byla doplněna nově vyvinutou objektivní metodou hodnotící množství vláknitých mikroorganismů vně vloček kalu. Tato metoda pracuje se souborem mikroskopických snímků kalu (Gramovo barvení, 200 ×), přičemž SW metoda (**A**utomatic **I**mage **A**nalysis) označovaná jako **AIA sw A4Y** dokáže z těchto snímků vyhodnotit procentické zastoupení vláknitých baktérií vzhledem k celkové ploše biomasy na planárním povrchu preparátu, případně k ploše pouze nevláknité biomasy (vloček kalu). Zároveň dokáže rozeznat plochy **EPS** (**E**xtracellular **P**olymeric **S**ubstances) struktur od struktur pevných vloček. Speciální vyhodnocovací model založený na neuronové síti tak dokáže dříve subjektivní hodnocení četnosti vláknitých baktérií vyhodnotit

objektivně. Zároveň byla použita u vybraných vzorků i **FISH** (**F**luorescence **I**n **S**itu **H**ybridization) metoda s nově vytvořeným protokolem, **PCR** (**P**olymerase **C**hain **R**eaction) analýza a sledování změn viabilních mikroorganismů v testovaných vzorcích pěn metodou **LIVE/DEAD**. Metoda LIVE/DEAD BacLightTM kit se používá pro sledování a hodnocení životaschopnosti populací bakterií a hodnocení funkce membránové integrity buněk. Buňky s narušenou membránou, které jsou považovány za mrtvé nebo umírající se zbarví červeně, zatímco buňky s neporušenou membránou se zbarví zeleně. Příklad metod detekce nocardioformních aktinomycet v aktivovaném kalu je uveden na Obr.1.



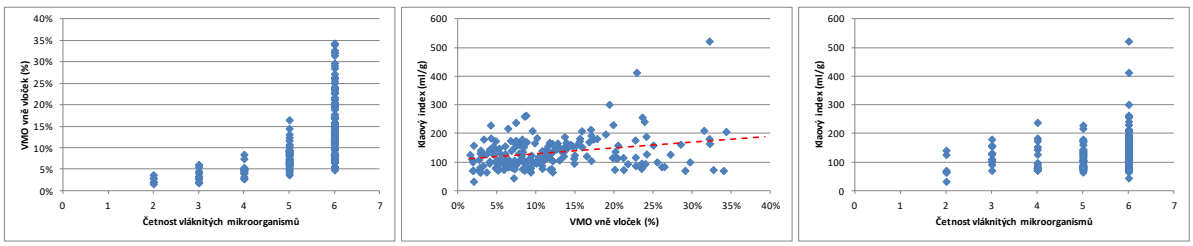
Obr.1. FISH (vlevo) a AIA analýza trichomů Nocardia sp. v aktivovaném kalu.

Screening výskytu vláknitých baktérií na ČOV v ČR

V rámci ČR bylo vyhodnoceno 231 kalů celkem z 81 ČOV municipálních i průmyslových v období 01/2019 – 08/2020. Bylo hodnoceno množství EPS struktur v biomase, v samotných vločkách a množství vláknitých mikroorganismů (VMO) vně vloček kalu k planární ploše veškeré biomasy znázorněné na Obr. 1 barvami červená (EPS), modrá (kompaktní biomasa), žlutá (VMO). Tab. 1 ukazuje, že „průměrný“ kal obsahuje cca 47 % EPS struktur v biomase, 53 % v samotných vločkách kalu a podíl VMO vně vloček kalu je na úrovni 12 %. Průměrná hodnota KI byla 132 ml g^{-1} a ztráta žíháním 78 %. Obr. 2 ukazuje, že kaly s menším podílem VMO vně vloček kalu vykazují i subjektivně hodnocené nižší četnosti vláknitých baktérií. Závislost KI na četnosti již však není zcela zřejmá, resp. i kaly s vysokou četností VMO často vykazují nízké hodnoty KI. To potvrzuje i prostřední graf v Obr. 2 závislosti KI na VMO vně vloček kalu.

Tab.1. Vyhodnocení charakteristik aktivovaných kalů na ČOV v ČR (2019 – 2020)

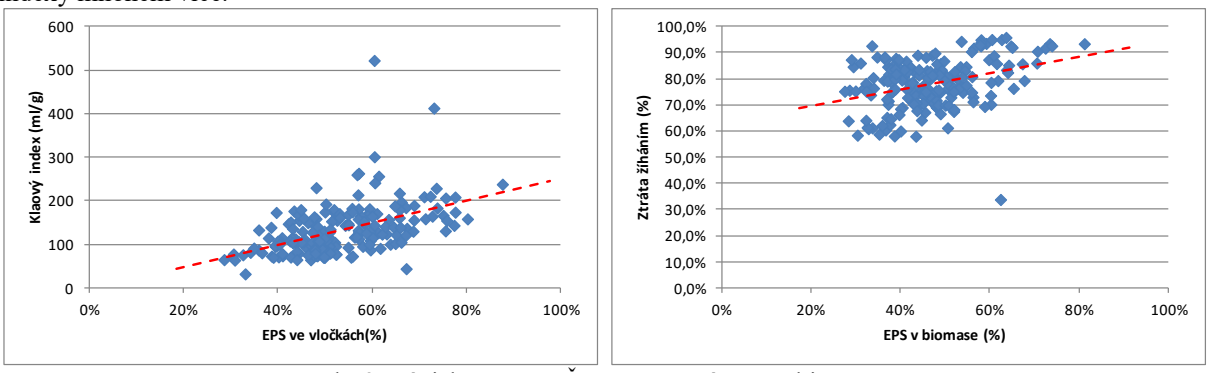
	EPS v biomase	**EPS ve vločkách**	**VMO vně vloček**	**KI**	**ZŽ**
	%	%	%	ml g^{-1}	%
průměr	47%	53%	12%	132	78%
medián	46%	51%	10%	122	78%
maximum	81%	88%	34%	522	96%
minimum	28%	29%	2%	32	34%
počet	192	192	192	192	192



Obr.2. Závislost VMO vně vloček kalu a KI na subjektivním hodnocení četnosti VMO.

Vyhodnocení na Obr. 3 ukazují, že hodnota KI vykazuje mnohem jednoznačnější závislost na množství EPS struktur v biomase. Protože EPS struktury de-facto neobsahují žádný popel, je logické, že ztráta žíháním

(organický podíl) kalu vzrůstá s větším obsahem EPS v kalu. Z této analýzy plyne závěr, že obsah EPS struktur v kalu, které snižují hustotu vloček, hraje stěžejní roli z hlediska jeho separačních vlastností. Četnost VMO se jeví spíše jako sekundární, avšak nelze tento závěr zcela paušalizovat, protože je velmi důležitou charakteristikou, o jaké vláknité baktérie se jedná. Např. drobná vláknitá baktérie Typ 0092 téměř nikdy nemá zásadní vliv na separační vlastnosti kalu i v četnostech 6, zatímco VMO jako M. parvicella či leucothrixové typy zvyšují kalové indexy mnohem více.

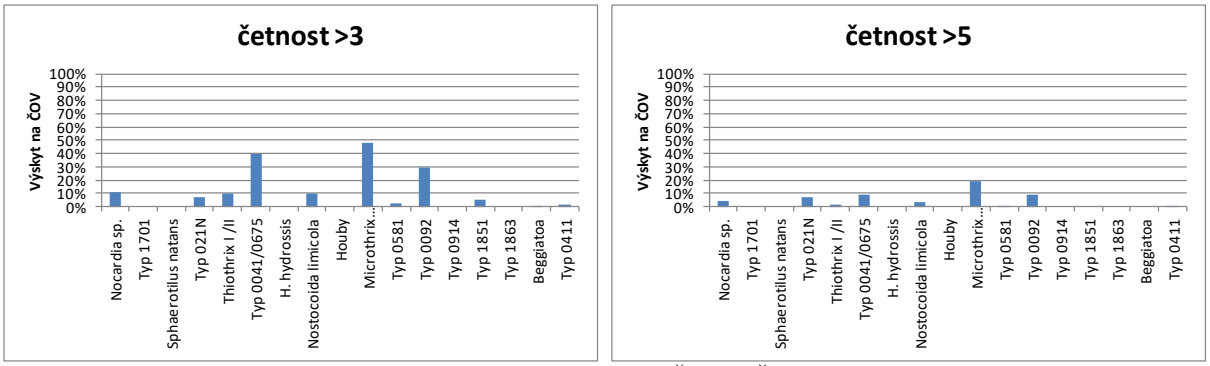


Obr.3. Závislost KI a ZŽ na množství EPS v biomase.

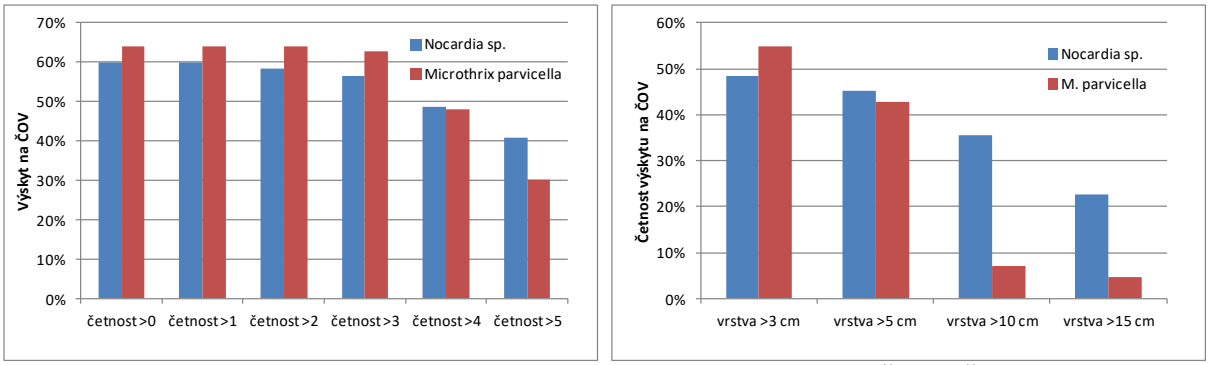
Zastoupení jednotlivých typů VMO a jejich výskyt v kalech jsou sumarizovány v Tab. 2. Obr. 4 pak ukazuje, že nejčetnějšími (dominantními) v četnostech > 3 (tj. 4 – 6) jsou M. parvicella, Typ 0041/0675 a Typ 0092. V četnosti 6 pak ty samé VMO.

Tab.2. Zastoupení typů VMO v aktivovaných kalech na ČOV v ČR (2019 – 2020)

Typ VMO	Nocardia	Typ 1701	S. natans	Typ 021N	Thiothrix	Typ 0041/0	H. hydrossis	N. limicola	Houby	M. parvicell	Typ 0581	Typ 0092	Typ 0914	Typ 1851	Typ 1863	Beggiatoa	Typ 0411
četnost >0	63%	2%	1%	27%	61%	83%	52%	58%	5%	82%	23%	68%	1%	26%	6%	3%	15%
četnost >1	42%	2%	1%	16%	52%	74%	36%	41%	3%	78%	17%	63%	1%	24%	2%	1%	7%
četnost >2	23%	0%	1%	9%	28%	60%	3%	17%	0%	67%	5%	49%	0%	12%	1%	1%	3%
četnost >3	11%	0%	0%	7%	10%	39%	0%	10%	0%	48%	3%	30%	0%	5%	0%	1%	1%
četnost >4	7%	0%	0%	7%	3%	24%	0%	6%	0%	30%	1%	16%	0%	1%	0%	0%	1%
četnost >5	5%	0%	0%	7%	2%	9%	0%	3%	0%	19%	0%	9%	0%	0%	0%	0%	0%



Obr.4. Výskyt VMO na ČOV v ČR.



Obr.5. Výskyt pěn vyvolaných Nocardia sp. a M. parvicella na ČOV v ČR.

Z hlediska výskytu pěn bylo vyhodnoceno, že celkem na 62 % ČOV byl zaznamenán výskyt pěny do té míry, že bylo žádoucí realizovat její mikroskopický rozbor. Ačkoliv výskyt pěn na ČOV s dominancí Nocardia sp. a M. parvicella je v nižších četnostech obdobný, v četnosti > 5 již dominuje Nocardia sp. Z vyhodnocení pokrytí nádrží vrstvou pěny je zřejmé, že Nocardia sp. působí z hlediska tvorby množství pěny provozovatelům mnohem větší problémy než M. parvicella.

Experimentální výsledky

K destrukci biologických pěn lze teoreticky využít řadu metod, které mohou být založeny jak na fyzikálních metodách, tak chemických principech. Zatímco pro lehké nesoudržné pěny se úspěšně používají různé ultrazvukové či mikrovlnné metody, stabilní biologické pěny s nocardioformními aktinomycetami lze eliminovat velmi obtížně. Aktinomycety jsou totiž v pěně kultivovány separátně od vodné fáze a je tedy zapotřebí použít metody, které je destruují, inaktivují a zabraňují jejich dalšímu růstu. Pro tyto případy bylo proto využito sledování změn viabilních mikroorganismů v testovaných vzorcích metodou LIVE/DEAD.

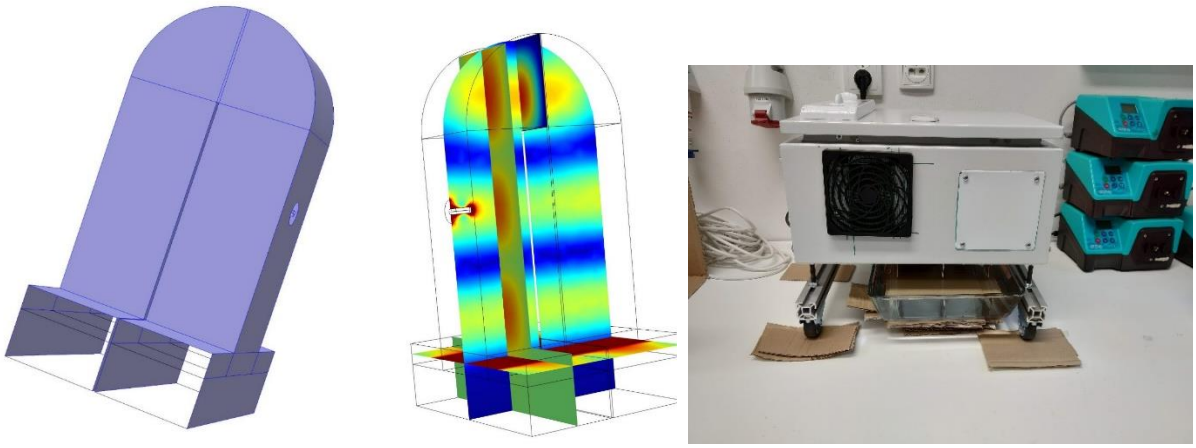
Fyzikální metody

Na laboratorní úrovni byly realizovány testy se třemi rozdílnými fyzikálními metodami na destrukci mykolitických pěn: horká tlaková pára, přímý plamen, mikrovlnné záření.

Tab. 3: Souhrnné výsledky obrazové analýzy Live/Dead pro různé časy expozice a metody destrukce pěny.

Čas exp.	ČOV A		ČOV A		ČOV A		ČOV B	
(s)	Pára		Plamen		Mikrovlny		Mikrovlny	
	Live (%)	Dead (%)	Live (%)	Dead (%)	Live (%)	Dead (%)	Live (%)	Dead (%)
0	91	9	91	9	91	9	88	12
30	85	15	76	24	81	19	62	38
60	74	26	59	41	85	15	48	52
120	50	50	69	31	56	44	8	92

Výsledky provedeného pilotního experimentu naznačují, že účinnější bylo použití páry, kdy po 120 s působení byla průměrná mortalita přibližně 50 %. U plamenu byly výsledky značně ovlivněny odběrem, kdy plamen účinně působil pouze na povrchové struktury pěny. Výsledky laboratorního testu s mikrovlnným zářením naznačují, že je dosažena vysoká mortalita již po 120 s; u vzorku z ČOV B dokonce více než 90 %.



Obr. 6. Model vlnovodu a aparatura na aplikaci mikrovlnného záření na biologické pěny.

Chemické metody

Na reálné ČOV bylo realizováno provozní testování experimentálního přípravku pro potlačování biologické pěny, dominantně tvořené nocardioformními aktinomycetami a bakteriálními vlákny Microthrix parvicella. Provozní testování bylo realizováno na municipální ČOV s kapacitou 1400 EO. Jednalo se o Typ VHS III v trojlinkovém uspořádání nezávislých kalových systémů provozovaných s přerušovanou jemnobublinnou aerací. Přítok za

hrubým předčištěním je rozdělen na 3 díly do 3 identických monoblokových jednotek (aktivace + DN). Každá linka je nezávislým kalovým systémem. Kaly se nemísí, vratný kal z dosazovací nádrže je čerpán vždy zpět do aktivace té které linky.

Zatížení v době provozního testu:

Celá ČOV:	1200 EO	171 m^3d^{-1}
Zatížení testovací linky 3:	400 EO	57 m^3d^{-1}

Aktuální stav ČOV před zahájením provozního testu:
Na ČOV se vyskytoval silně zbytnělý kal, směs Nocardia sp. a Microthrix parvicella. Pěnou byly pokryté hladiny aktivací v mocnosti cca 5 – 10 cm po celé hladině všech 3 linek. Jako testovací linka byla zvolena Linka 3, která obvykle vykazovala nejhorší problémy s biologickou pěnou. Jako referenční pak Linka 1 (do Linky č. 2 je zaústěn přepad ze zahuštění přebytečných kalů všech 3 linek).

Úvodní monitoring byl proveden 1 měsíc před zahájením dávkování přípravku, včetně detailního monitoringu kvality nátoku odběrem dělených vzorků v intervalu 2 hodiny po dobu 24 hodin. Na základě těchto dat a mikroskopického zhodnocení složení aktivovaného kalu byl navržen systém dávkování. 1. den bylo zahájeno dávkování a monitorován stav pěny na hladině nádrže.

Harmonogram dávkování experimentálního přípravku:

Den 1 - 2:	200 % testovací dávky
Den: 3 - 10:	100 % testovací dávky
Den 11 - 70:	33 % testovací dávky
Den 70 - 126:	bez dávkování, sledování návratu do původního stavu

Primárním cílem bylo pozorování změn v množství pěny na hladina aktivačních nádrží. Změny začaly být patrny již týden od zahájení dávkování, přičemž po 14 dnech bylo pokrytí hladiny pěnou na úrovni 50 % a vrstva pěny se snížila z původních 5 – 10 cm na 1 cm. Asi po 40 dnech od zahájení dávkování byla pokusná nádrž zcela bez pěny s volnou hladinou. Tento stav přetrvával i po ukončení dávkování, přičemž do obdobného stavu pokrytí nádrže pěnou jako u linky referenční se aktivace dostala asi po 1 měsíci.

Detailní sledování kvality aktivovaného kalu ukázalo, že v průběhu prvních 3 týdnů nebyly na aktivovaném kalu pozorovány významné změny. Od 27. dne testu byly na testovací lince 3 pozorovány změny v charakteru kalu, zejména zastoupení jednotlivých vláknitých mikroorganismů. Nocardia sp. poklesla z četnosti 6 na 5, byl pozorován obecný pokles G+ vláken a nárůst G- vláken (Typ 0041/0675, Typ 1851). Dále bylo pozorováno, že vláknité bakterie byly silně obrostlé a Nocardia sp. byla částečně Gram variabilní.
Od 40. dne rozbor kalu v nativu vykazoval již výrazný rozdíl mezi kalem L1 a L3. Kal ve L1 byl extrémně silně zavlákněn Microthrix parvicella a Nocardia sp., ve L3 bylo těchto G+ vláken výrazně méně, hlavně byla nalámaná a netvořila hustou síť, spíše kratší fragmenty. Vločky byly sice drobnější, ale “samostatně” v supernatantu, takže byly i o něco lepší sedimentační vlastnosti. Pěna na hladině se prakticky nevyskytovala.
50. den byl rozdíl ve složení biomasy naprosto zřejmý, na lince 3 pokles Nocardia sp. na 3 a zjevná destrukce vláken. Rovněž bylo výrazně méně Thiothrix a Microthrix parvicella. Celková četnost byla stále vysoká, mnoho G- vláken. O něco lepší byly sedimentační vlastnosti. Vločky kalu byly jinak velmi „slabé“ a difúzní, chyběla pevná jádra vloček.
56. den testu rozbor potvrdil zjevný rozdíl v biocenóze. V L3 již bylo trochu více pevných jader. Vláken bylo evidentně méně, jejich četnost klesla a byla nalámaná. Odtok z L3 byl velmi čirý, zejména díky eliminaci úniku pěny do odtoku dosazovací nádrže této linky. Fotografie v textu níže dokumentují vizuální porovnání obou linek v průběhu provozního pokusu. V 70. den pokusu bylo ukončeno dávkování přípravku a v dalším období bylo sledováno, za jak dlouhou dobu dojde k návratu systému do původního stavu. Rozbor kalu po cca 14ti dnech od ukončení dávkování (84. den) ukázal, že vláknité baktérie začínají opět narůstat. Stav trichomů byl již bez poruch a chybějících buněk.
97. den pokusu, tj. cca 1 měsíc po ukončení dávkování, již byla biocenóza kalu výrazně změněna a povrch aktivační nádrže L3 opět pod pěnou obdobné tloušťky a vlastností jako u L1. 121. den pokusu se již kaly na L1 a L3 lišily pouze v zastoupení jiných typů baktérií. Četnost Nocardia sp. a M. parvicella byla již obdobná. V poslední vzorkovací den, tj. 126. den pokusu, již byly v L3 zcela vyvinuty trichomy vláknitých baktérií Nocardia sp. a M. parvicella.

Den 14 – linka 1 (referenční)

Den 14 – linka 3 (pokusná)

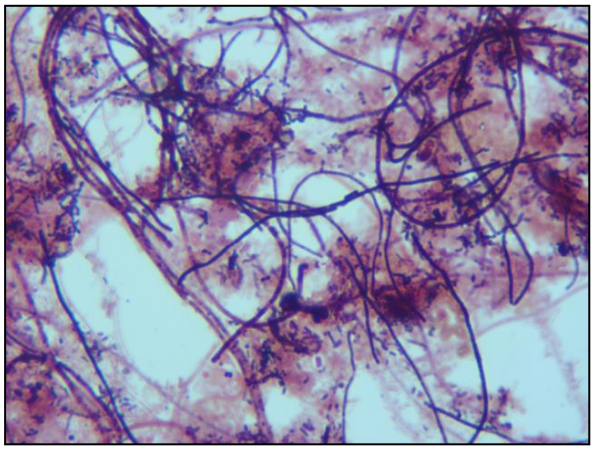
Den 56 – linka 1 (referenční)

Den 56 – linka 3 (pokusná)

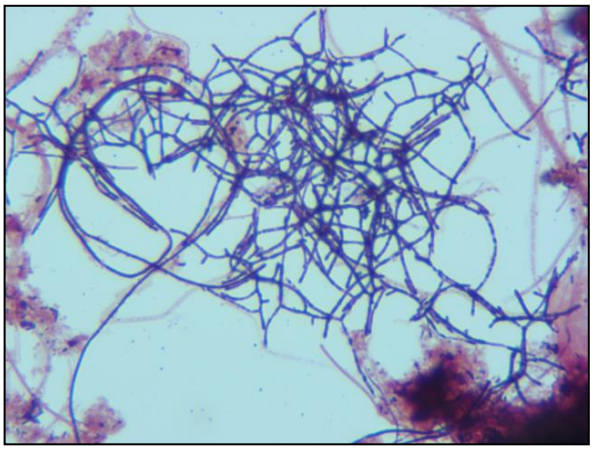
Den 96 – linka 1 (referenční)

Den 96 – linka 3 (pokusná)

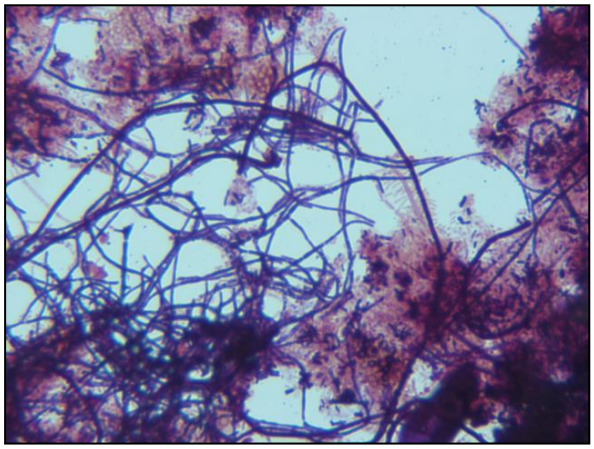
Kvalita biocenózy i pěny byla téměř totožná, rozdílnost se projevovala např. u četnosti výskytu sirných baktérií Thiothrix sp. Po 4 měsících byl provozní pokus a monitoring biocenózy kalu ukončen. Porovnání vývoje vláknitých baktérií v kalu v Gramově barvení (1000 ×) je znázorněno na fotografiích níže:



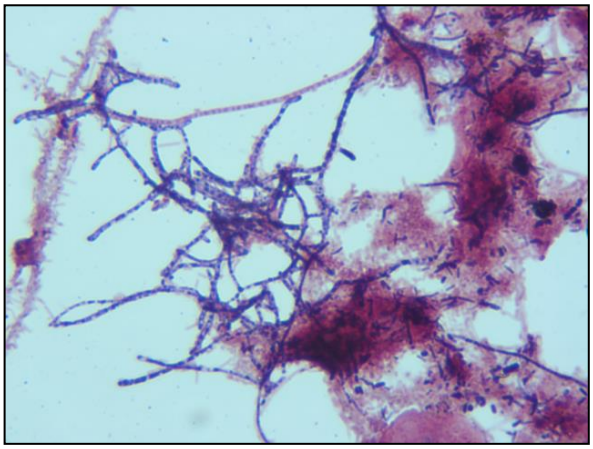
Den 5 – linka 1 (referenční)



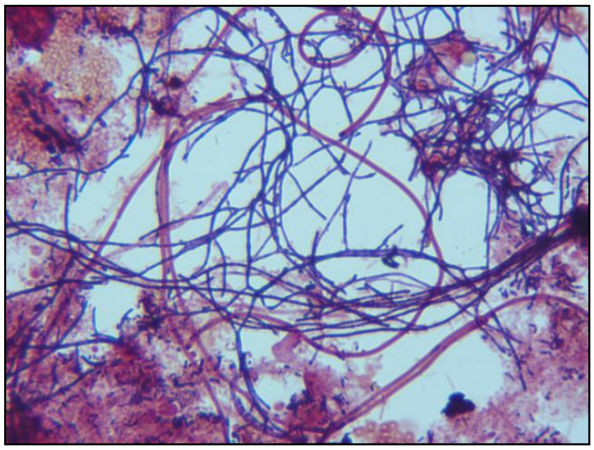
Den 5 – linka 3 (pokusná)



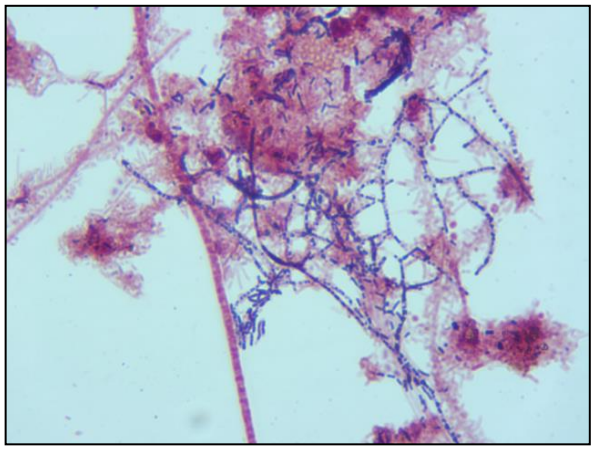
Den 27 – linka 1 (referenční)



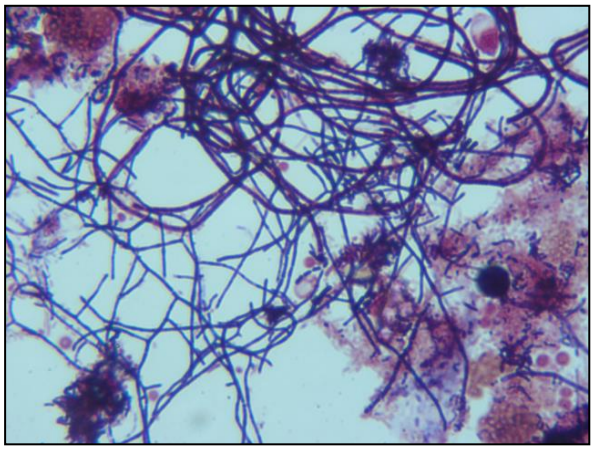
Den 27 – linka 3 (pokusná)



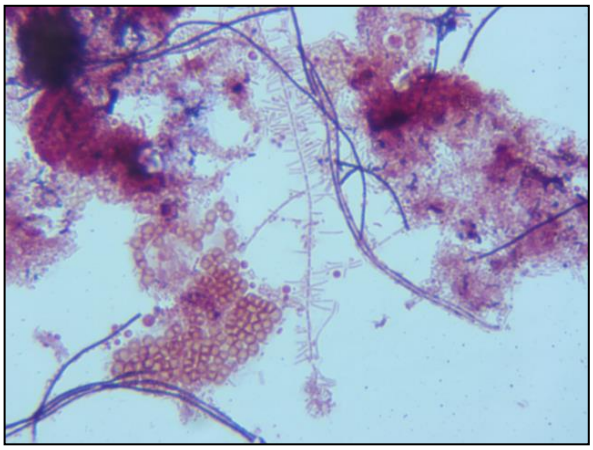
Den 50 – linka 1 (referenční)



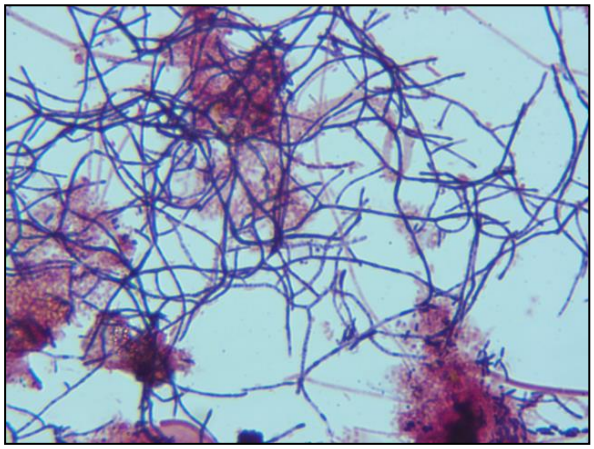
Den 50 – linka 3 (pokusná)



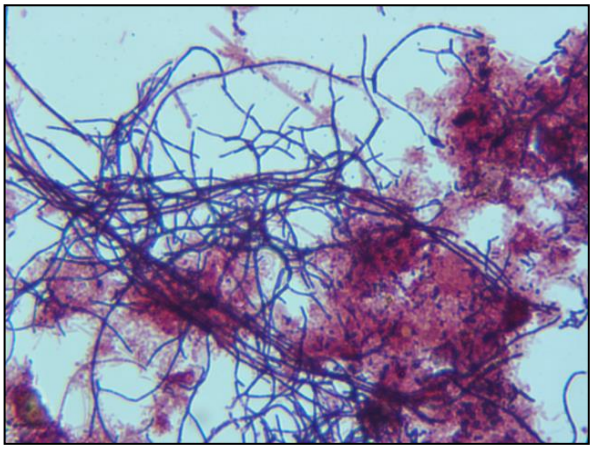
Den 70 – linka 1 (referenční)



Den 70 – linka 3 (pokusná)

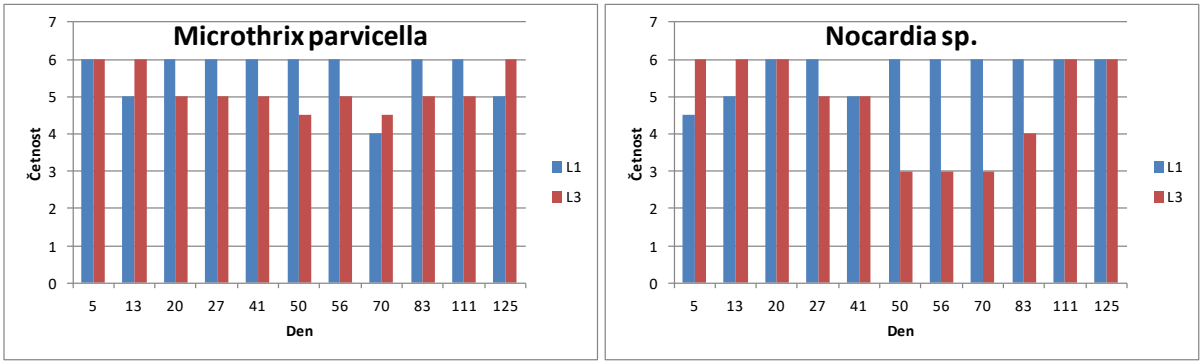


Den 111 – linka 1 (referenční)



Den 111 – linka 3 (pokusná)

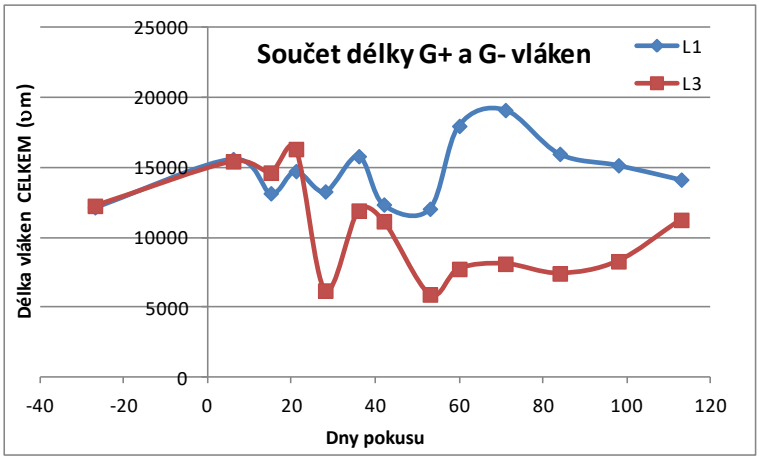
Graf na Obr. 7 ukazuje výskyt sledovaných typů vláknitých baktérií Microthrix parvicella a Nocardia sp. v kalech Linky 1 a 3 v průběhu testu. Zatímco v referenční Lince 1 byly četnosti obou typů vláknitých baktérií na úrovni četností 5 – 6 v průběhu celého pokusu, v Lince 3 je patrný určitý pokles četností v období cca 1 měsíc od zahájení dávkování preparátu. Četnost obou typů vláknitých baktérií se zvýšila na původní hodnoty cca 1 měsíc po ukončení dávkování. Z četností je rovněž patrno, že přípravek více působil na potlačení růstu Nocardia sp. ve srovnání s M. parvicella.



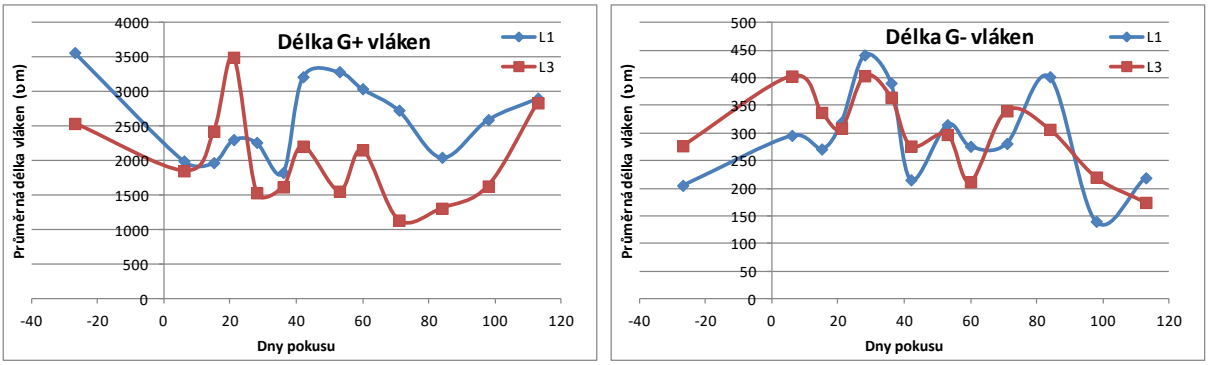
Obr. 7. Hodnocení četnosti výskytu Microthrix parvicella a Nocardia sp. (L1 – referenční, L3 – pokusná linka).

Aby bylo vyloučeno subjektivní hodnocení četnosti podle Jenkinsovy 6ti bodové škály, byla vyhodnocena délka vláknitých baktérií pomocí speciálního SW z mikroskopických snímků barvených dle Grama. Na Obr. 8 je vyhodnocen celkový součet délky vláken G+ a G- v průběhu pokusu. Na Obr. 9 pak separátně průměrné délky G+ a G- vláken v Linkách 1 a 3. Výsledky ukazují, že množství vláknitých baktérií se v Lince 3 v průběhu testu

evidentně snížilo. Příčinou byl pokles četnosti G+ filamentů. G- vlákna se držela v průběhu celého pokusu na srovnatelných úrovních.

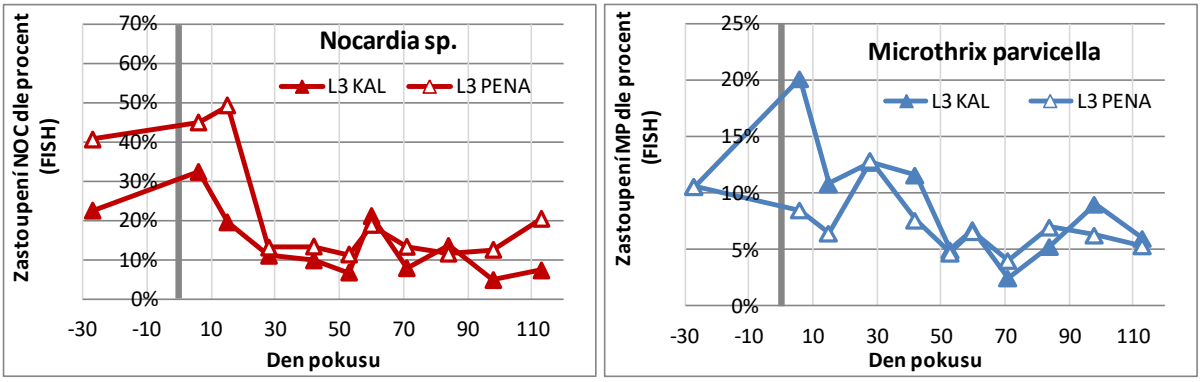


Obr. 8. Součet délky vláken G+ a G- baktérií v průběhu provozního testu v Linkách 1 a 3.



Obr. 9. Průměrná délka vláken G+ a G- baktérií v průběhu provozního testu v Linkách 1 a 3.

Zároveň byly realizovány specifické mikroskopické FISH analýzy se sondami pro detekci vláknitých baktérií Nocardia sp. a Microthrix parvicella. Na Obr. 10 je vyhodnoceno procentické zastoupení Nocardia sp. a Microthrix parvicella v kalu a pěně pokusné Linky 3 v průběhu testu. Z grafu je zřejmý výraznější úbytek Nocardia sp. oproti M. parvicella. V konci testu pak opětovná tendence nárůstu Nocardia sp. v kalu i pěně.



Obr. 10. Vyhodnocení zastoupení Nocardia sp- a M. parvicella v kalu a pěně pomocí FISH analýzy.

Závěr

Provozní problémy způsobované nadměrným pěněním biologických systémů čištění odpadních vod jsou aktuálně běžnou součástí mnoha ČOV splaškového i průmyslového charakteru. Zatímco pění způsobované vláknitou baktérií Microthrix parvicella lze účinně potlačovat dávkováním hlinitých solí, pění vyvolávané nocardioformními aktinomycetami (Mykolata, GALO) lze potlačovat jen velmi obtížně.

Vyhodnocením dat plošného monitoringu ČOV v ČR v letech 2019 – 2020 bylo zjištěno, že 62 % ČOV trpí problémy nadměrného pění aktivačního systému vyvolaného z 50 % nocardioformními aktinomycetami a z 50 % vláknitou baktérií Microthrix parvicella. Dále bylo zjištěno, že Nocardia sp. způsobuje mnohem závažnější problémy s pěněním, co se týče pokryvu a vrstvy tvořené pěny na hladině aktivačních nádrží.

Nejběžnějšími vláknitými mikroorganismy v kalu jsou M. parvicella, Typ 0041/0675 a Typ 0092, v pěně pak Nocardia sp. a M. parvicella. Aktivované kaly v průměru vykazují kalový index 132 ml g^{-1} a ztrátu žíháním 78 %, množství EPS struktur v biomase 47 %, ve vločkách kalu 53 % a množství vláknitých baktérií vně vloček kalu 12 %. Statistickým vyhodnocením závislosti kalového indexu na četnosti výskytu vláknitých mikroorganismů a množství EPS struktur v kalu bylo zjištěno, že výskyt vláknitých mikroorganismů má statisticky menší vliv něž obsah EPS struktur. U vlivu VMO na hodnotu kalového indexu však je rozhodující i typ vláknitých baktérií.

Z laboratorně odzkoušených metod fyzikálních způsobů destrukce biologických pěn se jeví jako nejúčinnější způsob aplikace mikrovlnného záření či tlakové páry. Chemické metody potlačování růstu, zaměřeno zejm. na nocardioformní aktinomycety, mohou být úspěšné při zvolení vhodného přípravku a metody jeho aplikace. Příklad provozního testu na modelové ČOV ukázal cestu úspěšné aplikace, která specificky dokázala odstranit po dobu dávkování silnou vrstvu pěny na hladině aktivační nádrže, přičemž se prokázalo, že omezuje růst G+ vláknitých baktérií. Doba reakce, za kterou byla pozorována změna v biocenóze aktivovaného kalu, byla cca 30 dní, stejně tak doba návratu systému do původního zapěněného stavu po ukončení aplikace přípravku. Ačkoliv nedošlo k výraznému snížení hodnot kalového indexu, lze celkový efekt hodnotit pozitivně, zejména s ohledem na potlačení pění a zmírnění negativních dopadů na kvalitu odtoku. Došlo k řádovému snížení úniku NL do odtoku na hodnoty v jednotkách mg l^{-1}, a tím i ke snížení koncentrací dalších souvisejících ukazatelů znečištění (CHSK a BSK_5).

Poděkování

Výzkumné práce a prezentované výsledky byly podpořeny grantovými prostředky Technologické agentury České republiky v roce 2020 v rámci projektu TH04030419 „Vývoj technologie pro efektivní potlačování mykolitických pěn v aktivačních systémech čištění odpadních vod“.

Literatura

1. Nielsen, P. H., Kragelund, C., Nielsen, J. L., Tiro, S., Lebek, M. and Gesesesse, A. (2003): Control of Microthrix parvicella in activated sludge plants by dosage of polyaluminium salts: possible mechanisms. Proceedings of the post-conference colloquium on foam and scum in biological wastewater treatment, September 5, 2003, PICT, Prague, p.50.
2. Jenkins, D., Richard, M. G. and Daigger, G. T. (1986): Manual on the Causes and Control of Activated Sludge Bulking and Foaming. Water Research Commission, Pretoria.

KONCEPČNÉ A STRATEGICKÉ VÝCHODISKÁ UPLATNENÉ PRI TVORBE „PLÁNOV ROZVOJA VEREJNÝCH KANALIZÁCIÍ PRE ÚZEMIE SLOVENSKEJ REPUBLIKY NA ROKY 2021 – 2027“

Mária Dubcová[1], Peter Belica[1], Pavel Hucko[1], Mária Mihalíková[1], Lýdia Bekerová[2]

[1]Výskumný ústav vodného hospodárstva Nábr. arm. gen. L. Svobodu 5, 812 49 Bratislava
[2]Ministerstvo životného prostredia SR, Nám. Ľ. Štúra 1, 812 35 Bratislava

Abstrakt
Príspevok sa zaoberá aktualizáciou „Plánu rozvoja verejných kanalizácií na roky 2021 – 2027“, pričom vychádza zo súčasnej situácie v odvádzaní a čistení komunálnych odpadových vôd na území Slovenskej republiky a sleduje postupnosť napĺňania koncepčných zámerov a strategických postupov. Postupnosť budovania verejných kanalizácií je daná prioritami rozvoja. Tieto priority sú v súlade s rozhodujúcimi požiadavkami koncepčných zámerov tak, aby bola zabezpečená zodpovedajúca úroveň odvádzania a čistenia splaškových a komunálnych odpadových vôd a regulácia odľahčení a odvádzania vôd z povrchového odtoku do recipientov.

Kľúčové slová
Kanalizácia, čistiareň odpadových vôd, kanalizačný systém, odpadové vody

Úvod

Plán rozvoja verejných vodovodov a verejných kanalizácií predstavuje jeden zo základných koncepčných a strategických materiálov uplatňovaných v procese výstavby a rekonštrukcií stokových sietí a čistiarní odpadových vôd v rámci územia Slovenskej republiky. Je podkladom pre politiku územného rozvoja a územnoplánovacej dokumentácie, pre činnosť okresných úradov – odborov starostlivosti o životné prostredie a obce a kraje v ich pôsobnosti a prenesenej pôsobnosti. Predstavuje rámcový dokument s hlavným cieľom spracovať aktuálnu analýzu súčasného stavu zásobovania pitnou vodou a odvádzania čistenia odpadových vôd, definovať stratégiu rozvoja a stanoviť priority výstavby.
Aktualizácia Plánov rozvoja verejných kanalizácii je spracovaná na základe Plánu rozvoja verejných vodovodov a verejných kanalizácií (2006 – 2015), Plánov rozvoja verejných vodovodov a verejných kanalizácií jednotlivých krajov (2006 – 2013), Národného programu Slovenskej republiky pre vykonávanie smernice Rady 91/271/EHS o čistení komunálnych odpadových vôd v znení smernice Komisie 98/15/ES a nariadenia Európskeho parlamentu a Rady 1882/2003/ES (ďalej len „Národný program SR pre vykonávanie smernice Rady 91/271/EHS“, 2018), podkladov a materiálov získaných z vodárenských spoločností, obecných úradov a prevádzkovateľov stokových sietí a čistiarní odpadových vôd, údajov o schválených alebo pripravovaných projektoch (hlavne Štrukturálne fondy a Environmentálny fond), údajov poskytovaných do systému ZBERVAK, predmetných výročných správ, štatistických údajov a informácií získaných priamym kontaktom s vlastníkmi a prevádzkovateľmi kanalizačnej infraštruktúry [1].
Koncepcia Plánov verejných kanalizácií sa operia o požiadavky vyplývajúce z platnej legislatívy Európskej únie. Východisková smernica Európskeho parlamentu a Rady 2000/60/ES (RSV) vytvára právny rámec v oblasti vodného hospodárstva, určuje zásady smerovania v jednotlivých činnostiach a postupoch vodnej politiky vrátane oblasti odpadových vôd. Smernica Rady 91/271/EHS o čistení komunálnych odpadových vôd rámcovo stanovuje konkrétne ekologické, technické, technologické, a termínové podmienky týkajúce sa zberu, odvádzania a čistenia komunálnych odpadových vôd a vypúšťania odpadových vôd z určitých odvetví agropotravinárskeho priemyslu. Smernicu o čistení komunálnych odpadových vôd podporujú smernica Rady 91/676/EHS o ochrane vôd pred znečistením dusičnanmi z poľnohospodárskych zdrojov a smernica Európskeho parlamentu a Rady 2006/11/EHS o znečistení spôsobenom určitými nebezpečnými látkami vypúšťanými do vodného prostredia spoločenstva a jej päť dcérskych smerníc [2].
Smernica Rady 91/271/EHS je v súlade s cieľmi smernice Európskeho parlamentu a Rady 2000/60/ES a podporuje smernicu Rady 76/160/EHS o kvalite vody určenej na kúpanie, smernicu Európskeho parlamentu a Rady 2006/7/ES o riadení kvality vody určenej na kúpanie, ktorou sa zrušuje smernica 76/160/EHS, smernicu Rady 98/83/ES o kvalite vody určenej na ľudskú spotrebu v znení Smernice Komisie (EÚ) 2015/1787, ktorou sa menia prílohy II a III Smernice Rady 98/83/ES, smernicu Európskeho parlamentu a Rady 2006/44/ES o kvalite sladkých

povrchových vôd vyžadujúcich ochranu alebo zlepšenie kvality na účely podpory života rýb, smernicu Európskeho Parlamentu a Rady 2006/118/ES o ochrane podzemných vôd pred znečistením a zhoršením kvality, smernicu Rady 86/278/EHS o ochrane životného prostredia a najmä pôdy pri použití splaškových kalov v poľnohospodárstve, smernicu Rady 1999/31/ES o skládkach odpadu [2,3].
Z legislatívneho hľadiska sa plány rozvoja verejných vodovodov opierajú o zákon č. 364/2004 Z.z. o vodách a o zmene zákona Slovenskej národnej rady č. 372/1990 Zb., Nariadenie vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd, Zákon č. 442/2002 Z. z. o verejných vodovodoch a verejných kanalizáciách a o zmene a doplnení zákona č. 276/2001 Z. z. o regulácii v sieťových odvetviach v znení neskorších predpisov, Nariadenie vlády SR č. 249/2003 Z. z., ktorým sa ustanovujú citlivé oblasti a zraniteľné oblasti, ktoré bolo nahradené nariadením vlády SR č. 174/2017 Z. z., ktorým sa ustanovujú citlivé oblasti a zraniteľné oblasti [4].

Analýza súčasného stavu odvádzania a čistenia odpadových vôd
Súčasný stav odvádzania a čistenia odpadových vôd zodpovedá historickému vývoju krajiny, ekonomickým možnostiam, kvalite stavebných materiálov a stavebných prác, opotrebovaniu strojnotechnologických zariadení a kanalizačných objektov. V súvislosti so životnosťou stokových sietí, kanalizačných objektov a čistiarní odpadových vôd je vzhľadom na ich vek, opotrebovanie a zohľadnenie nových požiadaviek nevyhnutné zabezpečiť ich primeranú obnovu.
Prehľad súčasného stavu v odvádzaní a čistení komunálnych odpadových vôd v SR v členení podľa obcí a okresov bol v Plánoch rozvoja verejných kanalizácií aktualizovaný, pričom pojednáva o počte obyvateľov napojených na stokovú sieť, počte obyvateľov napojených na ČOV, o stave stokovej siete (rozostavaná/v prevádzke) a o vlastníkoch a prevádzkovateľoch stokovej siete a ČOV.
Ku koncu kalendárneho roka 2018 bol na základe štatistických údajov počet obyvateľov v SR bývajúcich v domoch napojených na verejnú kanalizáciu 3 724 376 (68,40 % z celkového počtu obyvateľov), z čoho kanalizácie v správe vodárenských spoločností (VS) zabezpečovali odvádzanie odpadových vôd od 3 311 717 obyvateľov (88,92 %) a kanalizácie v správe obecných úradov (OÚ) od 412 659 obyvateľov (11,08 %). Počet obyvateľov napojených na kanalizáciu s ČOV bol 3 699 154 (67,94 % z celkového počtu obyvateľov).
Na základe aktuálnych údajov z VS a OÚ je verejná kanalizácia/stoková sieť v prevádzke v 1 128 obciach čo je 39,03 % z celkového počtu obcí v SR. Stoková sieť je rozostavaná v 222 obciach. V SR je 1 126 obcí, ktoré sú napojené na ČOV (vlastná ČOV alebo ČOV v inej obci) a 112 rozostavaných ČOV.
V roku 2018 bolo podľa štatistických údajov vypúšťaných cez verejnú kanalizáciu do vodných tokov 414 825 tis. m^3 odpadových vôd, z čoho splaškové vody predstavovali 29,59 %, priemyselné odpadové vody 21,06 %, zrážkové odpadové vody 12,50 % a cudzie (balastné) vody 36,85 %. Vysoký podiel balastných vôd (36,85 %) svedčí o nevyhovujúcom stave častí stokových sietí, respektíve kritických úsekov stokových sietí vyžadujúcich naliehavé opravy a rekonštrukcie. Na komunálnych ČOV bolo v roku 2018 vyčistených 409 240 tis. m3 odpadových vôd z celkového množstva 414 825 tis. m^3 vypúšťaných odpadových vôd. Celková dĺžka stokovej siete bola 14 415 km, z čoho v správe vodárenských spoločností bolo 11 842 km a obecných úradov 2 573 km [1].

Koncepčné východiská Plánov rozvoja verejných kanalizácií
Plán rozvoja verejných vodovodov a verejných kanalizácií pre územie Slovenskej republiky na roky 2021 – 2027 bol spracovaný na základe aktualizácie z roku 2015, pričom boli zhodnotené a zapracované údaje z roku 2018. Koncepcia rozvoja verejných kanalizácií usmerňuje základné požiadavky, ktorými sú zabezpečenie odvádzania a čistenia odpadových vôd, šetrný prístup k životnému prostrediu, dosiahnutie a zachovanie dobrého stavu vôd.
Pri spracovaní koncepcie sa prihliadalo na výhľadový stav odkanalizovania v rámci územia Slovenskej republiky, boli vytvorené jednotlivé kanalizačné systémy takým spôsobom, aby vytvárali vyhovujúce technické a technologické podmienky pre súčasný a pre predpokladaný vývojový stav odvádzania odpadových vôd. Výsledné kanalizačné systémy boli zostavené individuálne na základe posúdenia stanovených kritérií. Rozhodovacie kritérium je orientované na zabezpečenie zberu, odvádzania a čistenia odpadových vôd z obcí (alebo časti obcí s koncentrovanou zástavbou), z ktorých má takýto návrh ekologické, technické, technologické a ekonomické opodstatnenie [4].
Kľúčovým pri rozhodovaní sa ukázalo stanovenie hraníc centralizovaného a decentralizovaného spôsobu odkanalizovania záujmového územia na základe ekonomických ukazovateľov, pričom výsledný návrh je priamo ovplyvnený demografiou územia, geomorfológiu, urbanizmom, existenciou vhodného recipientu a samotnou projektovou dokumentáciu [3]. S decentralizovaným systémom odkanalizovania uvažujeme v prípadoch lokalít s rozptýlenou výstavbou s lazovým charakterom, kedy sa odporúčajú individuálne technické a technologické postupy odvádzania a čistenia odpadových vôd pre jednotlivé usadlosti, prípadne skupiny usadlostí.

Hlavné ciele udržateľnej vodohospodárskej politiky

V súvislosti s napĺňaním koncepčných zámerov a strategických postupov Plánov rozvoja verejných vodovodov a verejných kanalizácií boli uplatňované nasledovné hlavné ciele udržateľnej vodohospodárskej politiky:

- integrovaný prístup k ochrane a využitiu vodných zdrojov v rámci trvalo udržateľného rozvoja,
- komplexné riešenie ekologických a vodohospodárskych záujmov pri zabezpečení vzájomnej rovnováhy,
- realizácia vodohospodárskych služieb v rámci plánovaného integrovaného hospodárenia s vodou v hydrologickom povodí z hľadiska záujmu ochrany vodných zdrojov, prírodného prostredia a požiadaviek rozvoja spoločnosti (verejného záujmu).

Vychádzajúc z definovaných cieľov je potrebné zamerať sa na elimináciu negatívnych vplyvov znečistenia, ochranu kvality vodných zdrojov, ochranu kvality povrchových a podzemných vôd a ochranu zdravia obyvateľov. Z uvedeného vyplýva, že je potrebné zabezpečiť zodpovedajúcu úroveň odvádzania a čistenia odpadových vôd a reguláciu odľahčení a odvádzania vôd z povrchového odtoku do recipientov a predísť tak:

- zhoršovaniu kvality povrchových a podzemných vôd,
- podstatnej redukcii kyslíka v recipientoch, nadmernému obohacovaniu recipientov živinami (hlavne makronutrientami N a P),
- nadmernému vypúšťaniu patogénnych mikroorganizmov fekálneho pôvodu,
- nadmernému vypúšťaniu škodlivých látok do verejnej kanalizácie,
- poškodzovaniu recipienta počas dažďovej udalosti odľahčovaním odpadových vôd nad predpísaný riediaci pomer [1].

Východiskové koncepčné a plánovacie dokumenty

Pri tvorbe Plánu rozvoja verejných kanalizácií pre územie SR bol kladený dôraz na súlad s Národným programom SR pre vykonávanie smernice Rady 91/271/EHS, konkrétne na nasledujúce požiadavky:

- výstavbu, rozšírenie a zvýšenie kapacity stokových sietí v aglomeráciách väčších ako 2 000 EO, výstavbu, rozšírenie a zvýšenie kapacity čistiarní odpadových vôd väčších 2 000 EO,
- v aglomeráciách do 2 000 EO výstavbu čistiarní odpadových vôd v prípadoch ak už je vybudovaná stoková sieť min. na 80 % celej predmetnej aglomerácie,
- výstavbu stokových sietí a čistiarní odpadových vôd v aglomeráciách do 2 000 EO, nachádzajúcich sa v chránených vodohospodárskych oblastiach, v ktorých sú veľkokapacitné zdroje podzemných vôd a ktoré smerujú k zamedzeniu ohrozenia kvality a kvantity podzemných vôd tak, aby nebolo ohrozené ich využívanie [2].

Opierajúc sa o Národný program SR v súvislosti s vykonávaním smernice Rady 91/271/EHS boli v rámci priebežného budovania a rozširovania kapacity stokových sietí a čistiarní odpadových vôd vo všetkých obciach SR vytýčené nasledovné ciele:

- dobudovanie a výstavba stokových sietí so situovaním zdroja znečistenia v chránených vodohospodársky významných oblastiach, v povodiach vodárenských tokov, ochranných pásmach existujúcich vodných zdrojov, v pásmach ochrany prírodných liečivých zdrojov a zdrojov prírodných minerálnych vôd, ako aj situovanie zdroja znečistenia na území národných parkov a chránených krajinných oblastí,
- dobudovanie a výstavba stokových sietí a ich pripájanie na existujúce kanalizačné systémy s ČOV,
- zabezpečiť aby do verejnej kanalizácie boli vypúšťané len tie priemyselné odpadové vody s obsahom škodlivých látok, ktoré nespôsobia:
    - poškodenie stokovej siete, čistiarne odpadových vôd a ohrozenie zdravia zamestnancov pri ich prevádzke,
    - ohrozenie prevádzky čistiarní odpadových vôd, spracovanie kalu a jeho ďalšieho využitia alebo bezpečného zneškodnenia,
    - prekročenia limitných hodnôt vyčistených odpadových vôd a ohrozenie kvality vôd v recipientoch [1,2],

Je nevyhnutné zabezpečiť realizáciu opatrení na zmiernenie negatívneho dopadu odľahčovania a odvádzania odpadových vôd na ekosystém recipienta a vylúčiť vypúšťanie obsahu žúmp do povrchových a podzemných vôd.

Environmentálne a technické kritéria

Environmentálne kritériá a požiadavky ochrany životného prostredia a vôd sú v súlade s rozhodujúcimi požiadavkami koncepčných zámerov, následne sa od nich odvíja technické riešenie odkanalizovania. Základnými environmentálnymi kritériami sú:

- veľkosť zdroja komunálneho znečistenia; množstvo vyprodukovaného znečistenia a jeho vplyv na životné prostredie najmä povrchové a podzemné vody, počet EO, veľkosť územia s koncentrovanou a rozptýlenou zástavbou,
- požadovaná miera ochrany recipienta; dostupnosť vhodného recipienta, prietokové pomery, najmä Qmin, Qmax, situovanie ČOV, množstvo čistených odpadových vôd, uplatnenie emisno-imisného princípu, zvýšená ochrana recipientov, ktoré slúžia alebo sú potenciálne uvažované ako zdroje pitných vôd, ochrana podzemných zdrojov vôd používaných na hromadné zásobovanie obyvateľstva nachádzajúcich sa v alúviách riek, situovanie kanalizačného systému v CHVO, vodných útvarov v zlom a veľmi zlom ekologickom stave a nedosahujúcich dobrý chemický stav, ochrana liečivých a minerálnych vôd, zvýšená citlivosť recipientov na nutrienty, transport nurtientov do nižších častí povodí),
- požadovaná kvalita vyčistených vôd; vychádzajúc zo stavu vodného útvaru uplatnenie zodpovedajúcej technológie čistenia odpadových vôd, koncepcie odkanalizovania, uplatnenie emisno-imisného princípu,
- ochrana vodných útvarov podzemných vôd; voľba kanalizačného systému, jednotná alebo delená kanalizačná sústava, nakladanie s povrchovými vodami, vylúčenie exfiltrácie odpadových vôd, individuálne spôsoby nakladania s odpadovými vodami a pod.,
- ochrana územia a environmentálny vplyv a dopad na dotknuté územie.

Technické kritériá boli stanovené s ohľadom na ekonomický aspekt rozvoja verejných kanalizácií nasledovne:

- rozdiel medzi existujúcou a požadovanou úrovňou čistenia odpadových vôd z daného zdroja znečistenia,
- súčasný stav pripojenia obyvateľov na verejnú kanalizáciu,
- technický stav existujúcej kanalizačnej infraštruktúry,
- možnosti integrácie existujúcej kanalizačnej infraštruktúry do budúceho kanalizačného systému.

V spojitosti s technickými kritériami boli stanovené základné funkčné požiadavky na stokové siete a čistiarne odpadových vôd.

Funkčné požiadavky na stokové siete

- pri prevádzke nesmie dochádzať k upchatiu stôk,
- periodicita zaplavenia a preťaženia musí vyhovieť predpísaným limitom,
- musí sa zabezpečiť ochrana verejného zdravia a života,
- recipienty musia byť chránené pred znečistením v rámci predpísaných limitov,
- kanalizačné potrubia a stoky nesmú ohrozovať existujúce a susediace stavby a inžinierske siete,
- musí sa dosiahnuť požadovaná životnosť a integrita,
- vodotesnosť kanalizačných potrubí a stôk musí zodpovedať skúšobným požiadavkám,
- musí sa zabrániť výskytu pachov a toxicity,
- musí sa zabezpečiť vhodný prístup na údržbu.

Funkčné požiadavky na čistiarne odpadových vôd

- pri čistení odpadových vôd zabezpečiť súlad s limitnými hodnotami na vypúšťanie,
- musia byť schopné zabezpečiť čistenie v plnom rozsahu prietokov v bezdažďovom období, resp. s povoleným objemom dažďových vôd,
- musia zabezpečovať bezpečnosť obsluhujúceho personálu,
- nezaťažovať životné prostredie nadmerným pachom, hlukom, toxicitou, aerosólmi a penou (tieto musia spĺňať príslušné požiadavky),
- musí byť zohľadnená možnosť budúceho rozšírenia alebo rekonštrukcie,
- musí byť vysoká spoľahlivosť prevádzky,
- ekonomická výhodnosť celkových nákladov,
- minimalizácia odpadov a vytváranie možností ich opätovného využitia [1].

Záver

Plán rozvoja verejných kanalizácií pre územie SR na roky 2021 – 2027 predstavuje základný rámcový dokument usmerňujúci budovanie, rekonštrukciu a dostavbu stokových sietí a čistiarní odpadových vôd. Pri jeho tvorbe boli

stanovené kritéria a požiadavky vyplývajúce z legislatívy SR a EÚ, strategických a koncepčných materiálov, technických noriem, environmentálnych a technických kritérií. Jedná sa o otvorený dokument s návrhom optimálneho riešenia a smerovania v súvislosti s rozvojom verejných kanalizácií. Optimálne riešenia priamo podliehajú projektovej dokumentácii a možnosti čerpania financií z jednotlivých zdrojov EÚ určených na budovanie stokových sietí a čistiarní odpadových vôd.

Poďakovanie
Príspevok bol vypracovaný s podporou projektu APVV-18-0203 Smart nakladanie s extrémnymi dažďovými vodami v urbanizovanom území, podporovaného Agentúrou na podporu výskumu a vývoja, riešeného na Katedre zdravotného a environmentálneho inžinierstva, Stavebná fakulta STU v Bratislave a na Výskumnom ústave vodného hospodárstva v Bratislave.

Literatúra

3. Plán rozvoja verejných vodovodov a verejných kanalizácií pre územie SR za roky 2021 – 2027 (december 2019)
4. Národný program Slovenskej republiky pre vykonávanie smernice Rady 91/271/EHS o čistení komunálnych odpadových vôd v znení smernice Komisie 98/15/ES a nariadenia Európskeho parlamentu a Rady 1882/2003/ES
5. Terms and Definitions of Urban Waste Water Treatment Directive (91/271/EEC), Pojmy a definície smernice Rady 91/271/EHS (december 2006)
6. Nariadenie vlády SR č.269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovjú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd

ODPADOVÉ VODY A MIMORIADNE ZHORŠENIE VÔD

Gabriela Ganse, Marcela Domčeková, Ľudmila Rybárová

Slovenská inšpekcia životného prostredia, Inšpektorát životného prostredia Žilina, odbor inšpekcie ochrany vôd, Legionárska 5, 012 05 Žilina

Abstrakt
Mimoriadne zhoršenie kvality vôd alebo mimoriadne ohrozenie kvality vôd (ďalej len „mimoriadne zhoršenie vôd") je náhle, nepredvídané a závažné zhoršenie alebo závažné ohrozenie kvality vôd spôsobené vypúšťaním odpadových vôd alebo osobitných vôd bez povolenia alebo spôsobené neovládateľným únikom znečisťujúcich látok, ktoré sa prejavujú najmä zafarbením alebo zápachom vody, tukovým povlakom, vytváraním peny na hladine, výskytom uhynutých rýb alebo výskytom znečisťujúcich látok v prostredí súvisiacom s povrchovou vodou alebo podzemnou vodou. Slovenská inšpekcia životného prostredia (ďalej len „inšpekcia“) ako odborný kontrolný orgán vykonávajúci hlavný štátny vodoochranný dozor vo veciach ochrany vôd okrem iného riadi práce pri riešení mimoriadneho zhoršenia vôd.
V príspevku sú zhodnotené vybrané udalosti, kedy nepovoleným vypúšťaním odpadových vôd došlo k mimoriadnemu zhoršeniu vôd so zameraním na zhodnotenie príčin vzniku jednotlivých udalostí, ich následkov na kvalitu vôd, vyhodnotením vykonaných opatrení na zamedzenie ďalšieho šírenia znečistenia, resp. opatrení na zmiernenie škodlivých následkov udalostí i opatrení na odstránenie ich škodlivých následkov.

Úvod

Inšpekcia rieši udalosti ohlásené ako mimoriadne zhoršenie vôd od 1.6.2002, ako jednu zo svojich zákonom stanovených povinností v zmysle ustanovení zákona č. 364/2004 Z. z. o vodách a o zmene zákona Slovenskej národnej rady č. 372/1990 Zb. o priestupkoch v znení neskorších predpisov (vodný zákon) v znení neskorších predpisov.
Zákonom č. 409/2014 Z.z. s účinnosťou od 15. januára 2015 došlo k zmene definície mimoriadneho zhoršenia vôd, na základe ktorej nemohli byť naplnené znaky mimoriadneho zhoršenia vôd v prípadoch vypúšťania odpadových vôd v rozpore s povolením orgánu štátnej vodnej správy.
Ten, kto zistí príznaky mimoriadneho zhoršenia vôd, je povinný, bez zbytočného odkladu spôsobom podľa miestnych pomerov ohlásiť túto skutočnosť inšpekcii alebo okresnému úradu, alebo na jednotné európske číslo tiesňového volania 112 alebo obci, či správcovi vodného toku.

Riešenie mimoriadneho zhoršenia vôd

Inšpekcia zisťuje príčiny mimoriadneho zhoršenia vôd, riadi práce pri jeho riešení a vydáva príkazy na vykonanie potrebných opatrení na zneškodnenie mimoriadneho zhoršenia vôd, odstránenie jeho škodlivých následkov, resp. opatrenia na zamedzenie ďalšieho znečisťovania a šírenia znečistenia.
Inšpekcia je oprávnená pri riešení mimoriadneho zhoršenia vôd vyžadovať spoluprácu orgánov štátnej správy, pôvodcu mimoriadneho zhoršenia vôd, ak je známy, správcu vodného toku, užívateľa rybárskeho revíru, poverenej osoby, záchranných zložiek integrovaného záchranného systému, obcí alebo iných právnických a fyzických osôb. V rámci tejto spolupráce môže inšpekcia ustanoviť z ich zástupcov pracovnú skupinu.

Z hľadiska charakteru znečistenia prostredia súvisiaceho s povrchovými, či podzemnými vodami sa pri riešených mimoriadnych zhoršeniach vôd v hodnotenom období rokov 2015 až 2019 najvýraznejšou mierou podieľali neovládateľné úniky uhľovodíkov ropného pôvodu, ako konkrétnej znečisťujúcej látky. Na druhom mieste bolo v hodnotenom období evidované vypúšťanie odpadových vôd (ďalej len „OV“) bez povolenia orgánu štátnej vodnej správy s následkom mimoriadneho zhoršenia vôd.

Nie každú ohlásenú udalosť je možné kvalifikovať ako mimoriadne zhoršenie vôd. Vzhľadom na rozsiahlu územnú pôsobnosť jednotlivých Inšpektorátov inšpekcie, každú ohlásenú udalosť inšpekcia najskôr telefonicky overuje a to buď u správcu vodného toku, na príslušnej obci, u veliteľa zásahu Hasičského a záchranného zboru,

resp. Polície SR. Po príjazde na miesto ohlásenej udalosti inšpekcia posúdi najskôr vizuálne znaky ohlásenej udalosti a vykoná ohliadku dotknutej lokality z hľadiska zaistenia potrebných dôkazov pre ďalšie riešenie ohlásenej udalosti.
Prehľad o počte nahlásených udalostí za obdobie rokov 2015 až 2019 a evidovaných inšpekciou je uvedený v tabuľke č. 1.

Tabuľka č.1

Rok	**Celkový počet ohlásených udalostí**	**Udalosti riešené ako mimoriadne zhoršenie vôd**	
		celkový počet	**spôsobené vypúšťaním OV**
2015	217	122	21
2016	185	102	14
2017	187	111	12
2018	196	105	27
2019	199	119	11
SPOLU	*984*	*559*	*85*

Príznaky MZV: Všetky riešené MZV na povrchových vodách (79 prípadov) sa prejavili zmenou jej zafarbenia a v 14 prípadoch i prítomnosťou uhynutých rýb v koryte toku dotknutého udalosťou. Zhoršenie kvality povrchovej vody bolo potvrdené analýzami odobratých vzoriek povrchovej vody, pričom náklady na tieto analýzy znášal pôvodca MZV.
Hlavne pri udalostiach spojených s nálezmi uhynutých rýb vykonáva inšpekcia i vlastné operatívne merania obsahu rozpusteného kyslíka v dotknutom úseku toku.
Nedovolené vypúšťanie OV do prostredia súvisiaceho s podzemnými vodami bolo zistené v 6 prípadoch, z ktorých v jednom prípade došlo k preukázanému znečisteniu podzemných vôd v existujúcej studni.

Obr. 1.

Charakter OV: Z MZV uvedených v tabuľke č. 1 bolo až 45 prípadov (52,9 %) spôsobených vypúšťaním komunálnych, resp. splaškových OV, pričom v 6 prípadoch sa jednalo o zrejmé vypustenie obsahu akumulačnej žumpy na splaškové OV do prostredia súvisiaceho s povrchovou resp., podzemnou vodou. V 8 prípadoch sa nepodarilo riešením udalosti zistiť presný charakter vypustených OV, ale vzhľadom na zistený obsah dusíkatého znečistenia možno i v týchto prípadoch hovoriť o OV splaškového charakteru.
Vo zvyšných 32 prípadoch sa jednalo o MZV spôsobené vypúšťaním priemyselných OV, pričom podľa ich charakteru boli OV rozdelené nasledovne:
8 prípadov vypúšťania priesakovej kvapaliny zo skládky odpadu
5 prípadov vypúšťania priemyselných OV zo spracovania mlieka a výroby syrov
3 prípady vypúšťania oplachových vôd OV s obsahom ropných látok
2 prípady vypúšťania OV z úpravy vody v energetike

2 prípady vypúšťania OV z výroby papiera
2 prípady vypúšťania OV z prevádzky autoumyvárne
2 prípady vypúšťania priemyselných OV z farbiaceho procesu výroby
2 prípady vypúšťania OV zo spracovania rýb
1 prípad vypúšťania OV z textilného priemyslu
1 prípad vypúšťania OV z kožiarskeho priemyslu
1 prípad vypúšťania OV z vinárskeho priemyslu
1 prípad vypúšťania OV z prania ťažených štrkov a štrkopieskov
1 prípad vypúšťania OV z výroby betónových zmesí
1 prípad vypúšťania OV použitej na plavenie hydrozmesi popolčeka na odkalisko

Obr. 2.

Obr. 3.

Príčina vzniku MZV: Inšpekcia pri každej riešenej udalosti zisťuje príčinu jej vzniku. Overuje technický stav zariadenia, z ktorého došlo k vypúšťaniu OV. Podľa dostupných údajov pri riešení MZV kontroluje základné stavebné, procesné či technologické parametre čistiarne odpadových vôd, čerpacej stanice, kanalizačnej siete, či iného zariadenia. Ďalej preveruje dodržiavanie určených technologických postupov, prevádzkových poriadkov či iných zavedených postupov. Kontroluje prevádzkové záznamy, prevádzkové denníky a pod. Následne zisťuje príčinnú súvislosť prevádzky daného „zariadenia" v spojitosti s vypustením OV.
Vo väčšine prípadov bolo primárnou príčinou vzniku MZV zlyhanie tzv. „ľudského faktora" (56 prípadov), kedy išlo najmä o nezodpovednosť, nedodržanie predpísaných technických a technologických postupov, nevykonanie potrebnej údržby na prislúchajúcom zariadení, resp. nevykonanie kontroly zariadenia v predpísanej frekvencii.

Obr. 4.

Pôvodca MZV: V zmysle ustanovení § 41 ods. 4 vodného zákona sa za pôvodcu MZV považuje ten, kto prevádzkoval zariadenie v čase, keď MZV vzniklo a keď sa preukázala príčinná súvislosť s jeho prevádzkovaním. Riešením predmetných MZV v hodnotenom období rokov 2015 až 2019 sa podarilo určiť pôvodcu MZV v 73 prípadoch (85,9 %). I vzhľadom na charakter OV, ktoré spôsobili riešené MZV najväčší počet pôvodcov MZV predstavovala skupina prevádzkovateľov verejných kanalizácií a čistiarní odpadových vôd (26 prípadov).
V dvoch z riešených MZV bola pôvodcom fyzická osoba. V týchto prípadoch bol predmetný spis z riešenia MZV odstúpený na miestne príslušný Okresný úrad, odbor starostlivosti o životné prostredie na riešenie priestupku na úseku ochrany vôd /§ 77 odsd.1 písm. k) vodného zákona/.
Riešením MZV nepodarilo určiť jeho pôvodcu v 12 prípadoch. Úspešnosť zistených pôvodcov MZV úzko súvisí so včasným ohlasovaním MZV. Hlavnou príčinou nezistenia pôvodcu MZV je najmä jeho oneskorené ohlásenie, t.j. po viac ako 6 hodinách od jeho vzniku.

Spolupráca pri riešení MZV: Spolupráca orgánov a organizácií zúčastňujúcich sa riešenia MZV bola v hodnotenom období na veľmi dobrej úrovni.
Spolupráca so zástupcami Hasičského a záchranného zboru (ďalej len „HaZZ") a Policajným zborom Slovenskej republiky (ďalej len „PZ") sa využíva najmä v oblasti oznamovania udalosti a prvotných zásahov, resp. zaisťovania dôkazov.
Osobitne treba vyzdvihnúť spoluprácu s HaZZ, ktorého príslušníci spolupracujú s inšpekciou pri riešení takmer každého MZV, keďže väčšina obyvateľov oznamuje každú nezvyklú situáciu, či udalosť spojenú so zmenou farby povrchovej vody práve na číslo 150. Zasahujúce jednotky HaZZ poskytujú pri odstraňovaní škodlivých následkov

MZV významnú technickú pomoc nielen inšpekcii, ale aj správcovi toku, či majiteľovi pozemku zasiahnutého vypúšťaním OV.
V hodnotenom období možno na veľmi dobrej úrovni hodnotiť aj so správcom vodných tokov – Slovenským vodohospodárskym podnikom, š.p., Banská Štiavnica (ďalej len „SVP, š.p.“), ktorého zástupcovia sa zúčastňovali každého riešenia MZV na povrchových vodách. V rámci ustanovených pracovných skupín SVP, š.p., prostredníctvom svojich laboratórií SVP š.p. pre potreby inšpekcie zabezpečoval aj akreditované odbery a analýzy vzoriek odobratých vôd.
V prípadoch, kedy sa pri riešení MZV zistil aj úhyn rýb inšpekcia spolupracovala s miestne príslušnou Regionálnou veterinárnou a potravinovou správou, ktorá zabezpečuje odber a prepravu odobratého materiálu do laboratória na analýzy a v mnohých prípadoch prítomný zástupca na mieste zabezpečil prvú anatomicko-patologickú ohliadku.

Pokuty: Samozrejme, že ak nedovoleným vypúšťaním OV dôjde k MZV a je známy pôvodca tohto MZV, (preukázaná príčinná súvislosť vzniku MZV s prevádzkovaním príslušného zariadenia) nastupuje proces správneho konania vo veci uloženia pokuty. Prípady MZV, ktoré spôsobili fyzické osoby (3 prípady) boli odstúpené na priestupkové konanie príslušnému Okresnému úradu, odboru starostlivosti o životné prostredie. Pôvodcom MZV (právnické osoby), u ktorých bolo zistené, že svojou činnosťou porušujúcou ustanovenia vodného zákona spôsobili MZV, bolo celkovo uložených 63 pokút v celkovej výške 274 650 eur.

Záver
V hodnotenom období má počet MZV spôsobených vypúšťaním OV kolísavý charakter. Z pohľadu inšpekcie možno konštatovať, že napríklad v období výraznejšej zrážkovej činnosti nie sú zreteľné znaky MZV na povrchových vodách, vzhľadom na veľkosť prietoku a kyslíkove pomery v ňom nedochádza ani k hromadnému úhynu rýb.
Výraznejší nárast počtu udalostí narastá v období sucha, kedy sa znižuje prietok v tokoch a znižuje sa koncentrácia rozpusteného kyslíka vo vode.

Použitá literatúra
1. Zákon č. 364/2004 Z. z. o vodách a o zmene zákona SNR č. 372/1990 Zb. o priestupkoch v znení neskorších predpisov (vodný zákona) v znení neskorších predpisov
2. Vyhláška MŽP SR č. 200/2018 Z.z., ktorou sa ustanovujú podrobnosti o zaobchádzaní so znečisťujúcimi látkami, o náležitostiach havarijného plánu a o postupe pri riešení mimoriadneho zhoršenia vôd
3. Inšpekcia - interné materiály

HODNOTENIE VYPÚŠŤANÝCH ODPADOVÝCH VÔD NA SLOVENSKU ZA ROK 2019

Jana Škôrňová, Adriana Korpicsová

Slovenský hydrometeorologický ústav, Jeséniova 17, 833 15 Bratislava

Abstrakt:
Slovenský hydrometeorologický ústav (SHMÚ) je poverený viesť databázu - Súhrnnú evidenciu o vodách podľa zákona č. 364/2004 Z. z., ktorý bol novelizovaný zákonom 384/2009 Z. z. Prevádzkovatelia sú v zmysle tohto zákona, v súlade s vydaným povolením na vypúšťanie odpadových vôd (OV), povinní zasielať SHMÚ údaje o množstve a znečistení vypúšťaných OV za predošlý rok, vždy do 31.1. nasledujúceho roka.
V príspevku sme sa zamerali na množstvo a znečistenie vypúšťaných OV na Slovensku za rok 2019. Hodnotili sme základné fyzikálno-chemické ukazovatele, ako aj prioritné a relevantné látky. Vypúšťané OV sme popisovali z hľadiska využívania vôd podľa čiastkových povodí, pričom sme posúdili OV z pohľadu čistenia.

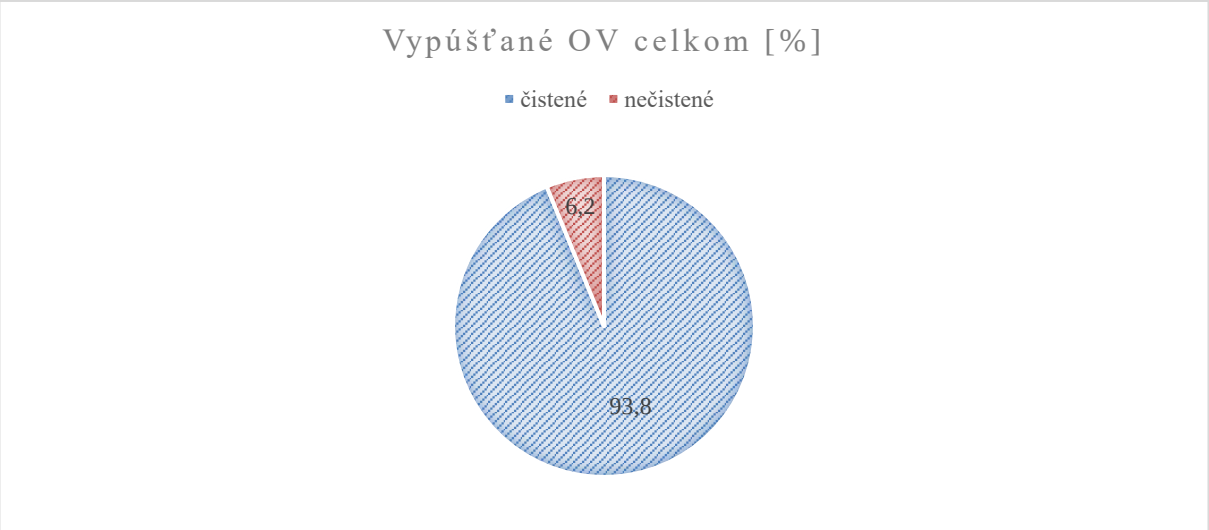
Úvod:
Podľa zákona č. 364/2004 Z. z. a vykonávacej vyhlášky MPŽPaRR SR č. 418/2010 Z. z. o vykonaní niektorých ustanovení vodného zákona vedie SHMÚ informačný systém - Súhrnná evidencia o vodách (SEoV). V tejto evidencii sa okrem iného zhromažďujú údaje oznamované prevádzkovateľmi týkajúce sa ročného vypúšťaného množstva odpadových vôd (OV), produkovaného aj vypúšťaného znečistenia.
Cieľom tohto príspevku je zhodnotenie oznámených údajov vypúšťaných OV za rok 2019 s rozlíšením čistených a nečistených vôd a zhodnotenie charakteru vypúšťaných vôd v jednotlivých čiastkových povodiach.

Hodnotenie:
V roku 2019 sa do povrchových vôd vypúšťalo celkom 608 671,947 tis. m^3/rok, pričom vypúšťané znečistenie vyjadrené ukazovateľom BSK_5 (ATM) predstavovalo množstvo 2 974,557 t/rok, $ChSK_{Cr}$ množstvo 16 745,426 t/rok, NL množstvo 5 588,030 t/rok, N_{celk} množstvo 3 503,711 t/rok a P_{celk} množstvo 281,788 t/rok.

Tabuľka č.1: Celkové vypúšťané množstvo OV na Slovensku v rámci rozdelenia na čiastkové povodia.

Čiastkové povodie	**Množstvo OV** [tis. m^3/r]	**BSK_5 (ATM)**	**$ChSK_{Cr}$**	**NL**	**N_{celk}**	**P_{celk}**
		[t/r]				
Dunaj	26 030,049	101,155	773,961	219,93	208,273	12,546
Morava	18 122,527	61,308	406,060	191,607	127,929	8,003
Váh	322 784,238	1 466,692	8 631,443	3 137,653	1 786,799	150,531
Hron	84 177,316	416,410	2 344,445	1 000,385	410,441	36,399
Ipeľ	11 996,168	64,101	300,137	101,619	67,779	6,275
Slaná	10 992,688	70,292	272,242	76,245	61,618	4,850
Bodrog	31 308,548	278,560	1 874,104	349,127	191,879	13,061
Hornád	74 569,913	305,418	1 421,839	300,797	483,351	30,882
Bodva	2 510,015	15,055	51,131	9,953	6,073	0,449
Dunajec a Poprad	26 180,485	195,566	670,064	200,714	159,569	18,792
SR spolu	**608 671,947**	**2 974,557**	**16 745,426**	**5 588,030**	**3 503,711**	**281,788**

Najväčšie množstvo vypúšťaných OV evidujeme v povodí Váhu a to o objeme 322 784,238 tis. m^3/rok.
Z celkového množstva vypúšťaných odpadových vôd je čistených 93,8%, t. j. 570 937,487 tis. m^3/rok, zvyšok predstavujú nečistené OV o objeme 37 734,460 tis. m^3/rok.



Graf č. 1: Percentuálny podiel OV za rok 2019 vypúšťaných na Slovensku z pohľadu čistenia

Čistenie OV delíme podľa stupňov čistenia na primárne, sekundárne, terciárne.
Na primárne čistenie sa na Slovensku používajú na čistiarňach odpadových vôd (ČOV) najčastejšie procesy sedimentácie a filtrácie, sekundárne (biologické) čistenie prebieha pomocou aktivácie a biofiltrácie, terciárne dočistenie sa uskutočňuje pomocou predradenej, simultánnej alebo zaradenej denitrifikácie.

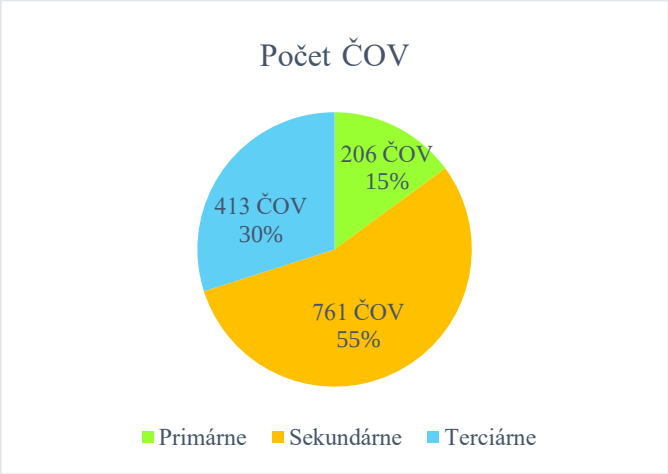
V tabuľke č. 2 sú OV rozdelené podľa činností, z ktorých pochádzajú. Uvedené sú ročné bilančné hodnoty základných fyzikálno-chemických ukazovateľov, celkové množstvo vypúšťaných OV za rok 2019, počet ČOV a stupeň čistenia.

Tabuľka č. 2: Množstvá a bilančné hodnoty základných ukazovateľov podľa charakteru vypúšťaných OV čistených na ČOV

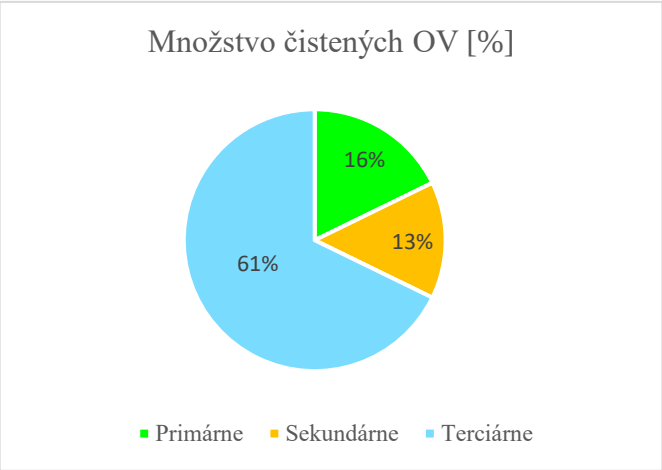
	Q čistené [tis. m^3/rok]	BSK_5 (ATM) [t]	$CHSK_{Cr}$ [t]	NL [t]	Ncelk [t]	Pcelk [t]	Počet ČOV	Typ čistenia OV
Splaškové a komunálne	569,989	13,529	35,494	10,641	0,416	0,027	39	P
	47 027,384	466,343	1 609,359	674,572	278,332	30,270	208	S
	333 438,388	1 537,181	7 239,503	2 549,188	2 509,067	199,526	29	T
Poľnohospodárstvo	8,598			0,087			6	P
	8,139	0,116	0,280	0,089		0,007	12	S
	29,588	0,404	2,407	0,633	0,367	0,043	3	T
Priemysel	85 113,812	135,368	1 079,809	671,762	255,531	11,815	144	P
	84 028,119	528,171	5 162,685	887,868	272,424	28,627	172	S
	14 457,406	91,515	681,403	129,328	149,953	7,437	34	T
Iné aktivity	3 605,084	14,050	73,486	60,027	7,564	0,174	17	P
	2 140,607	16,846	64,951	22,755	8,686	0,881	369	S
	510,372	2,760	16,027	5,311	4,199	0,351	347	T
Spolu SR	89 297,484	162,947	1 188,789	742,516	263,512	12,015	**206**	**P**
	133 204,250	1 011,476	6 837,274	1 585,284	559,442	59,785	**761**	**S**
	348 435,754	1 631,859	7 939,340	2 684,460	2 663,586	207,356	**413**	**T**

V roku 2019 evidujeme v SEoV celkovo 1380 ČOV. Primárne boli odpadové vody čistené počtom v 206 ČOV, sekundárne v 761 ČOV a terciárne v 413 ČOV. Na Slovensku sú OV čistené na ČOV, na ktorých sa najčastejšie

využíva práve sekundárny typ čistenia (graf č.2). Avšak najväčšie množstvo z čistených OV bolo čistených terciárnym stupňom čistenia (333 438,388 tis. m^3/rok), jednalo sa o splaškové a komunálne OV (graf č.3).

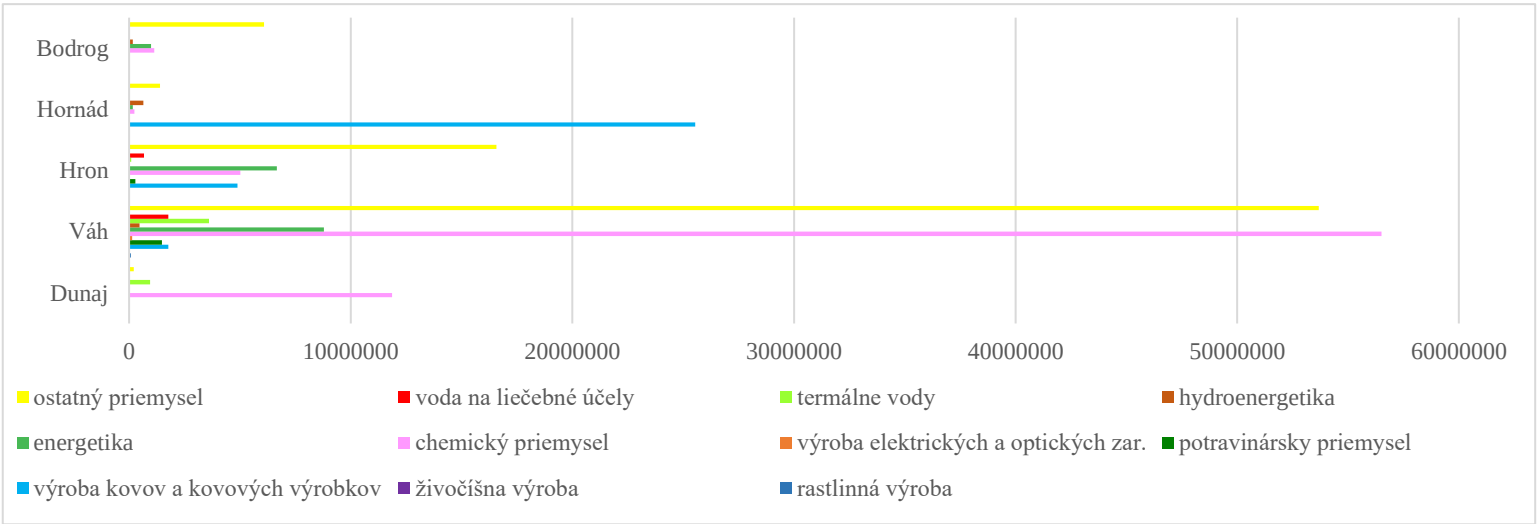


Graf č. 2 Počet ČOV podľa typu čistenia ČOV [%]



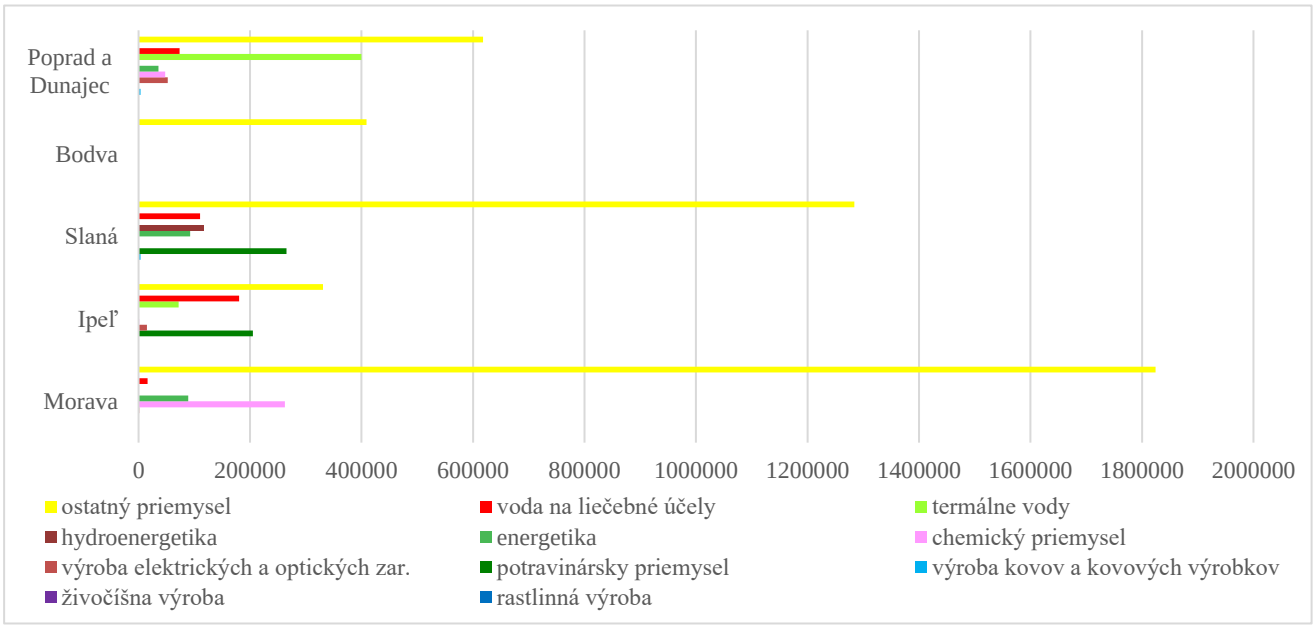
Graf č. 3 Množstvo OV čistených na

V povodí Váhu sa na množstve vypúšťaných OV najviac podieľajú vody pochádzajúce z chemického a ostatného priemyslu, v povodí Hornádu prevládajú vypúšťané vody z kovospracujúceho priemyslu, v povodí Hrona sa najviac vypúšťa z ostatného priemyslu a energetiky, v povodí Bodrogu sú to najmä vody z ostatného priemyslu a v povodí Dunaja majú najväčšie zastúpenie vypúšťané OV z chemického priemyslu (graf č. 4). Do kategórie ostatného priemyslu sme zahrnuli OV napríklad z ťažby nerastných surovín, rúd a kameňa, z výroby dopravných prostriedkov, z výroby celulózy a papiera, z textilnej výroby a spracovania kože a zo stavebníctva.



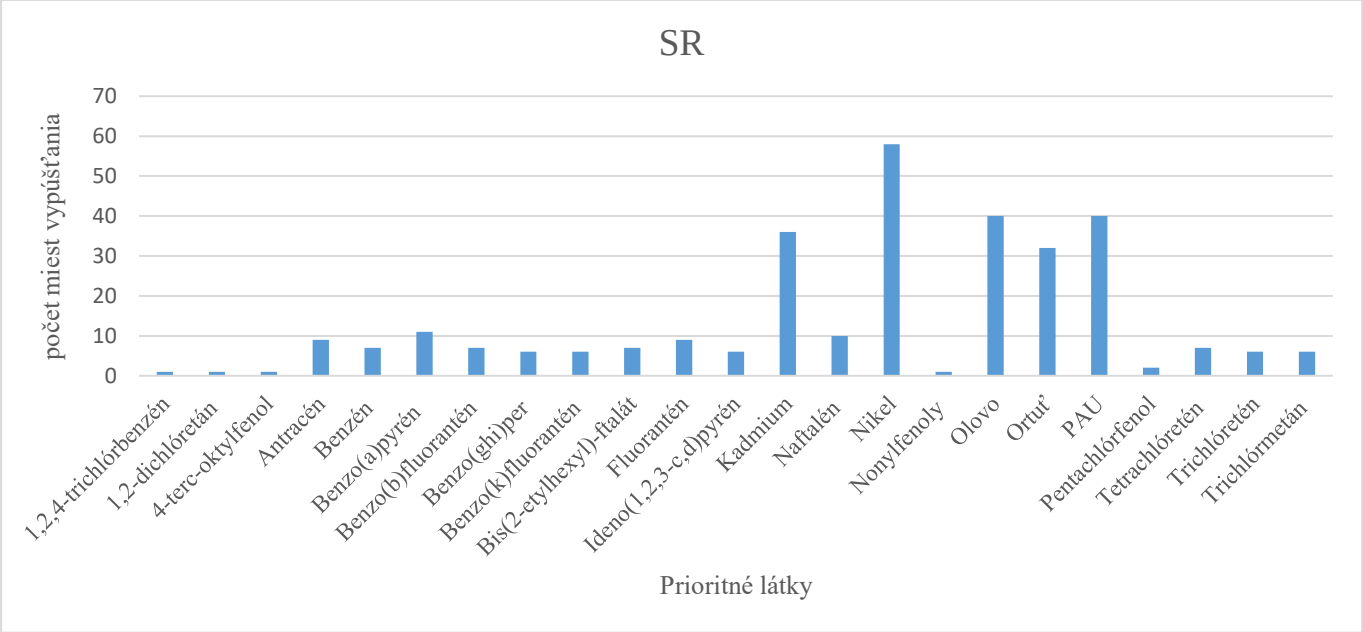
Graf č.4: Zhrnutie výsledkov celkového množstva vypúšťaných OV pre rôzne priemyselné odvetvia podľa čiastkových povodí Bodrogu, Hornádu, Hrona, Váhu a Dunaja

V prípade ostatných povodí (Poprad a Dunajec, Bodva, Slaná, Ipeľ, Morava) prevládajú vypúšťané OV pochádzajúce najmä z ostatného priemyslu (graf č. 5).



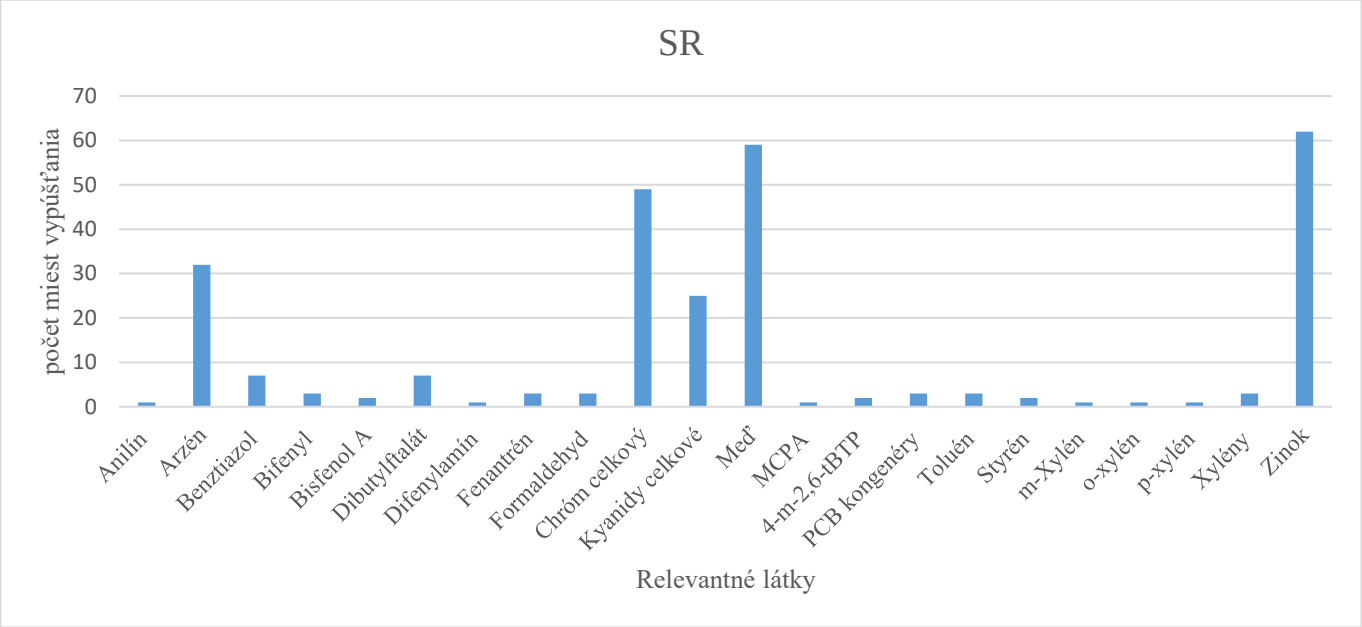
Graf č. 5: Zhrnutie výsledkov celkového množstva vypúšťaných OV pre rôzne priemyselné odvetvia podľa čiastkových povodí Bodvy, Slanej, Ipľa, Moravy a Popradu

Z hľadiska vypúšťaných znečisťujúcich látok poukazujeme na zastúpenie jednotlivých prioritných (PL) a relevantných (RL) látok.



Graf č. 6: Počet miest vypúšťania OV s obsahom jednotlivých prioritných látok (PL)

Z prioritných látok sú na Slovensku v najväčšom zastúpení oznamované látky: kadmium, nikel, olovo, ortuť a polyaromatické uhľovodíky (graf č.6).



Graf č.7: Počet miest vypúšťania OV s obsahom jednotlivých relevantných látok (RL)

Z relevantných látok boli najčastejšie oznámené látky: arzén, chróm, kyanidy, meď a zinok (graf č. 7).

Jednotlivé miesta vypúšťania odpadových vôd s obsahom prioritných a relevantných látok sú uvádzané v prílohe č. 8 Významné zdroje znečistenia ročnej publikácie „Vodohospodárska bilancia kvality povrchovej vody“. Uvedená bilancia za rok 2019 je v štádiu spracovania a do konca roka 2020 bude sprístupnená verejnosti na web stránke SHMÚ.

Záver

Oznamované údaje o produkovanom a vypúšťanom znečistení v odpadových vodách sú základným zdrojom pre spracovanie podkladov k hodnoteniu a vplyvu znečistenia na vodné prostredie a sú zahrnuté do vodného plánu SR. Ďalej sú súčasťou reportovacej povinnosti na národnej a medzinárodnej úrovni a taktiež sú dôležité pre plánovací a rozhodovací proces SR. Z uvedeného dôvodu je dôležité aby tieto údaje čo najviac odrážali skutočnosť. Preto je potrebné, aby si prevádzkovatelia plnili povinnosti vyplývajúce z rozhodnutí o nakladaní s vodami v súlade so zákonom č. 364/2004 Z. z. v znení neskorších predpisov.

Literatúra

Zákon č. 364/2004 Z. z. o vodách a o zmene zákona SR č. 372/1990 Zb. o priestupkoch v znení neskorších predpisov (vodný zákon), novelizovaný zákonom č. 384/2009 Z. z.
Vyhláška 418/2010 Z. z. o vykonaní niektorých ustanovení vodného zákona

ODPADOVÉ VODY – MOŽNÝ ZDROJ INFORMÁCIÍ O VÝSKYTE A TRENDOCH ŠÍRENIA SA OCHORENIA COVID-19 V POPULÁCII SR ?

Tomáš Mackuľak[1], Andrea Šoltýsová[2], Noemi Belišová[1], Ján Krahulec[2], Andrej Ficek[2] Barbora Konečná[3], Ivana Horáková[1], Anna Krivjanska[1]

[1]Oddelenie environmentálneho inžinierstva, Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37, Bratislava

[2]Katedra molekulárnej biológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Ilkovičova 6, 842 15, Bratislava

[3]Ústav molekulárnej biomedicíny, Lekárska fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Sasinkova 4, 811 08, Bratislava

tmackulak@gmail.com, tomas.mackulak@stuba.sk

Abstrakt
V súčasnosti bolo vyslovených viacero predpokladov a myšlienok, ktoré je však potrebné potvrdiť štúdiami, aby bolo možné monitoring odpadových vôd, za účelom včasného odhalenia možných ohnísk ochorení podobných COVID-19 v populácii, brať ako overenú a v širokých vedeckých kruhoch uznávanú detekčnú metodiku. Súčasné poznatky poukazujú na možnosť napr. detekcie RNA fragmentov vírusu SARS-CoV-2 z exkrementov v odpadových vodách pomocou RT-PCR techník. Dôležitým krokom je však kvantifikácia vírusu v odpadovej vode. Aby bola metodika realizovateľná, vírus alebo jeho fragmenty sa musia nachádzať v odpadovej vode a určitý čas v nej nepodliehať rozkladu. Taktiež je potrebné poznať mieru uvoľňovania vírusu počas infekcie z ľudského tela (niektoré vírusy, ktoré sa vedia dobre šíriť vodou, sa uvoľňujú z ľudského tela v množstve kópií od 10^2/g do 10^{12}/g exkrementu). Včasnú detekciu ohnísk nákazy je tak možné zaznamenať najmä na základe ich výskytu v kombinácii s parametrami charakterizujúcimi skúmanú populáciu a dôsledným zadefinovaním miesta odberov v kanalizačnej sieti.
V predkladanej práci sme sa zamerali na výskyt vybraných RNA fragmentov v odpadových vodách Bratislavy a jeho sídliska Petržalka. Monitoring prebiehal počas obdobia apríl až október 2020. V súčasnosti, keďže dochádza k druhej vlne pandémie ochorenia COVID-19, monitoring v odpadových vodách SR a ČR stále intenzívne prebieha aj vďaka spolupráci s viacerými vodárenskými spoločnosťami.

Kľúčové slová: monitoring odpadových vôd, RT-PCR, SARS-CoV-2, COVID-19

Úvod

Napriek značnému pokroku v modernej medicíne sa infekčná záťaž spôsobená najmä vírusmi a rôznymi skupinami baktérií stále zvyšuje [1,2]. Napríklad svetová zdravotnícka organizácia - WHO uvádza, že vyše 12 miliónov ľudí ročne zomiera na rôzne infekčné ochorenia prenášané najmä kontaminovanou vodou [3]. Niektoré skupiny vírusov schopné infikovať ľudí sa prenášajú vodou (napríklad adenovírusy, enterovírusy, norovírusy, rotavírusy, polyomavírusy ale aj koronavírusy atď.) [1-4].
Smrteľné vírusy (napr. vírus Ebola, Marburg) často pochádzajú z miest, kde človek nerozvážne a neprimerane zasahuje do životného prostredia. Vírusy boli uvedené spolu s baktériami rezistentnými voči antibiotikám ako potenciálne najnebezpečnejšie patogény nachádzajúce sa najmä v odpadových vodách [3]. Túto skutočnosť je však možné využiť aj v náš prospech na možný popis aktuálneho stavu verejného zdravia populácie. Monitorovanie časových zmien výskytu rôznych druhov vírusov v kombinácii s analýzou vybraných metabolitov a biomarkerov v komunálnej odpadovej vode, môže viesť k včasnej detekcii ochorení. Okrem toho dôsledne navrhnuté miesta odberov vzoriek z kanalizačného systému môžu umožniť určenie miest, odkiaľ sa môže začať šírenie ochorenia (tzv. bodové ohniská) [4-6]. V nasledujúcej tabuľke číslo 1. sú popísané niektoré vybrané druhy vírusov identifikovaných v ľudskej stolici a v odpadovej vode.

Tabuľka 1. Sumár vybraných vírusov schopných infikovať človeka identifikovaných v odpadových vodách alebo v ľudskej stolici [4,5]

Vírus	Identifikovaný vírus v stolici	Identifikovaný vírus v odpadových vodách	Detegované koncentrácie v odpadových vodách
Rotavírusy	Áno	Áno	$1{,}8\times10^{3} - 8{,}7\times10^{5}$
Koronavírusy	Áno	Áno	–
Dengue vírus	Áno	–	–
Adenovírusy	Áno	Áno	$6{,}0\times10^{2} - 1{,}7\times10^{8}$
Enterovírusy	Áno	Áno	$6{,}9\times10^{2} - 4{,}7\times10^{6}$
Zika vírus	Áno	–	–
Norovírusy	Áno	Áno	$4{,}9\times10^{3} - 9{,}3\times10^{6}$
Hepatitída A vírus	Áno	Áno	$4{,}3\times10^{3} - 8{,}9\times10^{5}$
Hepatitída E vírus	Áno	Áno	$7{,}8\times10^{4}$
Polyomavírusy	Áno	Áno	$8{,}3\times10^{1} - 5{,}7\times10^{8}$
Influenza A vírus (chrípka)	Áno	Áno	–
Ebola vírus	Áno	Áno	–

Koronavírusy v odpadových vodách

V koncom novembra roku 2019, bola WHO po prvý raz informovaná ohľadne zvýšeného výskytu pneumónie neznámym ochorením v čínskom meste Wu-chan (provincia Chu-pej). Následne sa zistilo, že pôvodcom ochorenia je nový vírus druhu *Severe acute respiratory syndrome* (SARS)-*related coronavirus* (rod *Betacoronavirus*). Identifikovaný koronavírus bol následne označený najprv ako 2019-nCoV, neskôr ako SARS-CoV-2 (severe acute respiratory syndrome coronavirus 2). Genóm vírusu SARS-CoV-2 je na 96 % identický s genómom koronavírusov infikujúcich netopiere, ktoré sú považované za pôvodný zdroj infekcie, pričom infekcia sa pravdepodobne preniesla na človeka prostredníctvom iných drobných cicavcov. Najnovšia štúdia na základe sekvenovania genómu nového koronavírusu predpokladá, že k jeho vzniku pravdepodobne došlo rekombináciou dvoch vírusov, pričom jeden pochádza z netopiera podkovára (*Rhinolophus*) a druhý zo šupinavca chytavochvostého (*Manis javanica*) [5-13].

V súčasnosti máme k dispozícii len obmedzené množstvo informácií o tom, ako dlho zostáva vírus SARS-CoV-2 infekčným a teda aktívnym na rôznych povrchoch. Napríklad štúdia Holbrook, a kol. (2020) ukazuje, že koronavírus SARS-CoV-2 alebo jeho RNA fragmenty je možné určitý čas identifikovať na rôznych povrchoch, a teda pri omytí kontaminovaných povrchov sa vírusy či jeho fragmenty môžu dostávať až do odpadovej vody. SARS-CoV-2 je možné podľa štúdia Holbrook, a kol. (2020) identifikovať napríklad na plastoch a oceli aj po 72 hodinách, na papieri po 24 hodinách, na medi po 4 hodinách a v aerosólových časticiach po 3 hodinách [14].

Taktiež sa zistilo, že účinnú inaktiváciu vírusu je možné dosiahnuť do 1 minúty použitím bežných dezinfekčných prostriedkov, ako je napr. 62 % etanol, 0,5 % peroxid vodíka alebo chlórnan sodný, či UV-C žiarenia a ozónu [5,9,13]. SARS-CoV-2 sa prednostne prenáša kvapôčkovou infekciou, no nie je možné vylúčiť ani prenos kontaminovanou krvou, močom a stolicou. Existujú aj dôkazy, že vírus môže u pacienta spôsobovať črevné infekcie. Približne 2 – 50 % prípadov pozitívnych na COVID-19 malo aj hnačku, pričom v stolici bola detegovaná RNA vírusu [5,9]. Jedna z prvých štúdií publikovaná v časopise The Lancet (Yeo et al., 2020) potvrdzuje možný prenos vírusu SARS-CoV-2 oro-fekálnou cestou do životného prostredia, teda aj do kanalizácie [8]. Štúdia publikovaná autormi Medema a kol. (2020) poukazuje okrem iného aj na možnosť detekcie vírusu v odpadových vodách pomocou RT-PCR analýzy. Autori štúdie sa pri identifikácii vírusu zamerali na detekciu troch fragmentov (N1-3) génu N prenukleokapsidový proteín, ako aj jedného fragmentu génu (E) obalového proteínu ako dôkazu prítomnosti vírusu [15]. Toto zistenie je dôležité pre realizáciu monitoringu odpadových vôd ako nástroja na sledovanie výskytu vírusu SARS-CoV-2 v populácii. Aby sme boli schopný získať potrebné údaje z monitoringu odpadových vôd, je nutné okrem identifikácie prítomnosti vybraných RNA fragmentov koronavírusu v odpadovej vode poznať aj približné percento infikovaných ľudí, ktorí počas ochorenia COVID-19 vylučujú vo svojich exkrementoch RNA fragmenty alebo vírus samotný [5]. Štúdia Pan a kol. (2020) zdôrazňuje, že RNA koronavírusu bola úspešne identifikovaná v 9 vzorkách exkrementov z celkového počtu 17 vzoriek získaných od ľudí

pozitívnych na COVID-19 [16]. Woelfel a kol. (2020) identifikoval RNA vírusu v stolici u 8 z 9 infikovaných jedincov. Ďalším potrebným faktorom je aj rozdielny čas uvoľňovania RNA fragmentov v exkrementoch infikovaného jedinca [17]. Taktiež je potrebné poznať aj mieru uvoľňovania RNA fragmentov či vírusu samotného počas infekcie z ľudského tela. Napríklad Lescure a kol. (2020) popisuje vo svojej štúdii výskyt kópií u jedného pacienta cca 10^6/g a u druhého 10^8/g exkrementu [18]. Woelfel a kol. (2020) popisuje vo svojej štúdii zase výskyt RNA vírusu u ôsmych rôznych infikovaných jedincov a zistil, že u jedného môže hodnota RNA kópií koronavírusu počas vrcholu infekcie dosiahnuť hodnoty až 10^8/g exkrementu [17]. Okrem toho zase štúdia Li a kol. (2020) poukazuje na zaujímavý predpoklad, že až 86 % jedincov infikovaných koronavírusom môže byť asymptomatických, a teda monitoring odpadových vôd by mohol byť aj na základe tohto zistenia jedným z dôležitých ukazovateľov prevalencie ochorenia v meste alebo regióne [19].
Odpadové vody zo zdravotníckych zariadení (najmä nemocnice s koncentrovanejším výskytom pacientov s ochorením COVID-19) môžu mať v produkovanej odpadovej vode zvýšený výskyt tohto vírusu či jeho RNA fragmentov, niektoré štúdie zistili prítomnosť RNA fragmentov vírusu v odpadovej vode aj po procese dezinfekcie [5,20]. Dôležité je však zdôrazniť, že WHO nemá v súčasnosti dôkaz o tom, že by pracovníci na čistiarňach po celom svete boli niekedy počas roka 2020 infikovaní vírusom SARS-CoV-2 a prejavilo sa u nich ochorenie COVID-19 [9].

Odpadové vody – možný zdroj informácií šírenia sa ochorenia COVID-19 v populácii?

Rozmery vírusov (zväčša v desiatkach či stovkách nanometrov) im dovoľujú sa ľahko transportovať v rôznych zložkách životného prostredia (často sú nasorbované na malých časticiach vo vode alebo v ovzduší) [1-5]. Prítomnosť niektorých typov vírusov napr. v odpadových vodách môže počas roka výrazne kolísať. Napríklad výskyt norovírusov v odpadových vodách je výraznejší v mesiacoch november až apríl, zatiaľ čo koncentrácia adenovírusov je po celý rok prakticky konštantná [5,6,12,20].
Vznik infekčných ohnísk, lokálnych epidémií či celosvetových pandémií nie je možné dobre predpovedať na základe zabehnutých epidemiologických postupov. Tu sa ukazuje ako naše výrazne zraniteľné miesto práve nedostatočná možnosť včas reagovať. Je to spôsobené zabehnutými postupmi klasickej epidemiológie, ktorá identifikuje prepuknutie daného ochorenia až na základe určitých klinických prejavov [4,6]. Pre potreby monitoringu šírenia ochorenia na základe analýzy odpadových vôd sú potrebné dáta popisujúce kvantitu buď samotného vírusu alebo RNA fragmentov jeho genómu, ktoré je možné detegovať pomocou kvantitatívnej polymerázovej reťazovej reakcie (označuje sa qPCR alebo RT-PCR), z dôvodu, že práve nárast koncentrácie vírusov či jeho fragmentov naznačuje možný začiatok prepuknutia choroby [4,6,15]. Monitorovanie časových zmien výskytu vírusov či jeho fragmentov v odpadových vodách v kombinácii s analýzou vybraných metabolitov a biomarkerov (kreatinín, cholesterol, amoniakálny dusík a iné) v komunálnej odpadovej vode alebo aj analýzou aktívnych SIM-kariet (počet ľudí v danej lokalite), môže viesť až k popisu lokalít, kde vznikajú jednotlivé ohniská [5]. Okrem toho dôsledne vybrané miesta odberov vzoriek z kanalizačného systému (dôležitá je spolupráca z vodárenskými spoločnosťami) môžu umožniť správne zadefinovanie lokalít či regiónov, z ktorých dochádza k šíreniu ochorenia (tzv. bodové ohniská) [4].
Pri monitoringu ochorenia spôsobeného vírusmi na základe analýzy odpadových vôd môžeme, podobne ako pri sledovaní spotreby napríklad ilegálnych drog, narážať na niektoré prekážky a nedostatky tejto metodiky. Ide opäť o analytickú náročnosť samotného stanovenia hľadaných vírusov či ich fragmentov, možnú nejednotnosť prebiehajúcich vzorkovaní a následných analýz, ktorá si vyžaduje určité investičné a prevádzkové náklady. Monitoring môže komplikovať tiež vysoký podiel tzv. balastných a odpadových vôd zo zdravotníckych zariadení [4-15]. Je preto potrebné zistiť, či monitoring vírusov a ich fragmentov môžu do určitej miery ovplyvňovať viaceré faktory ako napríklad zloženie mikrobiálneho spoločenstva v monitorovanej kanalizácii, chemické znečistenie, typ kanalizácie, doba zdržania vody v stokovej sieti (vírus, pokiaľ je vylučovaný infikovaným jedincom do odpadovej vody v jeho exkrementoch, je možné detegovať len obmedzený čas), hodnota pH, teplota atď. [4]. Aby bol monitoring určitých ochorení založený na analýze odpadových vôd úspešný vo väčšom geografickom meradle ako len na národnej úrovni, je potrebné, aby si najmä štátne inštitúcie jednotlivých krajín uvedomili možný prínos tejto monitorovacej metódy v súvislosti napr. s kontrolou šírenia ochorenia COVID-19.

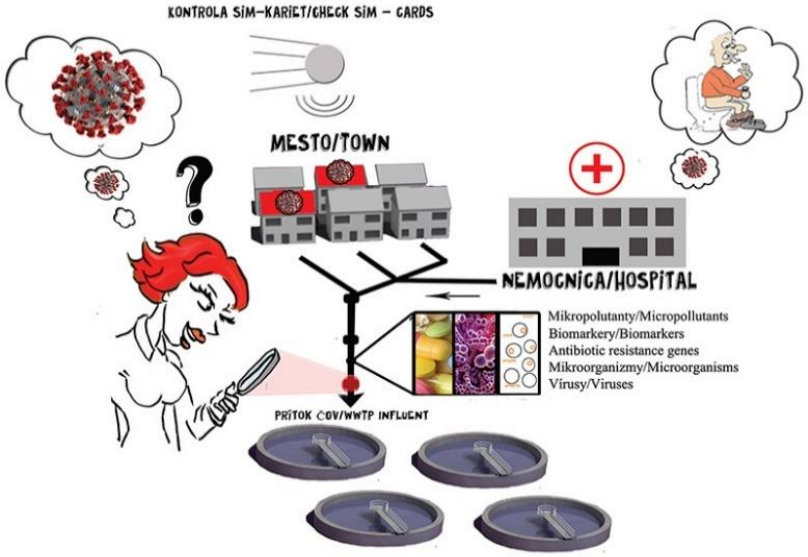
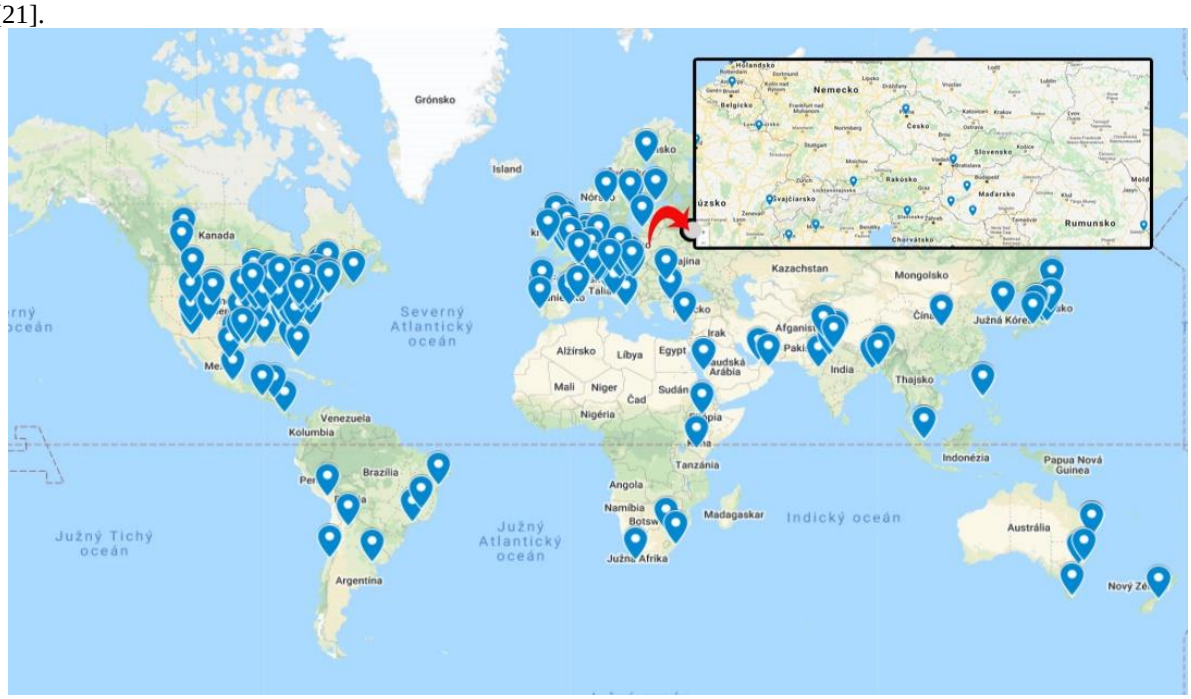


Schéma 1. Možné využitie monitoringu odpadových vôd ako jedného zo zdrojov informácii ohľadne šíreniu ochorenia COVID-19 v populácii [20]

Je však potrebné si uvedomiť, že monitorovanie stavu a trendov šíriaceho sa ochorenia COVID-19 si bude vyžadovať oproti existujúcim a zabehnutým postupom a metódam aplikovaných pri monitorovaní napríklad spotreby drog viaceré modifikácie či zmeny. Pozitívom, najmä v Európe, je skutočnosť, že je už vybudovaná sieť vedeckých inštitúcií a pracovísk vo viacerých štátoch v rámci monitoringu ilegálnych drog (pravidelne sa publikujú nadnárodné štúdie popisujúce najmä problematiku výskytu a spotreby drog) [5], ktoré by bolo možné využiť aj za účelom vytvorenia systému včasného varovania pred nastupujúcou pandémiou. V súčasnosti začal intenzívne prebiehať výskum v tejto oblasti vo viacerých krajinách Európy (napr. Španielsko, Taliansko, Francúzsko, Holandsko, Švédsko, Švajčiarsko, Maďarsko ale aj Slovensko a Česká republika) a USA či India, čo aj viedlo k vytvoreniu platformy „Wastewater-Based Epidemiology for COVID-19“ určenej na rýchlu komunikáciu odborníkov zaoberajúcich sa problematikou výskytu vírusu SARS-CoV-2 v odpadových vodách a zberu vzoriek pod záštitou iniciatívy NORMAN-SCORE (snaha vyše 60 laboratórií zjednotiť postup analýz) [21].



Obrázok 1. Mapa krajín sveta zapojených do monitoringu šírenia sa ochorenia COVID-19 na základe analýz odpadových vôd - platforma „Wastewater-Based Epidemiology for COVID-19“ [22]

Dá sa taktiež predpokladať, že do monitoringu odpadových vôd postupne začnú vo väčšej miere zasahovať aj iné vedné odbory, ako mikrosenzorika a postupná automatizácia zberu dát.

Experimentálna časť

Monitoring odpadových vôd na Slovensku a v časti Českej republiky sme v rámci projektu VIR-SCEN začali v marci. Postupne sme začali analyzovať odpadové vody z 22 čistiarní na Slovensku (vyše 1,5 mil. obyvateľov) a 5 čistiarní v Českej republike (vyše 0,5 mil. obyvateľov). Okrem toho sa analyzovali aj odpadové vody z troch nemocníc, dvoch hospicov a jednej polikliniky.
V tomto príspevku budú prezentované výsledky dosiahnuté v odpadových vodách čistiarne Petržalka a Bratislava – Vrakuňa za obdobie mesiacov marec až jún, následne september a začiatok októbra. Za účelom monitoringu vybraných fragmentov RNA koronavírusu SARS-CoV-2 bola na týchto čistiarňach v spolupráci s BVS a.s. odoberaná vzorka odpadovej vody z prítoku. Jednalo sa o 24 hodinové zlievané vzorky. Vzorky po odobratí boli skladované pri teplote -20°C a následne transportované do dvoch laboratórií.

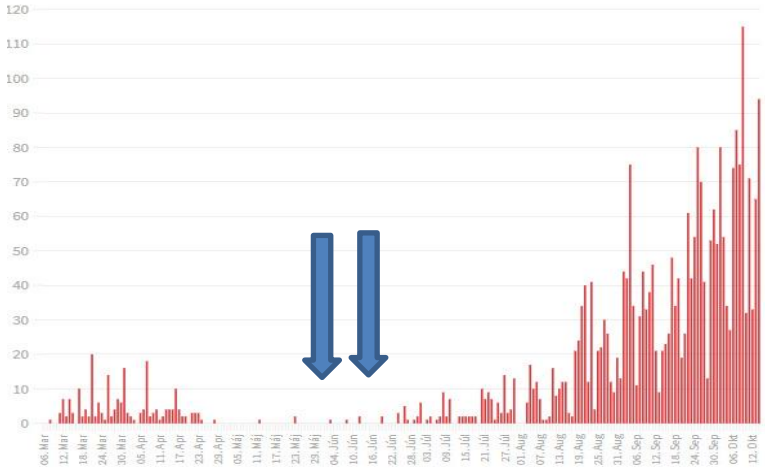
V laboratóriu 1 (Katedra molekulárnej biológie, Prírodovedecká fakulta, UK) boli vzorky po rozpustení koncentrované ultracentrifugáciou, RNA bola izolovaná pomocou roztoku TRI Reagent (Sigma Aldrich) a prítomnosť jednotlivých fragmentov bola stanovená kvantitatívnou PCR na prístroji Stratagene Mx3005P od firmy Agilent Technologies.

Vzorky v laboratóriu 2 (Ústav molekulárnej biomedicíny, Lekárska fakulta, UK) boli po rozmrazení upravené podľa Wurtzer et al. a taktiež podľa Wu et al. Následne bola zo vzoriek izolovaná celková RNA pomocou TRIzol reagentu a prítomnosť jednotlivých fragmentov bola stanovená kvantitatívnou PCR na prístroji Mastercycler realplex 4 (Eppendorf, Hamburg, Germany) [23,24].

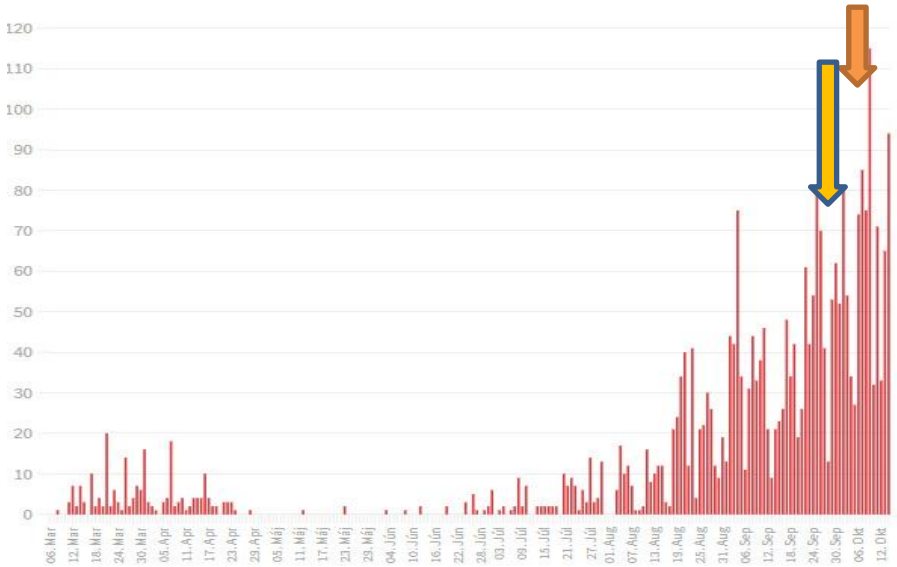
Výsledky a diskusia

Odpadové vody ako zdroj informácii ohľadne šírenia sa ochorenia COVID-19, môžu byť doplňujúcim faktorom napríklad k matematickým a štatistickým modelom či zdravotníckym správam o počtoch infikovaných, vyliečených no najmä hospitalizovaných a úmrtí. Niektoré štúdie poukazujú aj na skutočnosť, že monitoring odpadových vôd bol schopný zachytiť nástup vlny ochorenia skorej ako bežné testovanie symptomatických jedincov pomocou RT-PCR a napomôcť tak na národnej úrovni lepšie nastaviť nie len ekonomické, sociálne či hygienické opatrenia.

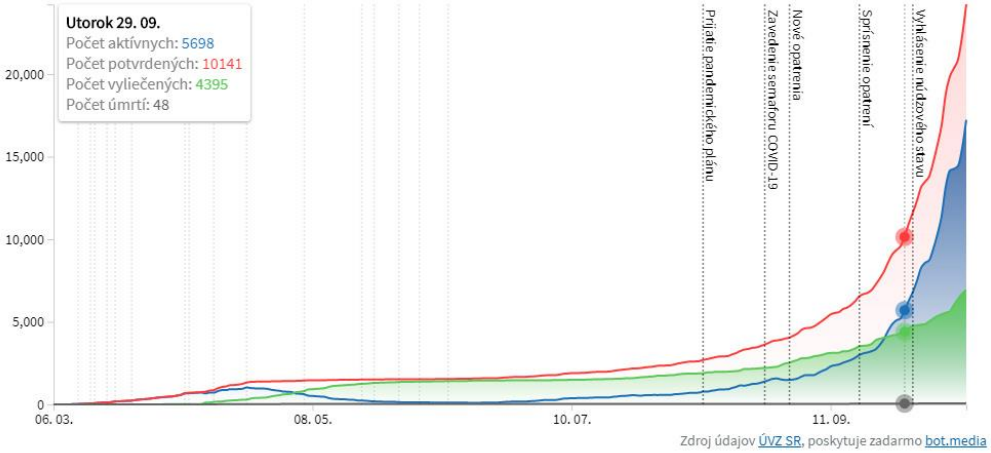
Monitoring odpadových vôd za účelom možnosti pozorovania šírenia sa ochorenia COVID-19 v populácii Bratislavy a samostatne aj sídliska Petržalky sa začal realizovať začiatkom marca až júna a s výnimkou mesiacov júl a august prebiehajú aj v súčasnosti. Keďže bol predpoklad návratu ochorenia COVID-19 v septembri, začali sa v spolupráci s BVS a.s. odoberať odpadové vody oboch vybraných čistiarňach už začiatkom tohto mesiaca. Ku koncu mesiaca september napokon zasiahla Slovensko predpokladaná druhá vlna pandémie ochorenia COVID-19 (posledné výsledky v tomto príspevku sú k dátumu 6.10.2020). Celkovo bolo odobraných na obidvoch čistiarňach 18 vzoriek prítokov. V období od marca až do konca júna neboli v odpadových vodách zachytené vybrané typy RNA fragmentov vírusu. Dôvodom môže byť obmedzené množstvo infikovaných jedincov (obrázok 2a,b a 3). Prvého a pätnásteho júna 2020 prebehol okrem všeobecného monitoringu odpadových vôd na ČOV Bratislava-Vrakuňa aj monitoring v rámci iniciatívy NORMAN-SCORE. Analýzy boli robené podľa jednotného protokolu iniciatívy (zapojilo sa vyše 40 krajín). Dosiahnuté výsledky v danom období nepreukázali prítomnosť vybraných fragmentov RNA koronavírusu v odpadovej vode z Bratislavy (obrázok 2a). V tomto období neboli na Slovensku evidované nové prípady.



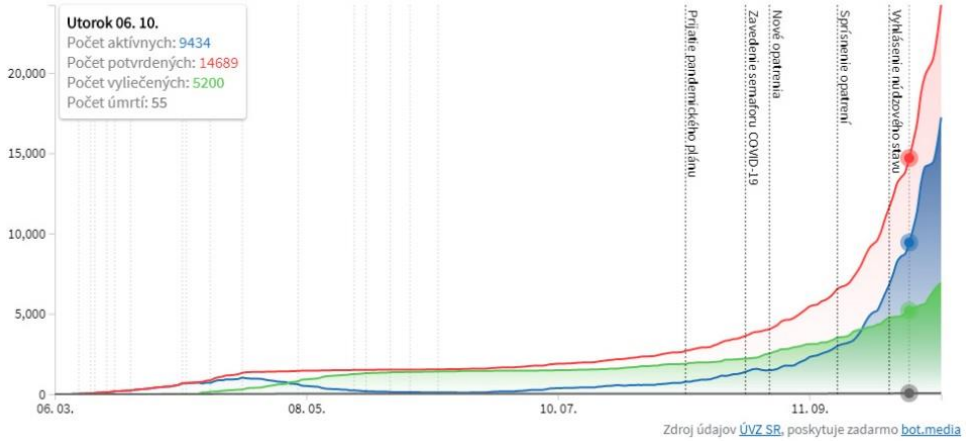
Obrázok 2a. Počet nových prípadov ochorenia COVID-19 v Bratislave za deň od začiatku marca 2020 (NORMAN-SCORE analýzy – 1 a 15.6.2020) [25]



Obrázok 2b. Počet nových prípadov COVID-19 v Bratislave za deň od začiatku marca 2020 (prvá identifikácia fragmentov vírusu v odpadovej vode 29.9.2020) [25]

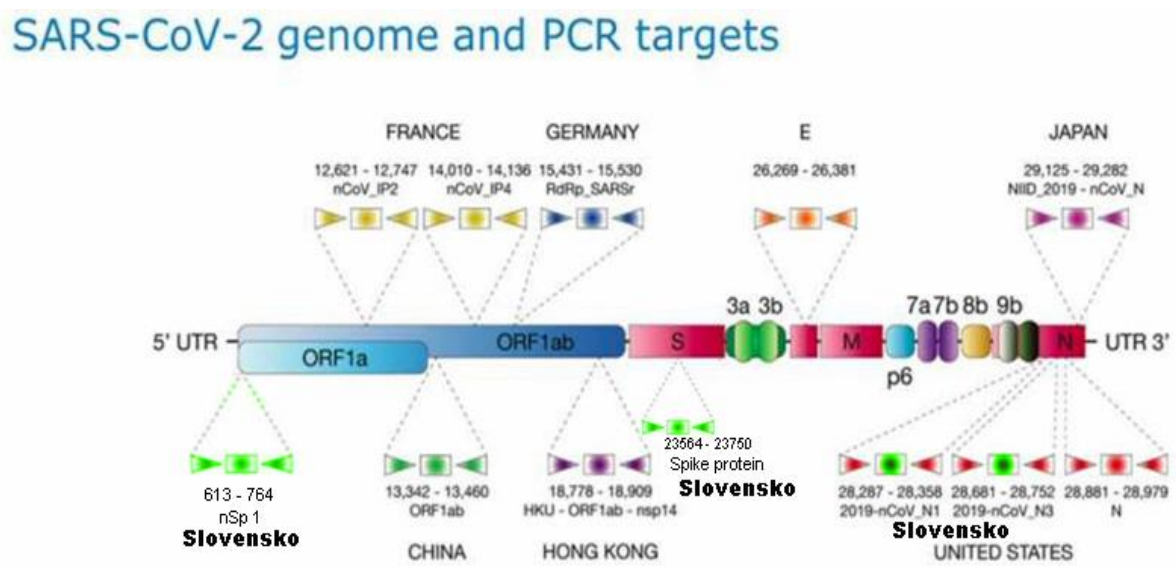


Obrázok 3. Celkové štatistiky ohľadne počtu nakazených ochorením COVID-19, vyliečených a úmrtí na Slovensku za obdobie marec až október 2020 a tiež ku dňu 29.9.2020 (zdroj: ÚVZ SR)



Obrázok 4. Celkové štatistiky ohľadne počtu nakazených ochorením COVID-19, vyliečených a úmrtí na Slovensku za obdobie marec až október 2020 a tiež ku dňu 6.10.2020 (zdroj: ÚVZ SR)

Prítomnosť vybraných fragmentov RNA vírusu bola prvý raz preukázaná v odberoch vzoriek získaných z ČOV Petržalka a ČOV Bratislava – Vrakuňa dňa 29.9.2020 (v týchto dňoch bolo len v Bratislave evidovaných 53 nových prípadov - obrázok 2b).
V oboch vzorkách odpadových vôd na prítoku sa po zakoncentrovaní vzoriek, izolácii RNA a následnej RT-PCR analýze zistila prítomnosť fragmentov ORF1ab, S (povrchový proteín) a RdRp (RNA polymeráza) génov. Popísané RNA fragmenty vírusu boli rovnako detegované aj v prítoku na ČOV Petržalka a Bratislava – Vrakuňa aj 6.10.2020 (v tomto dni bolo v Bratislave evidovaných 74 nových prípadov - obrázok 2b).



Obrázok 5. Genóm vírusu SARS-CoV-2 s vyznačenými RNA fragmentami identifikovanými v odpadových vodách rôznych krajín sveta a Slovenska

Záver

Na základe zvolených postupov molekulárnej analýzy odpadovej vody získanej zo spoločnosti BVS a.s. za účelom monitoringu výskytu SARS-CoV-2, je možné konštatovať, že v odpadových vodách Bratislavy a okolia v dňoch odberu vzoriek sa vírus SARS-CoV-2, či jeho špecificky vybrané fragmenty za obdobie apríl až jún, buď vôbec nevyskytovali alebo vyskytovali v koncentráciách pod limit detekcie zvolených postupov. Je potrebné však zdôrazniť, že aj keď zvolené vysoko citlivé detekčné postupy nezachytili prítomnosť špecifických RNA fragmentov vírusu v odpadových vodách, ak nie je v spoločnosti vírus rozšírený tak ako v krajinách južnej či západnej Európy, mohli byť RNA fragmenty vírusu prítomné len určitý čas v stopových množstvách od zopár nakazených jedincov (napríklad zdravotnícke zariadenia) a teda byť fragmentované alebo úplne degradované už v kanalizácii.

Dňa 29.9 a 6.10 boli v pritekajúcich odpadových vodách z oboch čistiarní identifikované RNA fragmenty ORF1ab, S (povrchový proteín) a RdRp (RNA polymeráza) génov. Príčinou výskytu RNA fragmentov vírusu v odpadovej vode na konci septembra je postupný nárast infikovaných v Bratislavskom kraji (najmä Bratislava a sídlisko Petržalka). Od 22.9.2020 je možné pozorovať na grafoch MZ SR zvýšený nárast denných prírastkov (https://korona.gov.sk/koronavirus-na-slovensku-v-cislach). Taktiež začal narastať aj počet úmrtí (obrázok 3 a 4). Identifikované RNA fragmenty vírusu SARS-CoV-2 prítomné v odpadových vodách podľa súčasného poznania nie sú infekčné pre človeka.

Poďakovanie

Publikácia bola vytvorená v rámci projektu grantovej schémy na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov v podmienkach STU v Bratislave „Zdravotnícke zariadenia a hudobné festivaly ako bodové zdroje mikropolutantov v povrchových vodách a možnosti ich účinného odstraňovania“, ako aj v rámci projektu grantovej schémy na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov v podmienkach STU v Bratislave „Monitoring a odstraňovanie fragmentov RNA vírusu SARS-CoV-2 v odpadových vodách pomocou železanov“, a s podporou projektov: APVV-19-0250, PP-COVID-20-0019 a vďaka projektu VIR-SCAN – Wastewater monitoring data as an early warning tool to alert COVID-19 in the population. Autori taktiež chcú poďakovať BVS a.s. za intenzívnu spoluprácu pri monitoringu odpadových vôd prezentovaných v tomto príspevku.

Literatúra

1. https://talk.ictvonline.org/taxonomy/ zobrazené 25.9.2020
2. M. Woolhouse, F. Scott, Z. Hudson, R. Howey, M. Chase-Topping, Human viruses: discovery and emergence, Philos. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci. 367 (2012) 2864–2871. doi: 10.1098/rstb.2011.0354.
3. A. Prüss-Üstün, R. Bos, F. Gore, J. Bartram, Safer water, better health: costs, benefits and sustainability of interventions to protect and promote health, World Health Organization, Geneva, 2008.
4. I. Xagoraraki, E. O´Brien, Wastewater-Based Epidemiology for Early Detection of Viral Outbreak in: S.J. O´Bannon (Ed.), Women in Water Quality, Women in Engineering and Science, Springer Nature, Switzerland AG, 2020, pp. 75-97. doi: 10.1007/978-3-030-17819-2_5
5. T. Mackuľak, I. Bodík, L. Birošová, Drogy a liečivá okolo nás. Bratislava, Spektrum STU, 2020. ISBN 978-80-227-5010-3
6. I. Xagoraraki, Z. Yin, Y. Svambayev, Fate of viruses in water systems, J. Environ. Eng. 140 (2014) 04014020. doi: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000827.
7. K.G. Andersen, A. Rambaut, W.I. Lipkin, E.C. Holmes, R.F. Garry, The proximal origin of SARS-CoV-2, Nat. Med. 26 (2020) 450-452. doi: 10.1038/s41591-020-0820-9.
8. C. Yeo, S. Kaushal, D. Yeo, Enteric involvement of coronaviruses: is faecal–oral transmission of SARS-CoV-2 possible? Lancet Gastroenterol. Hepatol. 5 (2020) 335-337. doi: 10.1016/S2468-1253(20)30048-0.
9. www.who.int/publications-detail/water-sanitation-hygiene-and-waste-management-forcovid-19 zobrazené 23.3 2020).
10. D. Wang, B. Hu, C. Hu, F. Zhu, X. Liu, J. Zhang, B. Wang, H. Xiang, Z. Cheng, Y. Xiong, Y. Zhao, Y. Li, X. Wang, Z. Peng, Clinical characteristics of 138 hospitalized patients with 2019 novel coronavirus-infected pneumonia in Wuhan, China. JAMA, 323 (2020) 1061-1069. doi: 10.1001/jama.2020.1585.
11. C. Huang, Y. Wang, X. Li, L. Ren, J. Zhao, Y. Hu, L. Zhang, G. Fan, J. Xu, X. Gu, Z. Cheng, T. Yu, J. Xia, Y. Wie, W. Wu, X. Xie, W. Yin, H. Li, M. Liu, Y. Xiao, H. Gao, L. Guo, J. Xie, G. Wang, R. Jiang, Z. Gao, Q. Jin, J. Wang, Clinical features of patients infected with 2019 novel coronavirus in Wuhan, China. Lancet, 395 (2020), 497–506. doi: 10.1016/S0140-6736(20)30183-5.
12. F. Xiao, M. Tang, X. Zheng, Y. Liu, X. Li, H. Shan, Evidence for gastrointestinal infection of SARS-CoV. Gastroenterology, 2020. doi: 10.1053/j.gastro.2020.02.055.
13. Mackuľak, T. a kol. 2020. Koronavírus SARS-CoV-2 v odpadových vodách – možné riziko? SOVAK. Roč. 29, č. 5, s. 12 – 13. ISSN 1210-3039
14. Holbrook, G.M a kol. 2020. Aerosol and surface stability of SARS-CoV-2 as compared with SARS-CoV-1. The New England Journal of Medicine, doi: 10.1056/NEJMc2004973
15. G. Medema, L. Hijnen, G. Elsinga, R. Italiaander, A. Brouwer, Presence of SARSCoronavirus-2 in sewage, medRxiv, 2020. doi: doi: 10.1101/2020.03.29.20045880.
16. Y. Pan, D. Zhang, P. Yang, L.L.M. Poon, Q. Wang, Viral load of SARS-CoV-2 in clinical samples, Lancet Infect. Dis. 20 (2020) 411-412. doi: 10.1016/S1473-3099(20)30113-4.
17. R. Woelfel, V.M. Corman, W. Guggemos, M. Seilmaier, S. Zange, M.A. Mueller, D. Niemeyer, P. Vollmar, C. Rothe, M. Hoelscher, T. Bleicker, S. Bruenink, J. Schneider, R. Ehmann, K. Zwirglmaier, C. Drosten, C. Wendtner, Clinical presentation and virological assessment of hospitalized cases of coronavirus disease 2019 in a travel-associated transmission cluster, medRxiv, 2020. doi: doi: 10.1101/2020.03.05.20030502

18. F.X. Lescure, L. Bouadma, D. Nguyen, M. Parisey, P.H. Wicky, S. Behillil, A. Gaymard, M. Bouscambert-Duchamp, F. Donati, Q. Le Hingrat, Clinical and virological data of the first cases of COVID-19 in Europe: a case series, Lancet Infect. Dis. 20 (2020) 697-706. doi:10.1016/S1473-3099(20)30200-0.
19. R. Li, S. Pei, B. Chen, Y. Song, T. Zhang, W. Yang, J. Shaman, Substantial undocumented infection facilitates the rapid dissemination of novel coronavirus (SARSCoV2), Science 368 (2020) 489-493. doi: 10.1126/science.abb3221
20. Mackuľak, T. a kol. 2020. Odpadové vody a koronavírus SARS-CoV-2. Vodní hospodářství. Roč. 70, č. 5, s. 7 – 9. ISSN 1211-0760.
21. https://www.covid19wbec.org/
22. https://www.covid19wbec.org/collaborators
23. Wu, F.Q. a kol.: SARS-CoV-2 titers in wastewater are higher than expected from clinically confirmed cases medRxiv preprint doi: https://doi.org/10.1101/2020.04.05.20051540
24. Wurtzer, S. a kol.: Evaluation of lockdown impact on SARS-Co 1 V-2 dynamics through viral genome quantification in Paris wastewaters. medRxiv preprint doi: https://doi.org/10.1101/2020.04.12.20062679
25. https://public.flourish.studio/visualisation/3567492/?utm_source=showcase&utm_campaign=visualisation/3567492)

STUDIE VÝVOJE PRODUKCE A KVALITY ODPADNÍCH VOD VE VYBRANÉM POVODÍ JIŽNÍ MĚSTO

Martin Srb, Jakub Hejnic, Andrea Holanová, Jindřich Bernard, Petr Sýkora

Pražské vodovody a kanalizace, a.s., Ke Kablu 971/1, Hostivař, 102 00 PRAHA 10

Abstrakt

V posledních letech můžeme sledovat postupné zvyšování koncentrace znečištění v odpadních vodách přitékajících do čistíren odpadních vod (dále jen ČOV). Dosahované koncentrace znečištění v některých případech dostoupaly až na úroveň limitů kanalizačních řádů pro producenty odpadních vod průmyslových. Byl vysloven předpoklad, že zvýšené koncentrace znečištění jsou způsobeny zejména změnami životního stylu a stravování obyvatelstva.

Pro ověření tohoto předpokladu byla na podzim roku 2019 provedena cílená monitorovací kampaň kvality a průtoku odpadních vod. Bylo vybráno kanalizační povodí bez průmyslu s převažující zástavbou panelových domů a s oddílnou kanalizací. V uzávěrném profilu povodí soustřeďujícím odpadní vody od 27 436 EO (rok 2019) byl měřen průtok (září-prosinec) a byly odebírány 24hodinové směsné vzorky a sady 12ti diskrétních 2hodinových směsných vzorků pro každý den vybraného týdne.

Výsledky byly vyhodnoceny a porovnány s výsledky měrné kampaně provedené na stejném místě v roce 2000.

Ve srovnání s rokem 2000 došlo ke snížení specifické produkce odpadních vod o 29 % na 93 l/EO.den a k poklesu minimálního hodinového průtoku v uzávěrném profilu o 76 % (tj. vymizení balastních vod). Celkově se poklesy projevily snížením průměrného 24hodinového průtoku o 38 % na 34,4 l/s.

Koncentrace odpadní vody narostla v parametrech ChSK-Cr a celkový dusík na dvojnásobek ve srovnání s rokem 2000.

Tab.1. Koncentrace ukazatelů a hodnoty specifické produkce znečištění dle směsných 24h vzorků pro rok 2019:

Parametr	Měřené koncentrace [mg/l]	Specifická produkce znečištění na EO [g/EO.den]	
		Dle měření	ČSN 75 6401
ChSK-Cr	977	106	120
N_{celk}	103	11,2	11
P_{celk}	10,2	1,1	2,5

Změna specifické produkce znečištění ve srovnání s rokem 2000 byla u většiny parametrů mezi -20 a +20 % dle typu vzorku a ukazatele, s tím, že v parametru ChSK-Cr dle dělených vzorků nedošlo k významné změně (rok 2000: 108 g/EO.den, rok 2019: 109 g/EO.den, ČSN 75 6401: 120 g/EO.den). Výsledky dělených vzorků dále ukázaly na významnou denní nerovnoměrnost. Pro povodí byla typická nízká produkce odpadních vod v brzkých ranních hodinách, minima byla dosažena mezi 2. a 4. hodinou (7,9 l/s, ChSK-Cr 424 mg/l, 101 mg/l Ncelk). Mezi 6. a 8. hodinou významně narostl průtok i koncentrace (33,5 l/s, ChSK-Cr 1300 mg/l, 196 mg/l Ncelk) a denní maxima byla dosažena mezi 8. a 10. hodinou. Průměrná týdenní koncentrace amoniakálního dusíku ve vzorcích typu A odebíraných od 6:00 do 8:00 byla 141 mg/l, což odpovídá dvojnásobku denní průměrné hodnoty. Významněji, než koncentrace kolísal hmotnostní tok znečištění uzávěrným profilem, kde se zkombinovaly vysoké denní nerovnoměrnosti průtoku i koncentrace odpadní vody. Pro hmotnostní tok ChSK-Cr uzávěrným profilem vychází koeficient minimální dvouhodinové nerovnoměrnosti pouze 0,09; koeficient maximální dvouhodinové nerovnoměrnosti potom 1,58. To znamená, že během denního maxima protékal uzávěrným profilem 17x vyšší hmotnostní tok znečištění než během denního minima.

Výsledky monitoringu ukázaly, že nárůst koncentrace odpadní vody je způsoben zejména poklesem spotřeby pitné vody a omezením infiltrace balastních vod. Výsledky ukazují na dosažení normových hodnot produkce znečištění na EO v monitorovaném povodí, tj. vysoké koncentrace odpadní vody nejsou způsobeny nelegálním vypouštěním koncentrovaných odpadních vod. Zaznamenané změny koncentrace odpadních vod jsou výzvou pro proces čištění odpadních vod. Pro splnění požadavků na kvalitu vyčištěné vody je nutné významně vyšší účinnosti čištění ve srovnání s koncentracemi odpadní vody dosahovanými v roce 2000.

Klíčová slova
Zvyšování koncentrace odpadní vody, snižování spotřeby pitné vody, monitoring kvality odpadních vod

Úvod
Dílčí povodí vybrané pro studii, se nalézá na jihovýchodě hlavního města Prahy v městské části Praha 11 Jižní Město. Přibližně tři čtvrtiny zájmového povodí tvoří rozsáhlá panelová zástavba 80tých let určená především pro bytové účely a občanskou vybavenost. Způsob zástavby panelových sídlišť předurčuje nižší podíl zeleně a větší kumulaci obyvatelstva. Zbylá plocha povodí je tvořena převážně bytovou zástavbou rodinných či řadových nejvýše třípodlažních domů s vyšším zastoupením zeleně, až 50 %. V místě vybraného povodí není zastoupen kromě provozoven drobných služeb žádný průmysl, jenž by ovlivňoval kvalitu a kvantitu odpadních vod. Na Obr. 1 jsou vyznačeny hranice povodí a vyšrafována nová zástavba, postavená po roce 2000.

Obr.1. Mapa sledovaného povodí

Údaje o počtu obyvatel a přibližném počtu pracovních míst v povodí byly převzaty ze Studie současné produkce a složení odpadních vod ve vybraném povodí Jižní Město 2000 (dodány zpracovatelem generelu odvodnění hl. m. Prahy) s upřesněním dle záznamů Zákaznického informačního systému Pražských vodovodů a kanalizací, a.s. (dále jen ZIS PVK). Dále byl proveden odhad přírůstku či úbytku počtu obyvatel na základě dat Českého statistického úřadu, Ministerstva životního prostředí a Českého úřadu zeměměřičského a katastrálního (RUIAN). Pro rok 2019 bylo stanoveno množství 27 436 EO ve sledovaném povodí.

Experimentální část
Měření pro stanovení průtokových poměrů v uzávěrném profilu zájmového povodí
Uzávěrný, resp. měrný profil zájmového povodí, byl zvolen ve vstupní šachtě splaškové stoky kruhového profilu DN 600 v blízkosti křižovatky ulic Borošova a Štichova (ID: 300387, dno: 276,52 m BPV). Měření hydraulických veličin v měrném období od 2. 9. – 5. 12. 2019 bylo prováděno přenosným průtokoměrem ADS Flow Monitor model 3600 osazeným ultrazvukovým hladinovým snímačem, tlakovým hloubkovým snímačem a rychlostním snímačem. Detekce srážkových událostí byla provedena elektronickým srážkoměrem SR03RD v ulici Evy Olmerové na vodojemu Kozinec. Pro zpracování průtokových charakteristik bylo použito pouze dat z bezdeštných dnů.

Odběr vzorků pro stanoveních chemických ukazatelů
Odběr vzorků byl prováděn v nejbližší vstupní šachtě proti toku od místa měření průtoku (odběr vzorků: ID: 300388, dno: 276,86 m BPV). Vzdálenost šachet byla 38,2 m. V každém dni v týdne byl proveden odběr 24hodinového směsného vzorku a 12ti diskrétních 2hodinových směsných vzorků. Odběr probíhal od 10:00 do 10:00 následujícího dne. Odběr byl prováděn současně 2 automatickými vzorkovači typu ISCO 6712 s 24 PE

vzorkovnicemi o objemu 0,5 l. Směsný i dělený vzorek byly odebírány shodně do 24 0,5l vzorkovnic po 120 ml v intervalu 15 minut. 24hodinový směsný vzorek byl získán slitím 24 vzorkovnic z prvního přístroje. 12 dělených 2hodinových vzorků bylo získáno slitím vždy 2 sousedních vzorkovnic.

Rozbory vzorků

Rozbory vzorků byly prováděny v laboratoři PVK na Ústřední čistírně odpadních vod Praha (dále jen ÚČOV Praha). Služby poskytované útvarem kontroly kvality vody (zkušební laboratoř č. 1247) jsou akreditovány Českým institutem pro akreditaci, o.p.s (ČIA) dle normy ČSN EN ISO/IEC 17025:2005.

Diskuse a výsledky

Z výše uvedených výsledků lze stanovit tyto základní vlivy pozorovaných změn kvality a kvantity odpadních vod na ČOV:

1. změny v specifické produkci znečištění na 1 EO
2. zvýšení koncentrace znečištění v přítoku na ČOV,
3. zvýšení variability hmotnostního toku znečištění v přítoku na ČOV,
4. zvýšení teploty odpadní vody.

ad 1 – změny v specifické produkci znečištění na 1 EO

Pro navrhování ČOV a vyhodnocování jejich zatížení jsou zásadní hodnoty produkce znečištění na 1 EO a den. Tyto hodnoty jsou stanoveny v ČSN 75 6401 a jejich používání má v ČR dlouhou tradici. V poslední době se však objevují v odborných diskusích názory, že tyto normované hodnoty jsou již zastaralé. Jedná se zejména o názory vycházející z informací o změně životního stylu, který by měl vést k menší produkci organického znečištění a vyšší produkci dusíku nebo tuků. Výsledky studie v této oblasti jsou shrnuty v tabulce níže. Zde je možno upozornit na tyto skutečnosti:

- Specifická produkce organických látek se v parametrech BSK5 a ChSK-Cr zvyšuje a to o 21 % a 13 %, respektive i zvýšené hodnoty 41 a 106 g/EO.den jsou však stále nižší, než hodnoty uváděné v ČSN 75 6401.
- Významný pokles specifické produkce je vidět také v parametrech spojených s obsahem RAS (RL, VL). Pokles přičítáme úbytku balastních vod z 17 l/s v r. 2000 na 5 l/s v roce 2019. Velký pokles průtoku balastních vod vede ke snížení hmotnostního toku RAS (RL, VL) bez ohledu na mineralizaci podzemních vod.
- V oblasti nutrientů je očekávatelné snížení specifické produkce Pcelk, neboť v srovnávacím období došlo k výraznému ústupu od používání fosfátových pracích prostředků v domácnostech. U celkového dusíku vidíme naopak nárůst 13 % z 9,9 na 11 g/EO.den. Díky tomuto nárůstu se specifická produkce v tomto parametru dostává na normované hodnoty.
- U parametru tuky je patrný také pokles specifické produkce, který může souviset s tím, že panelové sídliště slouží zejména k přespávání obyvatel.
- Opravdu významná změna je patrná v oblasti aniontových tenzidů, kde došlo ke zvýšení specifické produkce o 78 %. Zde je změna patrně způsobena zejména zásadním rozšířením myček nádobí, kde je tento typ tenzidů obsažen v mycích tabletách. Mezi roky 2004 a 2015 došlo k nárůstu podílu domácností v Praze vybavených myčkou z 23,2 na 37,8 %. Dále se pak na nárůstu podílí např. WC bloky, zvýšení koncentrace účinných látek v detergentech, vyšší rozšíření sprchových gelů apod. na úkor běžného mýdla apod.

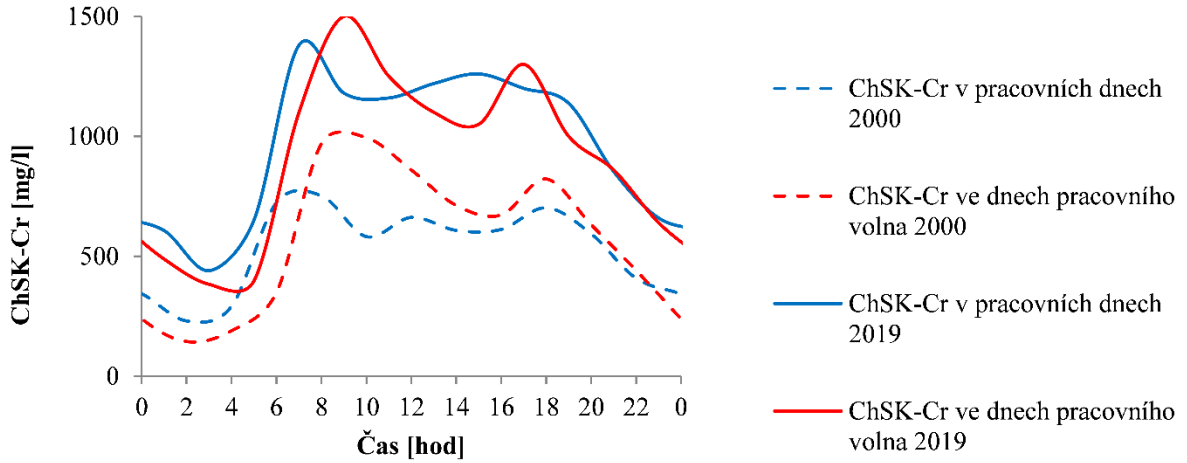
ad 2 – zvýšení koncentrace znečištění odpadních vod přitékajících na ČOV

Ve sledovaném povodí došlo mezi roky 2000 a 2019 k zásadnímu poklesu průtoků odpadních vod. Celkový pokles průtoku odpadních vod zde činil 38 % (-21,4 l/s). Přibližně polovina poklesu způsobena suchem, jmenovitě de facto vymizením balastních vod, které byly redukovány o 71 %. Zbytek je pak způsobem omezením produkce odpadních vod obyvatelstvem a to z 131 na 93 l/EO.den (-29 %). Vyhodnocení průtoků se autorský kolektiv tohoto článku věnuje v práci [2].

Zde se naopak více zaměříme na vliv poklesu průtoků na koncentraci jednotlivých složek znečištění. Pokud je zřejmé, že došlo k poklesu Q_{24} o 38 % a zároveň nárůstu počtu EO o 7,1 %, můžeme pomocí směšovací rovnice formulovat hypotézu, že koncentrace znečištění by měli ve jednotlivých ukazatelích vzrůst o 73 %.

Tab.2. Srovnání ukazatelů koncentrace, hmotnostního toku znečištění a specifické produkce znečištění pro roky 2000 a 2019.

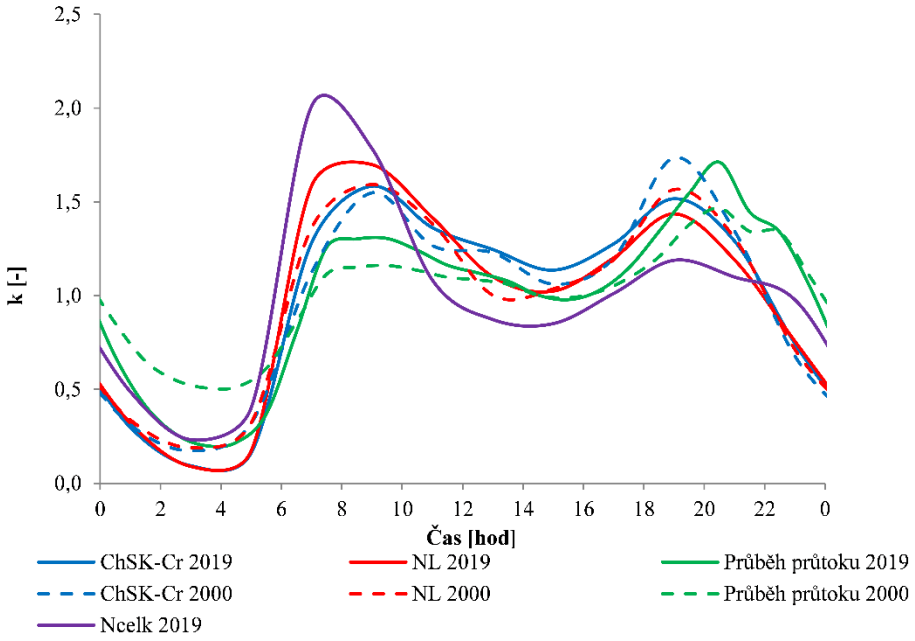
Ukazatel znečištění	Koncentrace *c* [mg/l]			Hmotnost znečištění *M* [kg/d]			Specifická produkce znečištění m na 1 EO za den [g/d]			Specifická produkce znečištění dle ČSN 75 6401 [g/EO.den]
	2000	2019	Změna:	2000	2019	Změna:	2000	2019	Změna:	
BSK5	177	376	112%	853	1117	31%	34	41	21%	60
ChSK-Cr	495	977	97%	2386	2904	22%	94	106	13%	120
RAS	335	373	11%	1615	1110	-31%	64	40	-36%	
NL	225	403	79%	1085	1198	10%	43	44	2%	55
Pcelk	7,8	10,2	31%	38	30	-19%	1,5	1,1	-25%	2,5
$N\text{-}NH_4^+$	32	71	121%	156	212	36%	6,1	7,7	26%	
Ncelk	52	103	98%	251	306	22%	9,9	11,2	13%	11
NEL	1,4	2,0	42%	6,6	5,8	-12%	0,26	0,21	-19%	
tuky	36	50	40%	173	150	-14%	6,8	5,5	-20%	
tenzidy anion.	4,8	14,9	213%	23	44	93%	0,90	1,61	78%	
tenzidy neion.	1,7	2,8	66%	8,1	8,2	2%	0,32	0,30	-5%	



Obr.2. Srovnání průběhu koncentrace znečištění v uzávěrném profilu povodí mezi roky 2000 a 2019 v pracovních dnech a ve dnech pracovního volna. Graf byl vytvořen na základě dat z dvouhodinových vzorků.

ad 3 - zvýšení variability hmotnostního toku znečištění na ČOV přitékajících odpadních vod

Zvýšení variability hmotnostního toku znečištění je závislé především na zvýšené variabilitě průtoku odpadní vody. Vlivy na průtok odpadních vod jsou zde protichůdné. Na jednu stranu dochází ke snižování průtoků od obyvatelstva i průtoků balastních vod, na druhou stranu narůstá extrémnost srážkových událostí a zároveň se zvyšuje společenský tlak na čištění maximálního množství odpadních vod při srážkách. Stoupá i variabilita samotné produkce odpadních vod od obyvatelstva v důsledku změny životního stylu, kdy dochází k prudším pohybům obyvatel než v minulosti (studenti, více možností cestovat, v poslední době se projevují také opatření k omezení šíření onemocnění COVID-19). Denní variabilita produkce OV se plně projevuje právě díky vymizení balastních vod, které změny průtoku částečně vyrovnávaly.



Obr.2. Srovnání průběhu denní nerovnoměrnosti průtoku a hmotnostního toku znečištění uzávěrným profilem mezi roky 2000 a 2019

Sledované parametry ukazují na vysokou nerovnoměrnost hmotnostního toku znečištění měrným profilem. Pro parametry ChSK-Cr a NL bylo charakteristické ranní maximum mezi 7 a 10 hodinou, v dalších hodinách dochází k poklesu. K druhému postupnému nárůstu docházelo od 16. hodiny k dosažení večerního maxima mezi 19. a 20. hodinou. Poté dochází k pozvolnému poklesu až k minimu ve 4 hodiny ranní. Hodnoty k_{min} pro ChSK-Cr a NL v roce 2019 se pohybovaly na úrovni 9 % denního průměru, v roce 2000 byly hodnoty 2x vyšší ($k_{min,\ ChSK\text{-}Cr}$ = 17 %, $k_{min,\ NL}$ = 19 %). To ukazuje na prohloubení nerovnoměrnosti. Pro Ncelk jako nově měřený parametr (pouze v roce 2019) vychází k_{min} 0,23.

Kromě hmotnostního toku celkového znečištění je zajímavé sledovat i jeho distribuci mezi rozpuštěnou a nerozpuštěnou formou. Pro Ncelk platí, že byl průměrně ze 70 % tvořen amoniakálním dusíkem, tedy rozpuštěnou formou s vysokou mobilitou. ChSK-Cr je naopak tvořena z rozpuštěné formy pouze z 25 % (data z legislativních odběrů odpadních vod na přítoku na ÚČOV Praha, za rok 2019). Z těchto dat lze usuzovat, že rozpuštěné znečištění bylo v noci transportováno až 2x intenzivněji, než by odpovídalo celodennímu poměru mezi rozpuštěným a nerozpuštěným znečištěním. Z toho lze usuzovat na omezení transportní funkce stokové sítě na nerozpuštěné znečištění během nočních průtokových minim. Část v noci vyprodukovaného znečištění je tedy transportována až během ranního průtokového maxima.

Parametr Ncelk se chová nejen kvůli více "rozpuštěnému" charakteru odlišně. Sleduje trendy ChSK-Cr a NL v čase, ale má méně výrazné noční minimum. Poté dochází k rychlému nárůstu hmotnostního toku až k maximu mezi 7. a 8. hodinou ranní. Z porovnání Ncelk a ChSK-Cr s NL vychází, že Ncelk má nejvyšší k_{max} – více, než 2. Doba trvání maxima je u Ncelk ve srovnání s ostatními parametry nejkratší. Tento jev může negativní dopad na odstraňování dusíku pomocí předřazené denitrifikace, neboť špičkové zatížení Namon není doprovázeno adekvátní špičkou ChSK-Cr, která je časově zpožděná.

Z výrazné nerovnoměrnosti distribuce látkového toku znečištění je možné vyvodit velkou nerovnoměrnost zatížení ČOV, a to i v bezdeštných dnech. Na nerovnoměrné zatížení je třeba dimenzovat zejména aerační systém aktivačních nádrží, neboť při současných požadavcích na odstraňování dusíku je nutno zajistit po celý den optimální koncentraci kyslíku, která zajišťuje požadovaný stupeň nitrifikace, ale zároveň nezpůsobuje omezení denitrifikačního procesu nadbytkem kyslíku ať už při simultánní nitrifikaci a denitrifikaci, periodické aeraci nebo vnosem kyslíku pomocí vnitřního recyklu. Je zřejmé, že při koeficientu nerovnoměrnosti u dusíku více než 2, kdy navíc pro nitrifikaci 1 g Namon je potřeba 4,33 g O_2, znamená nerovnoměrnost zásadní nárok na automatizaci aerace. Na ČOV s odstraňováním dusíku je tak obtížné nastavit např. periodickou aeraci pomocí časové tabulky, ale vhodnější je využít některý ze systémů, který reaguje na měřené koncentrace jednotlivých forem dusíku.

K dalšímu navýšení extremit v hmotnostních látkových tocích pak dochází v průběhu srážkových událostí. V první fázi dešťové události dochází k rychlému "vytlačení" koncentrované bezdeštné odpadní vody směrem na ČOV vlivem zvýšené rychlosti transportu odpadních vod při vyšších průtocích. V úsecích jednotné kanalizace navržené

v minimálních sklonech se počítá dle ČSN 75 6101 s využitím deště s dobou opakování 5x za rok pro udržení beznánosového režimu ve stoce. Při deštích jsou tyto nánosy transportovány na ČOV. Vlivem výše popsaného deponování nerozpuštěného znečištění ve stokové síti při minimálních průtocích dochází při srážkové události ke špičkovému navýšení hmotnostního toku znečištění až na 6násobek bezdeštného stavu. To má následně vliv na provoz ČOV zejména v oblasti mechanického předčištění, kde je nárazově nutno odstranit velké množství shrabků, písku a také primárního kalu, je-li ČOV vybavena primární sedimentací. U primárního kalu je také třeba očekávat nárazovou změnu kvality, kdy dochází k nárůstu anorganického podílu s následným vlivem na reologické vlastnosti.

ad 4 - zvýšení teploty odpadní vody

Měření teploty vody při studii realizované na dílčím povodí by nebylo účelné, neboť teplota je zásadním parametrem v samotném procesu čištění a je nutno ji monitorovat přímo na ČOV. Na ÚČOV Praha pozorujeme u teploty zlom v roce 2013, kdy ani v zimě již teplota neklesá pod 14 ˚C a naopak letní maxima postupně narůstají tak, že od r. 2015 je již pravidelně překračována teplota 20 ˚C. Nejvyšších maxim a zároveň nejdelší období s vysokými teplotami pak bylo dosaženo v posledních letech 2018 a 2019. Vliv teploty na rozpustnost kyslíku a rychlost biologických dějů je podrobněji popsán v literatuře [3]. Vliv teploty na aeraci má dnes již zcela konkrétní dopady na navrhování ČOV. ČSN 75 6401 předpokládá návrh aeračního zařízení na standardní podmínky, tedy teplotu vody 20 °C. Např. ÚČOV Praha tuto teploty ale pravidelně překračujeme již 5 let s tím, v letech 2018 a 2019 bylo reálně dosaženo teplot 22,6 °C a 22,9 °C respektive. Trend zvyšování teplot navíc nadále pokračuje a je otázkou, zda by se aerační zařízení neměla navrhovat na teploty vyšší např. 23-25 °C. Kromě návrhu pozorujeme vliv teploty také v provozu ČOV, kde je fosfor alespoň částečně odstraňován pomocí procesu zvýšeného biologického odstraňování fosforu. V letních měsících jsme opakovaně na těchto ČOV pozorovali sklon k jednorázovému uvolnění biologicky vázaného fosforu, které může být poměrně masivní a může vést až k překročení limitu “m” [4].

Závěr

To, že v posledních letech zažíváme neobvykle teplou a zároveň suchou periodu, je zřejmé z dlouhodobých měření. Můžeme samozřejmě diskutovat o tom, zda je tato změna dokladem klimatické změny, zda je způsobena lidskou činností nebo zda se jedná o náhodný krátkodobý výkyv. Stejně tak můžeme diskutovat o příčinách změn lidského chování v oblasti hospodaření s vodou. Dopady těchto změn na kvalitu odpadních vod a následně na návrh a provoz ČOV jsou ale neoddiskutovatelné a byly podrobně popsány výše. Hlavními dopady jsou změny v specifické produkci znečištění na 1 EO, zvýšení koncentrace znečištění v přítoku na ČOV, zvýšení variability hmotnostního toku znečištění v přítoku na ČOV a zvýšení teploty odpadní vody.

Ještě obtížnější než srovnání stávajícího stavu s minulostí, které jsme provedli díky popsané studii, je pak nahlédnout do budoucnosti. Změny počasí nebo dokonce klimatu jsou mimo odbornost autorů tohoto článku (a na jejich předpovědi se patrně neshodnou ani globální vědecké elity). Na spotřebě vody a produkci odpadních vod však vidíme, že u obyvatelstva se tato patrně již dostala na přijatelné minimum a v posledních letech došlo dokonce k mírnému nárůstu. **Autoři proto doufají, že u naší veřejnosti nebude převládat snaha o iracionální “šetření” se spotřebou vody, ale místo toho se budeme k tomuto zdroji chovat šetrně.**

Poděkování

Autoři článku děkují Pražské vodohospodářské společnosti a.s. za financování projektu monitoringu kvality odpadních vod Jižní město 2019.

Literatura

1. Český statistický úřad, „Hlavní město Praha,“ 14. 2. 2018. [Online]. Available: https://www.czso.cz/csu/xa/kraj. [Přístup získán 10. 9. 2018].
2. Sýkora, P.: Vývoj produkce a složení splaškových odpadních vod za 20 let – případová studie Praha, Jižní město, sborník konference Městské vody 2020, Velké Bílovice 2020.
3. Hejnic J., Srb M., Wanner J.: Vliv dlouhotrvajícího sucha na produkci a kvalitu odpadních vod a provoz ČOV, SOVAK 2/2020, pp. 21-25
4. Prokel Stěhulová B., Hrubý T., Srb M., Pecl R., Čech P., Sýkora P: Vliv nestability procesu biologického odstraňování fosforu z odpadní vody na kvalitu vody vypouštěné z ČOV, sborník 12. bienální konference VODA 2017, pp. 49-56, CzWA, Poděbrady 2017.

MODEL VODNÉHO HOSPODÁRSTVA V SÚLADE S POTREBAMI UŽÍVATEĽOV BUDOV A TVORBOU ŠPONGIOVÉHO MESTA

Zuzana Vranayová, Martina Zeleňáková[1]

[1]Stavebná fakulta TUKE, Vysokoškolská 4, 04001 Košice

Abstrakt
Článok popisuje aktivity pracoviska pri kreovaní inteligentného a bezpečného vodného manažmentu v súlade s koncepciou tvorby špongiového mesta. Naše mestá je možné zmenou prístupu riešiť ako odolné voči bleskovým záplavám a extrémne vysokým teplotám, s pozitívnym vplyvom na vodný stres. Prepojenie zelených a modrých infraštruktúr skúmame v teoretickej i praktickej rovine na experimentálnych standoch, v budovách a ich bezprostrednom okolí. Model udržateľného vodného manažmentu bude vhodným nástrojom zvyšovania kvality života obyvateľov a environmentálneho povedomia spoločnosti.

Úvod
Výzvou nášho milénia je znižovanie spotreby vody a energie. Európska technologická platforma vo svojom Strategickom pláne výskumu pre európsky vodný sektor do roku 2030 zahŕňa aj problematiku šetrenia vodou v budovách a jej znovuvyužitie. V programe pod názvom Hodnota vody – smerom k budúcemu modelu pre európsku "vodo-inteligentnú" spoločnosť (WssTP 2016) boli stanovené nové paradigmy v ústrety udržateľnej cirkulárnej inteligentnej spoločnosti v zameraní na vodu. Zaviedli sa pojmy ako water-smart society, hybridná zelená infraštruktúra, multinásobná voda, špongiové a odolné mesto. Znamenajú snahu o interdisciplinárny prístup pri hľadaní inovatívnych možností efektívneho využívania vody a protipovodňových opatrení, základného činiteľa ovplyvňujúceho kvalitu života obyvateľov inteligentných miest.
Udržateľné hospodárenie s vodou a nakladanie s odpadovými vodami je stratégiou prístupu k zachovaniu vodných zdrojov. Mnoho krajín prispôsobuje vodné hospodárstvo smerom k postupom, implementujúc udržateľné systémy v súlade so znížením vodného stresu (WECF 2010). Ide napríklad o aplikáciu decentralizovaného, tzv. ostrovného systému (Sapkota et al., 2014, Hwang et al., 2014, Piratla & Goverdhanam, 2015, Buttler, 2018), kedy sa budova stáva sebestačnou.
Náš kolektív sa dlhodobo venuje otázkam udržateľnosti s cieľom zlepšenia kvality života užívateľov budov. Udržateľnosť je dôležitý mostík medzi architektúrou a životným prostredím. Jedným z prístupov je ekologizácia budov. Aplikácia zelenej steny či strechy nie je nová. Zazelananie má rôzne benefity, čo je dôležité v letných obdobiach. Chladiaci efekt zelene má vplyv aj na vnútornú klímu budovy (Sheweka a Nourhan, 2012, Othman a Sahidin, 2015). Dôležité je kvantifikovať dosah týchto opatrení na pobyt ľudí.
V rámci KSK bol v r. 2018 prijatý **Program obnovy**, s cieľom vytvoriť podmienky pre užitočné ekonomicky efektívne fungovanie komplexného integrovaného systému opatrení pre zabezpečenie prevencie pred povodňami, suchom, rastom extrémnych horúčav, znižovanie ich rizík a rizík náhlych živelných pohrôm. Podľa neho najlepšia medzinárodná prax protipovodňovej prevencie spočíva v prístupe s nasledovnými krokmi:
a) zachytenie dažďovej vody v mieste, kde spadne;
b) retencia / akumulácia dažďovej vody v budove/ krajine;
c) odkanalizovanie len tej časti dažďovej vody, ktorú územie/ krajina neabsorbuje.
Filozofiou je zmena prístupu k vode a ku krajine, pochopenie ich vzájomnej interakcie a komplexnej prepojenosti. Program je nástrojom k spoznaniu multiplikačnej funkcionality vody v krajine a k uvedomeniu si jej efektívneho a strategicky využiteľného potenciálu. **V urbánnom prostredí** voda musí byť dostupným a efektívnym zdrojom pre:
a) *hospodárske projekty ozdravovania klímy* v mestských zónach, v urbanizovaných a vysušených prostrediach vhodným využitím nových inovatívnych technológií (*vertikálne záhrady, vodozádržné strešné klimatické systémy, dažďové záhrady, retenčné nádrže na recykláciu dažďovej vody, biomokrade na čistenie odpadových vôd)* a ďalšie nové progresívne technológie a technické riešenia vodozádržných systémov;
b) potrebné municipálne servisné činností (*protipožiarne nádrže, zásobníky úžitkovej vody pre údržbu a čistenie komunikácií*) aj ako súčasť recyklácie vôd;
c) uplatnenie ostatných inovatívnych prístupov k integrovanému manažmentu vôd (využitie sofistikovaného a vysoko účinného *biotechnologického čistenia odpadových vôd a inteligentného riadenia systémov).*

Naša univerzita bola prijatá za člena partnerstva CLIMATE KIC a Stavebná fakulta sa stala lídrom. Ide o partnerstvo univerzít, výskumných inštitúcií, samospráv a podnikateľov, ktoré podporuje European Innovation and Technology Institute (EIT). CLIMATE KIC sa sústreďuje na podporu a rozvoj inovácií ako nástroja riešenia klimatických zmien. Najnovšia iniciatíva, ku ktorej sa hlásime, má názov: Urban Transitions Creating the climate-resilient, zero-carbon towns and cities of the future.
Tento prístup určil hlavné zameranie nami podaného a riešeného projektu APVV Achieve: šetrenie pitnej vody, zadržiavanie dažďovej vody v krajine, spomaľovanie jej odtoku a umožnenie vsakovania - revitalizácia krajiny.

1. Ciele projektu Achieve
Pre nasledujúce 4 roky sme si definovali ciele v troch oblastiach:
a)Technicko-ekonomická udržateľnosť
• kvantifikácia efektov hybridných infraštruktúr a vodného manažmentu v budovách a ich okolí,
• návrh postupu dosiahnutia efektívnosti vynaložených prostriedkov pri nasadzovaní udržateľných zdrojov vody a hybridných infraštruktúr s dosiahnutím investičnej návratnosti,
• teoretická štúdia komplexného vodného manažmentu na experimentálnej budove a urbánnom celku,
• model vodného hospodárstva, výkonom v súlade s potrebami a vlastnosťami užívateľov budov a tvorby špongiového odolného mesta.
b) Environmentálna udržateľnosť
• rozšírenie poznatkov a inovatívnych možností pri identifikácii oblastí a ukazovateľov hodnotenia budov v súlade s udržateľnou výstavbou a protipovodňovou ochranou,
• návrh metodiky environmentálno-ekonomického hodnotenia budov s dôrazom na vodný manažment,
• experimentálne posúdenie vplyvu určujúcich činiteľov na kvalitu prostredia budov so zameraním na systémy zásobovania budov vodou,
• určenie potenciálu hybridných zelených a modrých infraštruktúr v budove a okolí pre využitie ako zdroja vody a protipovodňové aplikácie.
c) Psycho-sociálna udržateľnosť
• edukácia v oblasti problematiky kvality života obyvateľov v zelených budovách špongiového mesta,
• kvantifikácia miery prežívania subjektívnej pohody u užívateľov s aktívnymi prvkami vodného manažmentu,
• vplyv zmeny budov na zelené v závislosti od gender so zameraním na psychický kapitál – identitu a integritu jedinca, subjektívnu pohodu, kreativitu a celkový výkon, individuálny a sociálny hodnotový systém.

Ako **podciele** sme definovali:
- **Integrácia** hybridných infraštruktúr do urbanistického plánu v zmysle udržateľnej výstavby.
- **Vytvorenie** komplexného vodného manažmentu budovy a analýza tvorby špongiového mesta.
- Použitie **simulačných nástrojov** zohľadňujúcich interakciu vody a stavebných konštrukcií zameraných na analýzu tepelnovlhkostného správania budov pri uvažovaní relevantných klimatických parametrov.
- **Posúdenie** inovatívnych technických riešení - vsakovanie a retencia vody.
- **Vývoj** progresívnych prvkov pre aplikáciu v budove a jej okolí a návrh inteligentných systémov.
- Príprava **publikácie s** príkladmi dobrej praxe.

2. Metodika projektu
V projekte budeme využívať overené výskumné metódy a analytické postupy založené na systemicko-konštruktivistickom prístupe a zásadách. Využijeme kritické skúmanie, ktoré prekonáva hranice špeciálnych vied a využíva multidisciplinaritu vo vedeckom bádaní.
V jednotlivých etapách budú využívané rôzne kvalitatívne i kvantitatívne metódy: východiskom bude štúdium a kritická analýza publikácií a realizovaných výskumov k téme, priebežne dopĺňaná počas realizácie výskumu. Významné miesto má analýza dokumentov. Metodika riešenia projektu využíva kombináciu vedeckého pozorovania, merania a experimentu.
Z konkrétne použitých metód:
- Analýza parametrov pre vodný manažment - pasívne a aktívne spôsoby nakladania s odpadovými vodami.
- Analýza tepelnej pohody vybranej miestnosti bez zelenej/ modrej steny a s ňou.
- Analýza systémov a návrh aktívnych prvkov – vegetácia, vrstvy s integrovanými retenčnými materiálmi.
- Štúdia vybranej budovy s a bez aktívnych prvkov hybridnej infraštruktúry.
- Optimalizácia existujúcich hybridných infraštruktúr (meranie a simulácia).
- Analýza problému prehrievania mestských oblastí v interakcii s hybridnou infraštruktúrou.
- Analýza a overenie možností inteligentného riadenia.
- Overenie vplyvu vyvinutých systémov na mikroklímu meraním a simuláciou.
- Meranie in situ - vplyv reálnych klimatických veličín na celkovú účinnosť systémov.

- Overenie súčasnej legislatívy - reálnosť tvorby špongiového mesta v podmienkach SK.
- Vytvorenie simulačného algoritmu pre možnosť vytvorenia príjemného a bezpečného miesta pre život a prácu.
- Vytvorenie nadstavby simulačného algoritmu pre predikciu chovania sa hybridných infraštruktúr mestských oblastí v čase a meteorologickými vplyvmi (tzv. nestacionárny model).
- Výber vhodných metód pre posúdenie vplyvu a dosahu navrhovaných riešení na užívateľa.

Lokalita

Mesto Košice bolo vybrané ako oblasť výskumu s cieľom, aby sa demonštrovala možnosť zmiernenia nízkej vlhkosti vzduchu, a tým aj vyhrievania tepelného ostrova v centre mesta za pomoci aplikácie zelených striech. Tie v mestských oblastiach sú významné vďaka svojej kapacite akumulácie vody. Táto kapacita, kvalita zadržania, umožňuje minimalizovať vplyv extrémnych zrážok v krátkom období. Zadržanie vody vo vrstvách zelenej strechy znamená zníženie vrcholu povodne v mestskom kanalizačnom systéme.

Naša experimentálna strecha je umiestnená na budove firmy IZOLA Košice, s.r.o. v mestskej časti Sídlisko nad Jazerom. Táto mestská časť patrí medzi mladé mestské časti. Tvorí ju obytná zóna a priemyselná časť. Pôvodne územie bolo plánované ako priemyselná oblasť s objektmi potravinárskeho charakteru. V roku 1969 sa začalo s výstavbou obytnej zóny – typickej „panelákovej“ zástavby. Celkove bolo postavené 9131 bytových jednotiek v pomerne náročných geologických pomeroch. Celá oblasť obytnej zóny je situovaná na štrkovom podloží.

3. Očakávané výstupy a benefity

Naše štúdie budú nástrojom k spoznaniu multiplikačnej funkcionality odpadovej vody v meste, k uvedomeniu si jej využiteľného potenciálu vo forme estetických, funkčných a inovatívnych architektonických prvkov (*vertikálne záhrady, vodozádržné strešné klimatické systémy, dažďové záhrady, retenčné nádrže na recykláciu dažďovej vody)*.

Zároveň p**redstavíme nový pohľad na mestskú zástavbu prostredníctvom analýzy tzv. špongiového mesta.** Analýzou tvorby špongiového mesta sa na Slovensku nikto nezaoberal. Overíme reálny multiefekt hybridných infraštruktúr rôznymi metódami (in-situ, dotazníky, environmentálne posúdenie).

Pripravíme **algoritmus pre riadenie vodného manažmentu pri urbanistickom plánovaní.** Súčasné softvéry sa zameriavajú iba na vytvorenie máp teplôt a vlhkostí a neberú do úvahy povahu povrchov, správanie sa a kvalitu infiltrovanej vody. Vytvoríme matematický model, vhodný pre riadenie manažmentu vody pri započítaní meteorologických a fyzikálnych faktorov. Neustále zvyšovanie teploty a znižovanie vlhkosti v mestách je problémom, ktoré prináša globálne otepľovanie a hustnúca zástavba. Zameranie sa na problém „tepelných ostrovov“ a využitia vodného cyklu v mestskej zástavbe progresívnymi metódami bude pre vedcov a politikov pracujúcich v oblasti územného plánovania a udržateľnej výstavby originálnym prínosom, keďže v tejto oblasti neexistuje veľa kvalitných publikácií.

Originálnosť projektu spočíva v **synergii medzi architektúrou, zdravotnou technikou, tepelnou technikou a vodárenstvom** prostredníctvom využitia numerických metód, v hľadaní vzájomných súvislostí, v zdokonalení existujúcich metód v kombinácii jednotlivých aspektov pre simuláciu komplexných javov a ich inteligentným riadením. Nová metóda spája dosiaľ izolovane riešené problémy do jedného celku. Originálnosť je i v spôsobe overenia, ktoré bude prebiehať na základe porovnania simulovaných a meraných výsledkov, ale i vnemovo.

4. Diskusia, súčasný stav

Riešiteľskou organizáciou projektu je Technická univerzita v Košiciach, predovšetkým jej Stavebná fakulta. Spoluriešitelia sú aj z ďalších pracovísk TUKE (Fakulta elektrotechniky a informatiky, Katedry spoločenských vied), ako aj univerzít v regióne (UPJŠ Lekárska fakulta, PU Katedra sociálnej práce, Inštitút edukológie a sociálnej práce FF). Dôvodom spolupráce je interdisciplinárna povaha podávaného výskumného projektu.

Experimentálna strecha

Strecha prešla rozsiahlou rekonštrukciou (Obr. 1-5). Je rozdelená na 3 identické polia rozmeru 4x4m jedinečné svojimi skladbami. Okrajové časti strechy sú zelené (rôzne výšky substrátu), stredová časť je štandardná štrková.

Obr. 1: Strecha 05.08.2019

Obr. 2: Strecha 11.06.2020

Obr. 3: Strecha 11.06.2020

Obr. 4: Strecha 22.07.2020

Obr. 5: Strecha 27.08.2020

Použitá vegetácia

Zoznam použitej vegetácie, názov rastliny, vysadený počet a obrázok je uvedený v Tabuľke. 1.

Tab. 1 Zoznam vegetácie na experimentálnej zelenej streche

Sedum album ‘Coral Carpet’ 24ks	Sedum spurium ‘Roseum’ 25ks
Sedum sexangulare 25ks	Sedum spurium var. Album 24ks
Sedum album ‘Murale’ 25ks	Sedum kamtschaticum ‘Variegatum’ var. Floriferum 23ks
Sedum rupestre ‘Angelina’ 24ks	Hieracium maculatum ‘Leopard’ 24ks
Sedum cauticola ‘Lidakense’ 25ks	Dianthus deltoides ‘Zing Rose’ 25ks
Sedum hybridum ‘Czar’s Gold’ 24ks	Linum perenne Blue Sapphire 19ks
Sedum kamtschaticum 25ks	

5. Záver

Voda, energia a odpady tvoria podstatnú časť udržateľného posudzovania budov s dopadom na kvalitu života ich obyvateľov pri uplatnení opatrení vodného a rizikového manažmentu. Veríme, že hlavnú hypotézu, že „kvalita života obyvateľov je priamo úmerná kvalite prostredia budov, kde žijú"; našim výskumom jednoznačne potvrdí. Poznanie v problematike chceme prehĺbiť v návrhu environmentálneho hodnotenia budov pre podmienky SR v oblasti vodného manažmentu. Prezentovaný systém hodnotenia je základom metodiky teoreticky zdôvodneného prístupu k udržateľnému návrhu a hodnoteniu budov ako živých systémov. Interdisciplinárny prístup vytvára lepšie podmienky pre rozšírenie poznania vplyvu premeny budov na živé systémy s prepojením infraštruktúr s dopadom na kvalitu života obyvateľov a premenu ich myslenia smerom ku kultúre šetrenia vodou.
Záujem ľudí o problematiku zelených striech a stien a ich vlastností zadržiavať vodu je v súčasnosti veľmi výrazný. Stále ešte verejnosti chýbajú širšie objektívne výsledky meraní technických parametrov vybraných konštrukcií zelenej strechy, resp. steny, vyhodnotenie kvality sivej vody a vytvorenie uzavretého cyklu vody v budovách s použitím alternatívnych zdrojov vôd.

Poďakovanie

Článok vznikol pri riešení projektu **APVV-18-0360** Aktívna hybridná infraštruktúra pre špongiové mesto a **VEGA 1/0217/19** Výskum hybridnej modrej a zelenej infraštruktúry ako aktívnych prvkov 'špongiového' veľkomesta

Literatúra

1. Prihláška projektu APVV-18-0360 Aktívna hybridná infraštruktúra pre špongiové mesto, 2019
2. Global Goal for Water: Synthesis of key findings and recommendations from UN-Water. Executive summary: A Post 2015. [online]. [cit. 2014-10-15]. Available: http://www.unwater.org/fileadmin/user_upload/unwater_new/docs/Topics/UNWater_technical_advice_post_2015_global_goal_ES_final_highres.pdf
3. Hart, S. (2011) EcoArchitecture the work of Ken Yeang. Italy: Wiley. ISBN 978 0 470 72140 7
4. Poórová, z., Káposztásová, D., Vranayová, Z. (2015) Natural and artificial green design environment ant its effect on people living and working in it. Bothalia. Vol. 45, no. 2 (2015), p. 23-32. ISSN 0006-8241
5. Poórová, Z., Vranayová, Z. (2019) Green Roofs and Water Retention in Košice, Slovakia, 1. vyd. - Cham : Springer Nature - 2020. - 133 s. [print]. - ISBN 978-3-030-24038-7
6. Sapkota M, Arora M, Malano, H et al. (2015) An Overview of Hybrid Water Supply Systems in the Context of Urban Water Management: Challenges and Opportunities. In: Water 2015, vol. *7*, pp. 153-174.
7. Yeang, K., Spector, A. (2011) Green design. From theory to practice. London: Black dog publishing. ISBN 978 1 907317 125
8. Gartland, L. (2011) Heat Islands. Undrestanding and Mitigating Heat in Urban Areas. London, Earthscan
9. Bochníček, O., Faško, P., Švec, M. (2016) Rok 2015 - druhý najteplejší v histórii meteorologických meraní v Európe (2015: second warmest in history of meteorological measurements in Europe) http://www.shmu.sk/sk/?page=2049&id=681
10. Šťastný, P., Faško, P., Pecho, J., Labudová, L., Ivvaňáková, G., Kajaba, P., Turň, M, Bochníček, O. (2017) Rok 2016: mimoriadne teplý a veľmi bohatý na atmosférické zrážky (Year 2016: extremely warm year with very rich in precipitations)
11. Siman, C., Pecho, J. (2017) Extrémne úhrny zrážok v závere júla 2016 (Extreme rainfall at the end of July 2016) http://www.shmu.sk/sk/?page=2049&id=736
12. Konasova, S. (2016) The efficiency of green roofs to mitigate urban heat island effect in Rio de Janeiro Advances and Trends in Engineering Sciences and Technologies II Edited by Mohamad Al Ali and Peter Platko, Taylor & Francis Group, 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300, Boca Raton, FL 33487-2742 CRC Press 2016 SBN: 978-1-138-03224-8 http://www.crcnetbase.com/doi/abs/10.1201/9781315393827-80

DVOUSTUPŇOVÝ PROCES BIOMETHANIZACE SYNGASU V ANAEROBNÍ FERMENTACI

Dominik Andreides, Dana Pokorná, Jana Zábranská

Vysoká škola chemicko-technologická, Ústav technologie vody a prostředí, Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice

Abstrakt
Termochemické procesy, jako je zplyňování či pyrolýza, jsou považovány za udržitelnou technologii nakládání s odpady, respektive odpadní biomasou. Hlavním produktem zplyňování je syntézní plyn (syngas), který v majoritním zastoupení obsahuje H_2, CO a CO_2. Právě tyto složky syngasu je možné biologicky přeměnit pomocí směsné anaerobní kultury na biomethan, který poskytuje vůči syngasu i bioplynu flexibilnější využití. Zároveň ve srovnání s fyzikálně-chemickým procesem katalytické methanizace syngasu poskytuje biomethanizace zásadní výhody – absence drahých katalyzátorů, mírnější provozní podmínky a vyšší toleranci mikroorganismů vůči nečistotám obsažených v syngasu. Obsahem tohoto příspěvku je návrh a laboratorní ověření dvoustupňového anaerobního procesu pro anaerobní fermentaci čistírenského kalu spojenou s biomethanizací syngasu o různém složení. Systém se skládá z termofilního kontinuálně promíchávaného bioreaktoru (první stupeň) a z mezofilního biofilmového reaktoru (druhý stupeň). Výsledky prokázaly úspěšnou biologickou konverzi syngasu na konečné produkty CH_4 a CO_2 v prvním stupni procesu bez inhibičních vlivů na anaerobní fermentaci a zároveň byla pozorována o 10 % vyšší produkce CH_4 ve srovnání s referenčním bioreaktorem. Ve druhém stupni, do kterého byl přiváděn bioplyn z předchozího stupně a externě dodávaný H_2, byl produkován biomethan, který obsahoval více než 90 % CH_4.

Klíčová slova
Bioplyn, biomethan, syngas, biomethanizace

Úvod

Vzhledem k nařízení EU 86/278/CEE, které omezuje aplikaci anaerobně stabilizovaných čistírenských kalů na zemědělskou půdu, a omezení provozní podpory kogeneračních jednotek (KGJ), tzv. zelené bonusy na produkci energie z obnovitelných zdrojů, je nutné, aby provozovatelé čistíren odpadních vod (ČOV), popř. bioplynových stanic (BPS), hledali perspektivní a udržitelné řešení ohledně nakládání s kaly a využití bioplynu. Ačkoliv je možné využít spalovnu odpadu pro finální zpracování kalů, provozovatelé ČOV a BPS mohou narazit na limitaci vzdáleností transportu vysušeného kalu do spalovny nebo její nedostatečné kapacity. Vlivem současného právního a regulačního rámce se nabízí propojení termochemických procesů (pyrolýza a zplyňování) s anaerobní fermentací (AF), a vytvoření podmínek cirkulární ekonomiky v rámci jednoho provozu.
Termochemické procesy jsou slibnou a intenzivně vyvíjecí se technologií pro zpracování jak biologicky nerozložitelného odpadu, tak i odpadní biomasy, která má vysoký podíl ligninu a celulózy, a nelze je tedy využít v anaerobní fermentaci [1, 2]. Hlavním produktem zplyňování je syntézní plyn (syngas). Majoritní složky syngasu jsou CO, H_2, CO_2, CH_4 a popř. C_xH_y. Nicméně, poměrné zastoupení zmíněných složek je proměnlivé vzhledem k reakčním podmínkám termochemických procesů a použitém vstupním materiálu [3]. Ačkoliv lze syngas upravit a zušlechtit pomocí katalytické methanizace na kvalitu zemního plynu, tyto metody vyžadují extrémní reakční podmínky a přítomnost katalyzátorů, které jsou citlivé na znečišťující složky v syngasu [4].
Výše zmíněné nevýhody mohou být eliminovány biologickou konverzí (biomethanizací) syngasu na CH_4, za využití směsné anaerobní kultury a již vybudované infrastruktury anaerobní fermentorů. Tato metoda nevyžaduje extrémní reakční podmínky, drahé katalyzátory a zároveň poskytuje dostatečnou robustnost vůči narušení provozních podmínek.
Redukční ekvivalenty, obsažené v syngasu, (H_2 a CO) lze využít k přímé biologické konverzi na CH_4 pomocí reakce karboxydotrofních (rov. 1) a hydrogenotrofních methanogenů (rov. 2).

$$4\,CO + 2\,H_2O \rightarrow CH_4 + 3\,CO_2 \quad (1)$$

$$4\,H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2\,H_2O \quad (2)$$

Další možnou biochemickou reakcí je konverze CO pomocí série meziproduktů, jako je kyselina octová či H_2, které jsou dále metabolizovány ve směsné anaerobní kultuře (rov. 3 a rov. 4).

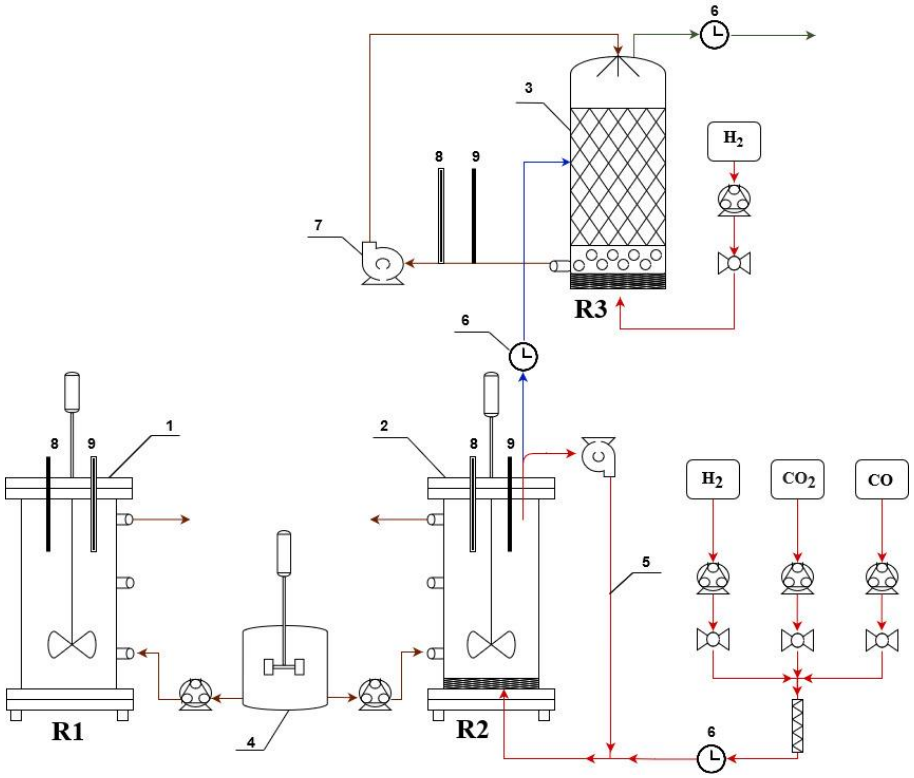
$$4\,CO + 2\,H_2O \rightarrow CH_3COOH + 2\,CO_2 \quad (3)$$
$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \quad (4)$$

Cílem této práce je vyhodnotit vliv syngasu o různém složení na kvalitu produkovaného bioplynu v laboratorním modelu termofilní anaerobní stabilizace čistírenského kalu (první stupeň) ve srovnání s procesem bez dávkování syngasu. Dalším dílčím cílem je zušlechtit produkovaný bioplyn na biomethan pomocí externí dávky H_2 (rov. 2) v mezofilním biofilmovém reaktoru (druhý stupeň). Volba biofilmového reaktoru spočívala v lepším přestupu plynu do kapaliny, možnosti adaptace anaerobní kultury a nižšímu riziku inhibice anaerobní procesu vlivem zvýšené koncentrace H_2.

Materiály a metody

Konfigurace experimentu

Reaktory anaerobní stabilizace (reakční i kontrolní) byly ve tvaru válce o celkovém pracovním objemu 12 l (užitný objem 10,5 l). Reaktory byly provozovány v termofilním režimu (55 °C) a byly kontinuálně promíchávány hřídelovým dvou-lopatkovým míchadlem (IKA – RW 20 Digital). Parametr pH byl kontrolován online pomocí pH elektrod (Polilyte Plus H Arc 225, Hamilton). Jako inokulum byl použit kal z termofilní anaerobní fermentace a jako substrát sloužil primární a sekundární kal z ČOV. Reaktory byly provozovány s dobou zdržení 18 dní a zatížení reaktorů bylo 5 g/(l·d)$^{-1}$ (ChSK; $V_{reaktor}$). Do reakčního reaktoru (R2) byl navíc dávkován syngas (0,55 l/(l·d)$^{-1}$). Syngas byl přiváděn na dno R2, kde bylo umístěno keramické distribuční zařízení. Celková distribuční plocha difuzoru byla 170 cm^2, s velikostí pórů 10–20 µm. Produkce bioplynu z R2 byla připojena ke druhému biomethanizačnímu stupni – biofilmovému reaktoru (R3). Cílem R3 bylo zušlechtit bioplyn z R2 na biomethan.
R3 měl celkový objem 4,5 l a byl provozován v mezofilním režimu (42 °C). Reaktor byl naplněn biofilmovými nosiči (AL-FK30L, AQUALOOP), které měly specifický povrch 320 m^2/m^3 a byly zkrápěny cirkulační kapalinou (inokulem) v protiproudém režimu. Tento reaktor sloužil k zušlechtění produkovaného bioplynu z prvního stupně, a to biologickou konverzí CO_2 pomocí H_2 na CH_4 (rov. 2). H_2 byl přiváděn dle stechiometrického poměru k CO_2 (4:1), obsaženého v produkovaném bioplynu z prvního stupně. Schéma celého dvoustupňového procesu je zobrazeno na Obr. 1.



Obr. 1. Schéma dvoustupňového procesu biomethanizace syngasu. (1) kontrolní reaktor (R1), (2) reakční reaktor (R2), (3) Biofilmový reaktor (R3), (4) směs primárního a sekundárního kalu, (5) recirkulace bioplynu, (6) plynoměr, (7) cirkulační kapalina ke zkrápění nosičů, (8) pH sondy, (9) teploměr.

Provoz reaktorů
Provoz reaktorů je rozdělen na tři fáze na základě složení dávkovaného syngasu do R2. V první fázi (0. – 32. den) byla testována směs syngasu o složení 60 % H_2, 20 % CO and 20 % CO_2. Takovýto syngas je produkován při katalytickém zplyňování pilin [5]. Ve druhé fázi (33. – 65. den) byl dávkován syngas dle studie [6] (45 % H_2, 35 % CO and 20 % CO_2). V poslední fázi experimentu (66. – 96. den) byla testována směs syngasu (30 % H_2, 50 % CO and 20 % CO_2), která odpovídá syngasu produkovaného zplyňováním dřevní biomasy [7].

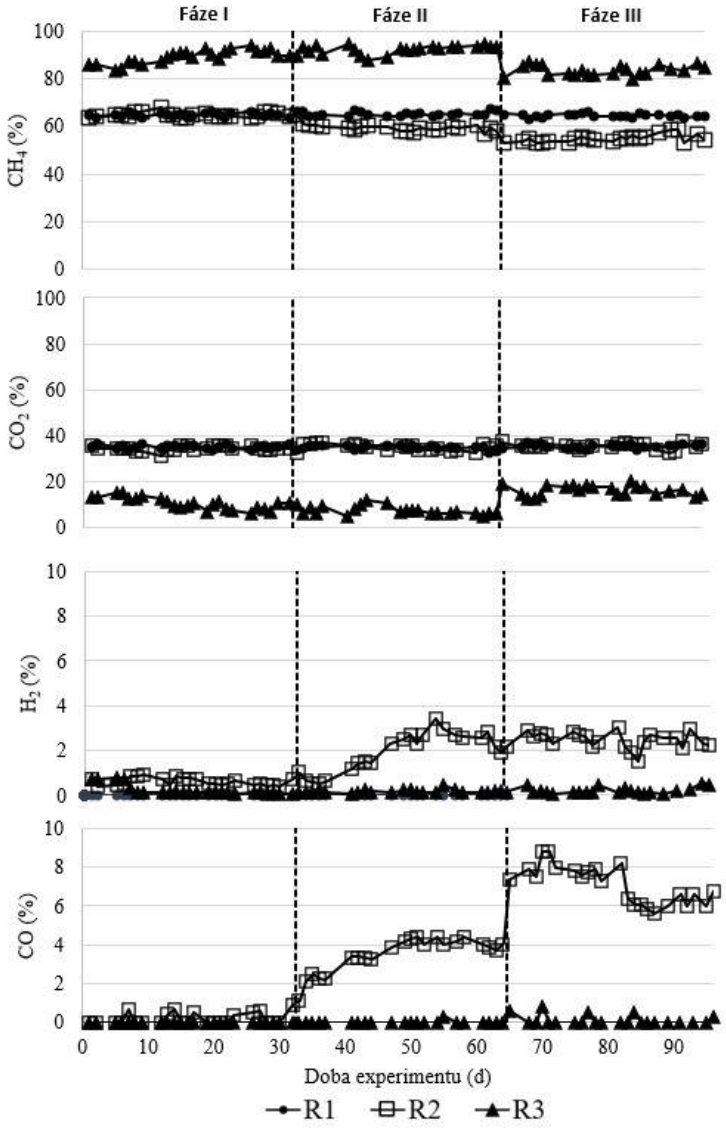
Analytické metody
Během experimentu byly v pravidelných intervalech prováděny následující analýzy potřebné pro charakterizaci suspenze kalu ve všech reaktorech: chemická spotřeba kyslíku (ChSK) dichromanovou semimikrometodou se spektrofotometrickou koncovkou, gravimetrické stanovení veškerých látek (VL), rozpuštěných (RL) a nerozpuštěných látek (NL), ztráta žíháním (ZŽ) [8]. Složení bioplynu bylo stanovováno pomocí plynového chromatografu (CE Instruments GC 8000 Top) s tepelně vodivostním detektorem. Jako nosný plyn sloužil argon.

Výsledky a diskuze
Vývoj složení bioplynu ve všech provozovaných reaktorech (R1, R2 a R3) je zobrazen na Obr.2.

Fáze I
V této fázi byl do prvního stupně dávkován syngas o složení 60 % H_2, 20 % CO and 20 % CO_2. Během experimentu bylo sledováno obdobné složení bioplynu v obou reaktorech (R1 a R2), tj. 64,8 % CH_4. Nicméně, v R2 se zvýšila produkce CH_4 o 10 % vůči reaktoru kontrolnímu. Účinnost konverze H_2 a CO byla během této fáze 97 %. V neposlední řadě došlo v R2 k mírnému snížení pH (z hodnoty 7,82 na 7,77) vlivem dávkovaného CO_2, který ovlivnil tlumivou kapacitu systému. R3 vykázal aktivitu hydrogenotrofních methanogenů rapidně a již během prvních 5 dní experimentu se zvýšila koncentrace CH_4 v bioplynu z 64,8 % na 89,2 %. Tato koncentrace CH_4 zůstala obdobná během celé fáze.

Fáze II
Ve druhé fázi bylo složení syngasu změněno na 45 % H_2, 35 % CO a 20 % CO_2. Výsledkem snížené koncentrace H_2 v syngasu došlo ke snížení koncentrace CH_4 v produkovaném bioplynu R2 na 59,2 %. Ve srovnání s R1, je to úbytek téměř o 6 %, ale za současné zvýšení produkce CH_4 o 7,5 %. Vysvětlení nižšího obsahu CH_4 nabízí výše zmíněné rovnice, tj. CO byl přeměněn na směs CH_4 a CO_2 a v systému nebyl dostatek redukčních ekvivalentů (H_2) k následné konverzi CO_2 na CH_4. Průměrná účinnost biologické konverze H_2 a CO byla 93,5 % a 85,1 %. Koncentrace CH_4 v produkovaném biomethanu ve druhé biomethanizační fázi (R3) byla 91,8 %. Zbytkový H_2 a CO z předchozí fáze byly zcela využity.

Fáze III
V této fázi byla dávkována směs syngasu o složení 30 % H_2, 50 % CO and 20 % CO_2. Vlivem nízkého obsahu H_2 v syngasu byla v R2 pozorována nejnižší koncentrace CH_4 v produkovaném bioplynu, tj. 55,1 %. Ve srovnání s R1, je to úbytek téměř o 10 %. Nicméně, v R2 se vůči R1 zvýšila produkce CH_4 o 9 %. Ačkoliv byla snížena koncentrace H_2 v syngasu, jeho zbytková koncentrace v bioplynu zůstala obdobná jako v předchozí fázi (2,5 %). Tento fakt naznačuje, že konverze CO v termofilních podmínkách probíhala přes meziprodukt H_2, což je v souladu s uvedenou studií [9]. Zbytková koncentrace CO v bioplynu byla 7 %. Je nutné poznamenat, že ani v jedné z předchozích fází nebyl pozorován inhibiční vliv zvýšené koncentrace CO v systému jako je například akumulace NMK [10], což naznačuje, že neadaptovaná termofilní anaerobní kultura již běžně obsahuje kulturu karboxydotrofních methanogenů.
Složení produkovaného biomethanu ve druhém stupni bylo nejhorší ze všech fází. Koncentrace CH_4 v bioplynu byla 83,5 %, zbytek byl tvořen CO_2. Konverze zbytkového CO z prvního stupně probíhala dle rovnice 1, tj. na CH_4 a CO_2 a došlo tedy ke zhoršení kvality biomethanu vlivem nedostatku redukčních ekvivalentů (H_2) ke konverzi CO_2 na CH_4 (rov. 2).



Obr. 2. Vývoj složení bioplynu (CH_4, CO_2, H_2 and CO) v kontrolním (R1), reakčním (R2) a biofilmovém (R3) reaktoru.

Závěr

V rámci provedených experimentů byla prokázána možnost využití směsné anaerobní kultury k biologické konverzi složek syngasu (H_2 a CO) na CH_4 v rámci anaerobní stabilizace čistírenského kalu. Jedná se o významnou intenzifikaci, neboť produkce CH_4 se může zvýšit až o 10 % vůči kontrolnímu reaktoru a zároveň jsou složky syngasu přeměněny na univerzálně využitelný methan. Koncentrace H_2 v dávkovaném syngasu významně ovlivňuje procentuální zastoupení CH_4 v produkovaném bioplynu, neboť je využíván k biologické konverzi CO_2 na CH_4. Je zřejmé, že samotné produkce biomethanu přímo v anaerobní stabilizaci nelze dosáhnout, neboť syngas neobsahuje dostatek redukčních ekvivalentů ke konverzi CO_2 na CH_4. Nicméně k tomuto účelu lze využít separátní reaktor s biofilmovou kulturou a s externě dodávaným H_2. Výsledky takového biofilmového reaktoru prokázaly, že lze produkovat biomethan, který obsahuje více než 90 % CH_4 a zároveň je schopen přeměnit zbytkový CO z bioplynu z předchozí fáze.

Poděkování

Tento výstup vznikl v rámci projektu Specifického vysokoškolského výzkumu – projekt č. A2_FTOP_2020_002.

Literatura

1. Li, H. and K. Feng, *Life cycle assessment of the environmental impacts and energy efficiency of an integration of sludge anaerobic digestion and pyrolysis.* Journal of Cleaner Production, 2018. **195**: p. 476-485.
2. Pecchi, M. and M. Baratieri, *Coupling anaerobic digestion with gasification, pyrolysis or hydrothermal carbonization: A review.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019. **105**: p. 462-475.
3. Bridgwater, A.V., *The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation.* Fuel, 1995. **74**(5): p. 631-653.
4. Aresta, M., A. Dibenedetto, and E. Quaranta, *State of the art and perspectives in catalytic processes for CO2 conversion into chemicals and fuels: The distinctive contribution of chemical catalysis and biotechnology.* Journal of Catalysis, 2016. **343**: p. 2-45.
5. García, L., et al., *Catalytic Steam Gasification of Pine Sawdust. Effect of Catalyst Weight/Biomass Flow Rate and Steam/Biomass Ratios on Gas Production and Composition.* Energy & Fuels, 1999. **13**(4): p. 851-859.
6. Shah, S., W.H. Bergland, and R. Bakke, *Methane from Syngas by Anaerobic Digestion*. 2017. 114-120.
7. Couto, N., et al., *Influence of the Biomass Gasification Processes on the Final Composition of Syngas.* Energy Procedia, 2013. **36**: p. 596-606.
8. Horáková, M., et al., *Analytika vody*. 2 ed. 2005, Praha: VŠCHT. 335.
9. Guiot, S., R. Cimpoia, and G. Carayon, *Potential of Wastewater-Treating Anaerobic Granules for Biomethanation of Synthesis Gas.* Environmental science & technology, 2011. **45**: p. 2006-12.
10. Asimakopoulos, K., H.N. Gavala, and I.V. Skiadas, *Reactor systems for syngas fermentation processes: A review.* Chemical Engineering Journal, 2018. **348**: p. 732-744.

VYHODNOCENÍ KLÍČOVÝCH PARAMETRŮ MIKROAERACE PRO ODSTRAŇOVÁNÍ SULFANU Z ANAEROBNÍHO SEMIKONTINUÁLNÍHO REKTORU

Markéta Andreides, Lucie Pokorná-Krayzelová, Jan Bartáček

ÚTVP VŠCHT v Praze, Technická 5, Praha 6, 166 28
Marketa.andreides@vscht.cz

Abstrakt
Mikroaerace je dobře známou a šetrnou metodou k odstraňování sulfanu z bioplynu, při které je sulfan biologicky oxidován na elementární síru. I přesto, že je dnes mikroaerace používána v reálných aplikacích, klíčové parametry ovlivňující účinnost této technologie doposud nebyly popsány. V mikroaerobních biofilmech probíhá mnoho paralelních procesů, jejichž parametry (kinetické a termodynamické) většinou nelze měřit odděleně a je tedy nutné hledat moderní metody pro jejich kvantifikaci.
V této studii byl vyvinut matematický model popisující chování sulfanu v mikroaerobních podmínkách, přičemž koncentrace sulfanu v bioplynu byla přímo závislá na koncentraci síranů v substrátu. Jedná se tedy o jednoduchý prediktivní model koncentrace sulfanu v bioplynu, vycházející z charakteristiky přitékajícího znečištění. Tento model byl kalibrován experimentálními daty z laboratorního provozu mikroaerobního fermentoru. Fermentor byl provozován v semikontinuálním režimu, neboť mikroaerace může být právě v těchto typech reaktorů nespolehlivá vlivem nepravidelného míchání reaktoru a související kolísající koncentrace sulfanu.
Senzitivní analýza modelu ukázala, že specifická aktivita sirných bakterií odpovědných za oxidaci sulfanu na elementární síru (SOB) je nejdůležitějším parametrem určujícím rychlost celého procesu. Dalšími limitujícími parametry jsou koeficient přestupu sulfanu z kapalné fáze do bioplynu a plocha biofilmu. Zatímco aktivita SOB je dána fyziologicky a není tedy příliš ovlivnitelná, zajištění dostatečné plochy biofilmu a optimalizace koeficientu přestupu sulfanu (např. intenzivnějším mícháním) jsou tedy klíčové a mohou být využity pro zefektivnění odstranění sulfanu mikroaerací.

Úvod

Mikroaerace je zvládnutou technologií, pokud ji provozujeme v kontinuálních procesech. Z praxe je však zřejmé, že velká část anaerobních fermentorů je provozována v přerušovaném režimu, a nebo je dávkování substrátu nepravidelné. Semikontinuální provoz reaktoru (SBR) vede k významným fluktuacím v koncentracích sulfanu v bioplynu a především po rozmíchání směsi se uvolní z kapaliny velké množství sulfanu najednou a není možné odhadnout dávku vzduchu tak, aby se efektivně odstranil sulfan a zároveň aby nedocházelo ke znečištění produkovaného bioplynu nadměrným množstvím dusíku.
Tato práce se zabývala vyhodnocením klíčových parametrů, které ovlivňují rychlost mikroaerace, aby bylo možné navrhnout technologické řešení pro redukci zmíněných fluktuací koncentrace sulfanu v SBR. Pro tyto účely byly provozovány dva laboratorní fermentory a získané výsledky byly použity pro kalibrace nově vytvořeného matematického modelu.

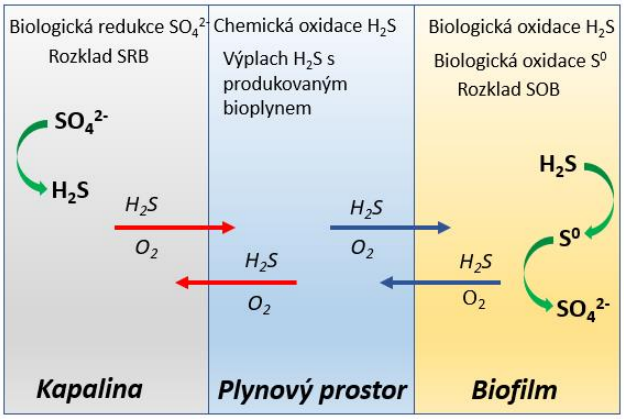
Materiály a metody

Pro studium mikroaerace v tomto projektu byly postaveny a provozovány dva reaktory: mikroaerobní testovaný reaktor a anaerobní kontrolní reaktor. Oba reaktory byly provozovány v cyklech: dávkování substrátu (2,5 min), reakční fáze s mícháním kapaliny (150 min) a sedimentace (50 min). Ve 160. dni byla reakční doba navýšena ze 150 na 210 min (celková doba cyklu 262,5 min), aby se zabránilo zbytkové produkci metanu během sedimentace. Objem kapalné fáze a plynového prostoru v obou reaktorech byl 13, respektive 7 litrů. Nejprve byly oba reaktory provozovány anaerobně po dobu šesti měsíců, aby se dosáhlo shodného ustáleného stavu v obou rektorech. První den mikroaerace v mikroaerobním reaktoru se zde považuje za den 1 a za těchto podmínek; reaktory byly následně provozovány po dobu 200 dnů.
Do reaktorů byl dávkována uměle vyrobená odpadní voda, jejímž základem byl syrovátkový roztok (20 g L^{-1}) s přídavkem K_2SO_4 (0,9 g L^{-1}) pro navýšení množství H_2S v bioplynu .Vzduch byl dávkován do horního prostoru mikroaerobního reaktoru rychlostí 20 ml h^{-1}, což odpovídá stechiometrickému poměru O_2/S_2 přibližně 1. Koncentrace biomasy byla stabilní (9 ± g L-1), což zajistilo správnou sedimentaci.

Matematický model

Byl vyvinut matematický model semikontinuálního reaktoru popisující změny koncentrace sulfanu v plynovém prostoru během mikroaerace. V modelu byly uvažovány tři fáze reaktoru: kapalná fáze, plynový prostor a biofilm. Rovnováha mezi sousedními fázemi byla popsána Henryho zákonem a koeficientem přenosu hmoty (*kLa*), který byl upraven tak, aby odpovídal experimentálním datům. ZKoeficient přestupu hmoty pro biofilm (*kLa_BF*) byl popsán jako součin plochy biofilmu (*A_BF*) a koeficientu přestupu hmoty (*ki*) (Reichert, 1998).

V modelu bylo popsáno sedm procesů ovlivňujících koncentraci výskytu jednotlivých forem síry v reaktoru: (1) biologická redukce síranů v kapalině pomocí SRB (Pokorna-Krayzelova et al., 2017), (2) chemická oxidace H_2S v plynovém prostoru (Pokorna-Krayzelova et al., 2018), (3) biologická oxidace H_2S pomocí SOB v biofilmu, (4) biologická oxidace S^0 pomocí SOB, (5) rozklad SOB, (6) rozklad SRB (Pokorna-Krayzelova et al., 2017) a (7) výplach H_2S z reaktoru vyprodukovaným bioplynem. (Obr. 1).



Obr.1. Nákres modelu: Jednotlivé fáze procesu s vyznačenými rovnovážnými přechody a modelovanými parametry

Sensitivní analýza

Biologická oxidace H_2S byla modelována pouze v biofilmu, kde byla potvrzena přítomnost SOB. Chemická oxidace byla modelována pouze v plynovém prostoru, neboť vzduch byl dávkován právě tam. Všechny modely měly stejné kinetické parametry, pouze počáteční koncentrace síranů v kapalné fázi byla měněna, aby bylo dosaženo rovnovážné koncentrace H_2S v plynovém prostoru pro jednotlivé cykly. Počáteční koncentrace bakterií v kapalině i v biofilmu byla definována jako čtvrtina definované hustoty biomasy rho (2220 mg/l ChSK).
Byla provedena parametrická sensitivní analýza pro předpokládané nejdůležitější parametry. Pro porovnání účinku různých parametrů byla zvolena funkce bezrozměrné relativně-relativní citlivosti (Reichert, 1998). Analyzovanými parametry byla plocha biofilmu (*A_BF*), koeficient přestupu hmoty mezi kapalinou a plynem (*k_La*), koeficient přestupu hmoty mezi plynem a biofilmem (*k_La_BF*.), maximální rychlost biologické oxidace sulfidů v biofilmu ($k_{m,SOB}$)), maximální rychlost biologická redukce síranů ($k_{m,SRB}$)) a chemická oxidace sulfanu ($k_{H2S,chemox}$)).

Index sensitivity (SI) byl definován jako:

$$SI = \frac{p}{y}\frac{\partial y}{\partial p} \qquad \text{R. 1}$$

Kde y je koncentrace H_2S v plynovém prostoru, která byla zvolena jako hlavní proměnná. ∂p jsou analyzované sensitivní parametry ($A_BF, k_{La}, k_{La}_BF, k_{m,SOB}, k_{H2S,chemox}$). Analýzy relativně relativní citlivosti měří relativní změnu y pro 100% změnu p. Všechny tyto změny se počítají pouze v lineární aproximaci (Reichert, 1998). Index citlivosti SI může být pozitivní i negativní. Kladná hodnota označuje pozitivní korelaci parametru p s vybranou proměnnou y. Záporná hodnota označuje zápornou korelaci parametru p s vybranou proměnnou y.

Analýza scénářů

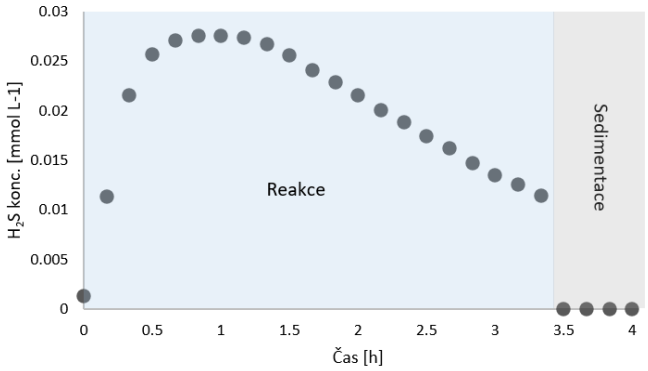
Analýza scénářů je velmi dobře využitelnou metodou pro vyhodnocení chování daného procesu v různých situacích. Pro zhodnocení vlivu vybraných fyzikálně chemických parametrů na odstranění H_2S byla provedena analýza scénářů v programu AquaSIM. Pro tyto účely byly zvoleny dva parametry (plocha biofilmu - *A_BF* a

koeficient přenosu hmoty - *kLa*), které byly na základě výsledků senzitivní analýzy považovány za technologicky nejvýznamnější parametry. Původní hodnoty koeficientu přenosu hmoty a plochy biofilmu (20 h^{-1} resp. 26,3 dm^2) byly za účelem analýzy jak snižovány, tak navyšovány; plocha biofilmu (*A_BF*) pohybovala mezi 5 a 35 dm^2 a koeficient přenosu hmoty (*kLa*) se pohyboval mezi hodnotami 5 a 30 h^{-1}.

Výsledky a diskuze

Koncentrace H_2S in SBR

Koncentrace H_2S v plynovém prostoru mikroaerobního reaktoru se během jednotlivých fází cyklu měnila (obr.2), zatímco v kontrolním reaktoru byla stabilní. Po nadávkování substrátu došlo k rychlému nárůstu koncentrace H_2S, přičemž maximální koncentrace bylo dosaženo za méně než jednu hodinu od nadávkování substrátu. Po dosažení nejvyšší hodnoty koncentrace pak koncentrace pomalu klesala a po zastavení míchání (sedimentační fáze) došlo k rychlému poklesu koncentrace H_2S na nulu.



Obr.2 – Měřený průběh koncentrace sulfanu v jednom cyklu SBR

Výsledky simulací

Koncentrace H_2S v SBR byla úspěšně simulována tak, aby odpovídala experimentálním datům z jednotlivých cyklů mikroaerobního fermentoru. Koncentrace H_2S v plynovém prostoru byla přímo závislá na substrátu dávkovaném do kapalné fáze, aktivitě SRB v kapalné fázi, aktivitě SOB v biofilmu a koeficientech přenosu hmoty mezi kapalnou a plynnou fází (*kLa*) a mezi plynnou fází a biofilmem (*kLa_BF*). Zbytková koncentrace H_2S v kapalině byla pozorována v každém cyklu, což byl také jeden z faktorů ovlivňujících koncentraci H_2S v plynovém prostoru.

Model prokázal, že po každém cyklu zůstala v kapalině určitá zbytková koncentrace H_2S, která kolísala mezi hodnotami 0,01 a 0,05 mmol L-1. Počáteční koncentrace H_2S v kapalině se proto lišila v každém modelovaném cyklu. Čím vyšší byla zbytková koncentrace, tím rychlejší byl nárůst koncentrace H_2S v plynovém prostoru po zapnutí míchání.

Sensitivní analýza modelu ukázala, že nejdůležitějším parametrem udávajícím rychlost mikroaerace je biologická oxidace sulfanu. Vzhledem k povaze tohoto parametru a nemožnosti jej efektivně a okamžitě měnit v procesu byly pro analýzu scénářů zvoleny další dva nejdůležitější parametry – plocha biofilmu a přestup hmoty z kapaliny do plynné fáze.

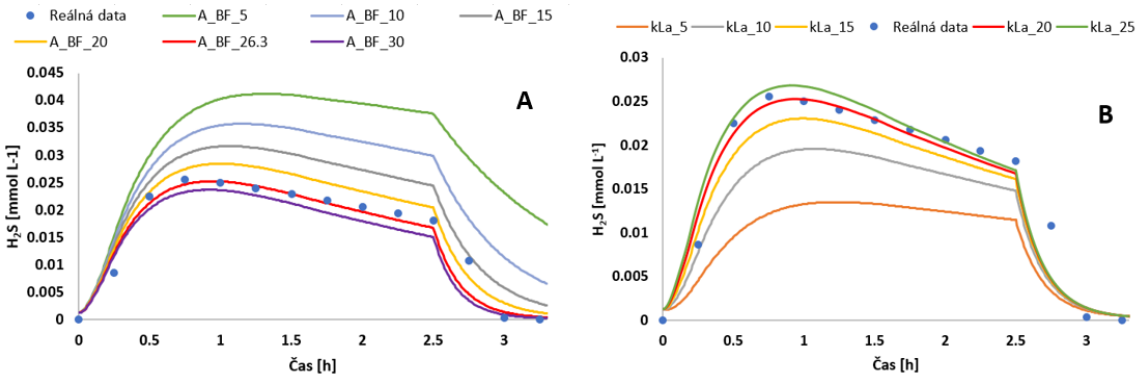
Kvantifikace vlivu plochy biofilmu a koeficientu přestupu hmoty

Vliv plochy biofilmu

Koncentrace H_2S v prostoru byla simulována pro hodnoty 5; 10; 15; 20 a 30 dm^2. Reálná hodnota použitá v modelu (26,3 dm^2) je také zobrazena na obr. 3A. Je zřejmé, že vyšší plocha biofilmu umožňuje účinnější odstraňování H_2S. Při malé ploše biofilmu (5 dm^2) nebyl během reakčního období pozorován téměř žádný pokles H_2S v plynovém prostoru. Koncentrace H_2S navíc během sedimentace neklesla k nule, jako ve scénářích s vyššími hodnotami. Plocha biofilmu tedy významně ovlivňuje celkovou rychlost odstraňování H_2S z bioplynu pomocí mikroaerací a je nezbytné, aby byl zajištěn dostatečně velký povrch pro růst biofilmu v plynovém prostoru.
Ramos et al. (2014) publikovala experimenty s proměnnou velikostí plynového prostoru mikroaerobního fermentoru. Když byl plynový prostor zmenšen na hodnotu blízkou nule, nedocházelo téměř k žádnému odstranění

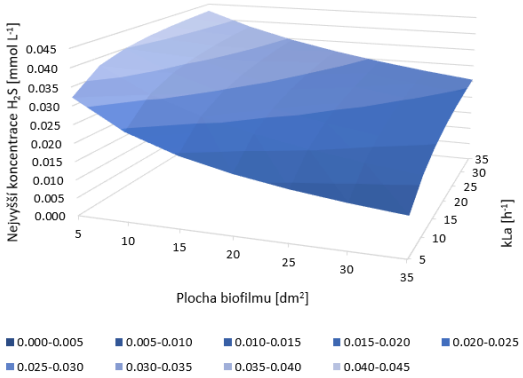
H_2S, což potvrdilo předpoklad, že mikroaerace probíhá právě v plynovém prostoru. Naše výsledky potvrdily tuto hypotézu a zároveň poskytly kvantitativní popis vlivu velikosti biofilmu.

Koeficient přestupu hmoty kapalina-plyn
Pro koeficient přestupu hmoty z kapaliny do plynu (*kLa*) byly zvoleny čtyři různé hodnoty (5; 10; 15; 25 h-1). Hodnota použitá v původním modelu (20 h^{-1}) je také uvedena na obr. 3B. Obecně platí, že čím vyšší je *kLa*, tím vyšší je koncentrace H_2S v plynovém prostoru, a dochází tedy k vyšší expozici SOB H_2S. Tento účinek může být kontroverzní, protože vyšší koncentrace H_2S v bioplynu sice zvyšuje rychlost jeho biologické konverze na S^0, ale také znamená vyšší kontaminaci bioplynu, který je vyplachován z reaktoru produkovaným bioplynem. Závislost mezi nejvyšší koncentrací H_2S v plynovém prostoru a *kLa* má logaritmický trend a změna je tedy významná především při nízkých hodnotách kLa (do cca 15 h^{-1}).



Obr. 3 – Analýza scénářů pro různé plochy biofilmu a koeficientu přestupu hmoty

Praktické důsledky pro reálné aplikace
Jak již bylo uvedeno výše, hlavní výzvou pro mikroaeraci v SBR je kolísající koncentrace H_2S v plynovém prostoru, která je spojená se změnami intenzity míchání.
Vztah mezi koeficientem přenosu hmoty, plochou biofilmu a nejvyšší koncentrací je uveden na Obr.4. Z grafu je zřejmé, že jednou z možností, jak optimalizovat rychlost a průběh mikroaerace je poskytnutí podpůrné plochy pro růst biofilmu ve fermentoru a dosažení tak větší plochy biofilmu. Pokud plochu biofilmu nelze zvětšit, např. vlivem prostorových omezení, lze využít změnu *kLa* změnou intenzity míchání. Homogenizace kapalné fáze (anaerobního kalu) je nicméně klíčová pro stabilní anaerobní rozklad organických látek, a je tedy nutné najít optimální hodnotu *kLa*. Míchání navíc pomáhá udržovat nízkou koncentraci H_2S v kapalné fázi vytvořením rovnováhy mezi kapalnou a plynnou fází. Při nedostatečném promísení je kapalná fáze přesycena sulfanem, což může vést k inhibici methanogenních organizmů.
Aby bylo dosaženo vyhlazení rozdílů v koncentracích H_2S v jednotlivých cyklech SBR i při nižší ploše biofilmu, může se například postupně zvyšovat intenzita míchání na začátku reakční fáze, čímž dojde k pomalejšímu přechodu H_2S do plynového prostoru a zároveň budou eliminovány toxické vlivy na bakterie v kalové suspenzi.



Obr.4 - Závislost nejvyšší koncentrace H_2S na ploše biofilmu a rychlosti přestupu plynu do plynového prostoru (*kLa*)

Literatura
Pokorna-Krayzelova, L., Mampaey, K.E., Vannecke, T.P.W., Bartacek, J., Jenicek, P., Volcke, E.I.P. 2017. Model-based optimization of microaeration for biogas desulfurization in UASB reactors. Biochemical Engineering Journal, 125, 171-179.
Pokorna-Krayzelova, L., Vejmelková, D., Selan, L., Jenicek, P., Volcke, E.I.P., Bartacek, J. 2018. Final products and kinetics of biochemical and chemical sulfide oxidation under microaerobic conditions. Water Science and Technology, 78(9), 1916-1924.
Ramos, I., Peña, M., Fdz-Polanco, M. 2014. Where does the removal of H2S from biogas occur in microaerobic reactors? Bioresource Technology, 166, 151-157.
Reichert, P. 1998. AQUASIM 2.0 - User manual. Computer program for the identication and simulation of aquatic systems. Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology (EAWAG), Dubendorf, Switzerland.

VYUŽITÍ MEMBRÁNOVÝCH TECHNOLOGIÍ PRO RECYKLACE ODPADNÍCH VOD

Lenka Hoferková, Natalia Pudova, Maksim Kokar

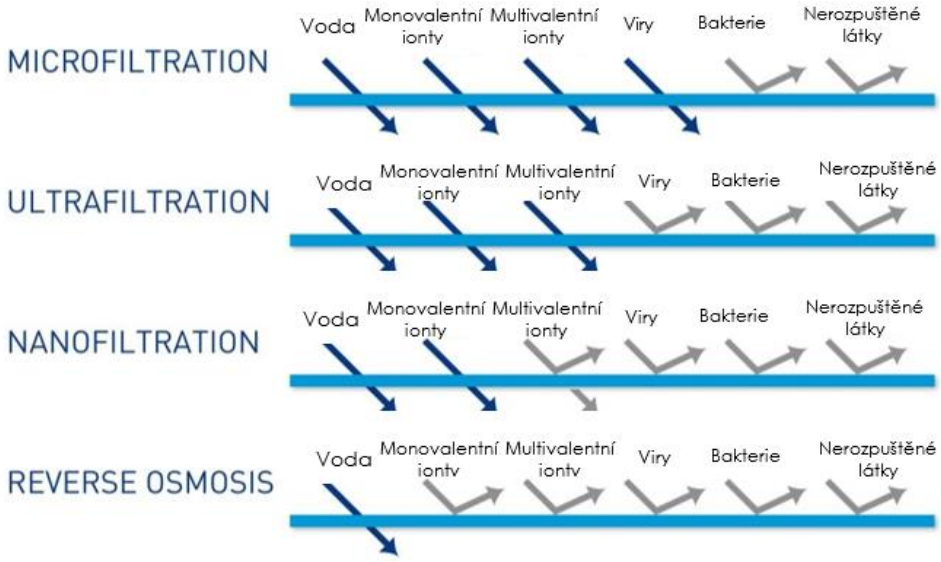
ASIO TECH, spol. s r.o., Kšírova 552/45, 619 00 Brno

Úvod

Česká republika se jako většině zemí ve většině Evropy potýká s nedostatkem vody a globálním problémem se suchem. Z tohoto důvodu je třeba nakládat s vodními zdroji udržitelně a podívat se na vodní hospodářství z nového úhlu pohledu. Nový pohled prosazuje cirkulární ekonomika. Příkladem je zaměření se na snížení znečištění odpadních vod přímo u jejího zdroje, nebo na systém, kdy je voda cirkulována ve smyčce a opětovně využívána. Tato strategie vyžaduje radikální změnu již ve výrobě a kompletní změnu přemýšlení nad vodními zdroji, ovšem musí proběhnout v blízké době, vzhledem k aktuální urgentní situaci ve vodním hospodářství s nedostatkem vodních zdrojů. Tento příspěvek řeší komplexní znovuvyužití a čištění odpadních vod v rámci jednoho průmyslového areálu.

Teoretická část

Pro čištění odpadních vod se běžně používají mechnicko-biologické technologie, či chemické čištění. Pokročilejší varianta, s řadou výhod, oproti konvenčním technologiím je využití membránových filtrů. Membránové materiály jsou polopropustné, což znamená, že zachycují částice, které mají minimální určitou molekulární hmotnost a malé molekuly vody propustní. Polopropustné membrány jsou charakterizovány především velikostí pórů, které určují velikost částic jimi procházejících. Vzhledem k tomu, že filtrací přes membrány dochází k odseparování veškerých tuhých částic, bakterií a virů, takto filtrovaná surová voda již je hygienicky zabezpečená.
Hnací silou každého membránového procesu je transmembránový tlak, jeho velikost závisí na odporu membrány vůči průchodu permeátu = vyčištěné vody. Čím menší je velikost pórů membrány, tím je potřeba většího tlaku k zajištění požadovaného průtoku přes membránu. Z hlediska velikosti póru a aplikovaného tlaku dělíme membránové procesy v úpravě vody na mikrofiltraci (MF), ultrafiltraci (UF), nanofiltraci (NF) a reverzní osmózu (RO) viz. Obr. 1. (1)



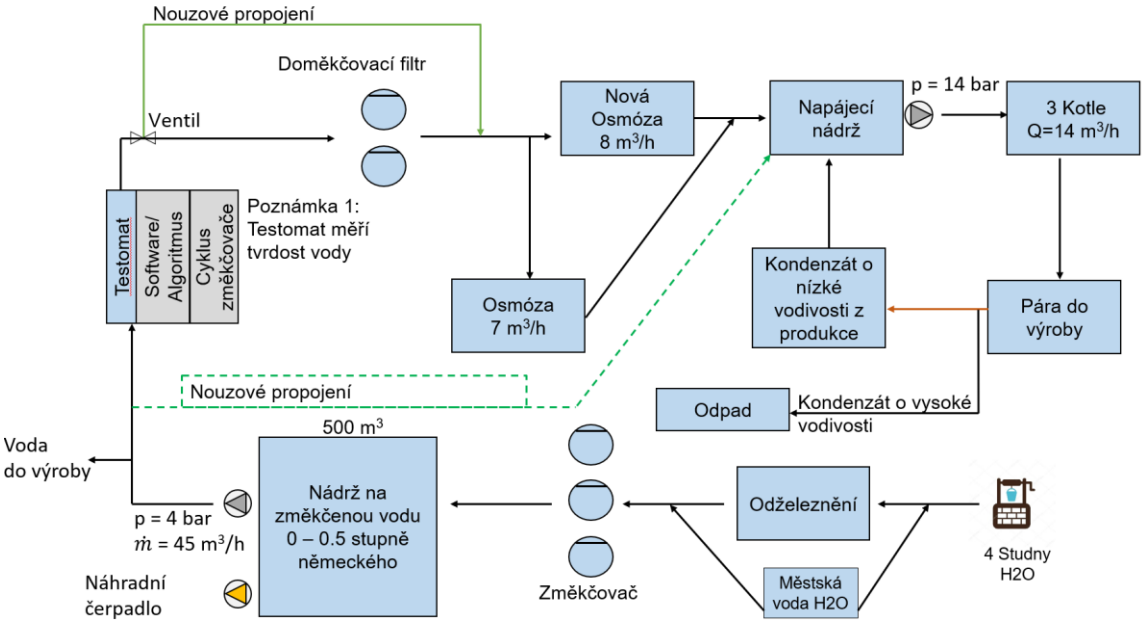
Obr. 1 Druhý membránových technologií [1]

Příspěvek se zaměřuje na možnost využití nanofiltrace. Jedná se o technologii, která prozatím není v Česku rozšířená. Charakteristickým rysem je vysoký průtok permeátu a nejvyšší rejekce rozpuštěných látek, podobně jako RO. Schopnost separovat ionty je pouze pro dvou a více valentní. Použití nanofiltrace při výrobě čisté vody

je při požadavky částečného odsolení, separace pesticidů, dusičnanů, barev, zákalu apod. Klíčovým je pro nanofiltraci především nalezení takové aplikace, pro kterou je využití vhodné z hlediska znečištění a očekávané kvality permeátu.
NF membrány se dále dělí dle materiálu na polymerní a keramické. Tento výzkum byl zaměřen na použití polymerního typu, který je investičně méně náročný, ale omezený maximální teplotou a používanými chemikáliemi. Hnací silou zde není primárně sítový efekt, který je založený na velikosti molekul a pórů v membráně, ale většinou jiné síly – adsorbční aktivita rozpuštěné látky vůči membráně, elektrický náboj membrány a molekul rozpuštěné látky a mocenství.
Separační membrány se dále dělí podle stavby na spirálně vinuté a tubulární moduly. Vlastní stavba modulu určuje její další vlastnosti, které ovlivňují výběr membrány. Tubulární membrány mají skvělou odolnost proti zanášení scaling a fouling, umožňují zpětný proplach neboli backwash, na druhou stranu mají nižší efektivitu v produkci permeátu na m^2 plochy membrány a vyšší provozní náklady. Jsou především vhodné pro silně znečištěné odpadní vody, které by ploché spirálně svinuté modulu rychle zničili zanesením. Do prostoru uvnitř tubulu (kanálku) je čerpáno velké množství kapaliny, které zvyšuje rychlost a snižuje usazování znečištění na povrchu membrány. Na straně retentátu nevyžadují umístění tzv. spaceru, který často způsobuje biofouling. Tubulární nanofiltrační technologie se často používá jako alternativa k tradičnímu schématu složení koagulace s ultrafiltrací. Samotná nanofiltrace je schopna odstranit znečištění bez použití koagulantu a nedochází tedy k zasolování permeátu a zvyšování parametru RAS. V projektu byl použit typ tubulárních modulů, jelikož byl aplikován na vysoce látkově znečištěné odpadní vody.

Postup
Jak již bylo zmíněno výše, nanofiltrační membrány se často uplatňují při separací barev a zákalu z odpadní vody. Na začátku řešení byl tedy vybrán textilní průmysl, kde byl proveden vodohospodářský audit. Byly provedeny analýzy kvalitativních parametrů produkovaných odpadních vod za účelem zjištění základních bilancí a hmotnostních toků v systému.
Ve zvoleném textilním podniku vyrábějí látky od prvotního surového vlněného či umělého materiálu až po finální utkané a nabarvené látky určené pro distribuci pro velké oděvní firmy. V České republice měl textilní průmysl vždy dlouholetou tradici. V dnešní době spíše upadá, ale stále zde zůstávají některé velké výrobní areály. Zároveň je to odvětví, které má velkou spotřebu vody.
Zdroje surové vody v tomto podniku jsou dva – z vodovodního řádu (cena 56 Kč/m^3) a dále podzemní voda ze 3 současných a 1 studně ve výstavbě (cena cca 3 Kč/m^3) viz Obr. 2. Ppovolený odběr podzemní vody je omezen na 3 tis. m^3/den. Spotřeba vody v celé továrně je přibližně 2 tis – 2,4 tis. m^3/den. Tato vstupní voda se následně odželezňuje, změkčuje a akumuluje v nádrži o objemu 500 m^3. Dále se voda čerpá na technologický provoz a kotelnu. Cena za studniční vodu je více jak desetinásobně levnější než městská, proto objem odebrané vody z řádu je pouze 6,5 %, zbylých 93,5 % je pokryto vlastními zdroji.
Zdroje odpadní vody se dají rozdělit na dva – první je procesní odpadní voda z výroby a druhý je kondenzát z parního tepleného okruhu, který se vyznačuje vysokou teplotou dosahující až 90 °C. Odpadní voda z výroby obsahuje látkové znečištění vznikající při výrobě, praní a bavení textilií.
Ve výrobě látek probíhá řetězec procesů. Z každého procesu vzniká odpadní voda s různým složením – mohou to být barvy, vlákna, chemikálie apod. Složení každého jednotlivého proudu odpadní vody se poměrně výrazně mění během dne a dle výrobních cyklů. Odběr vzorků byl dlouhodobý a odebíralo se více proudů.
Všechny odpadní vody se mísí ve vyrovnávací nádrži a jsou po hrubém předčištění na strojních česlích vypouštěny na městskou ČOV. Z hlediska měření se zaznamenávají data tlaku, teploty a vodivosti na potrubí kondenzátu. Průtoky jsou ovšem měřeny jen na několika málo místech.
Požadavky provozovatele byly:

- úspora vody na výrobu páry v kotelně
- úspora vody v procesu výroby textilií

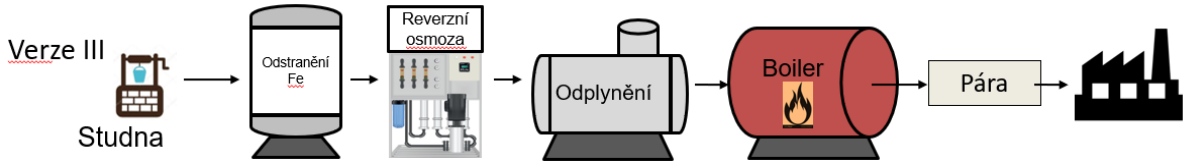


Obr. 2 Proudové schéma výroby

Výsledky

Úspora na výrobu páry

Jak již bylo zmíněno výše, voda je ohřívána v kotlích a využívá se vyrobená pára viz. Obr. 3. Před kotelnou se ještě upravuje na změkčovacích filtrech a na reverzní osmóze. Následně se pára využije ve výrobě a kondenzát je odpad, který je z části recyklován nebo je vypouštěn do kanalizace. Kondenzát má na konci vyšší vodivost, než je povolená hranice pro kotelnu, znečištění se do něj pravděpodobně dostává z potrubí. Recyklovatelnost kondenzátu je dána vodivostí pod 60 µS/cm (dáno výrobcem kotlů). Pokud splňuje tuto podmínku, je kondenzát vracen zpět do kotelny. Průtoky recyklovaného proudu nejsou měřeny, odhadem je objem přibližně 50 %. To znamená že 50 % kondenzátu, který má vysokou teplotu až 90 °C, je bez užitku vypouštěn. Nejvyšší vodivost má většinou proud z barevny česanců a přízí. Teplota této vody může být 40°C, ale i 120°C – je to způsobeno netěsností kotlů, kde se pára dostává do kondenzátu.



Obr. 3 Stávající kombinace kotelny v areálu

Dle podkladů byl proveden výpočet nákladů pro výrobu páry a návrh na úspory. Náklady na výrobu páry z podzemní vody o teplotě 10 °C jsou nepoměrně vyšší než z recyklované horké vody o teplotě 80 °C. Návratnost na pořízení technologie čištění je při recyklaci a zachování teploty vody velmi nízká.

Celková cena na výrobu páry zahrnuje více nákladů než jen na ohřev, jsou to dále:

- platba za vstupní vodu (ze studny, povrchového zdroje nebo vodovodu);
- provozní náklady úpraven vody (energie, chemikálie atd.);
- energie pro ohřev vody v kotlích (plyn, dřevo, uhlí atd.);
- platba za odpadní vodu (zpětné proplachování z úpravny a kotle)

Kromě odpadního kondenzátu je dále vypouštěna voda přímo z kotle při dosažení limitní vodivosti kotlové vody. Tento proud se nazývá tzv. „blowdown“. Příklad, kdy je vodivost vstupní vody 100 µS/cm (změkčená voda po úpravě RO) a limit je 5000 µS/cm: ER = 5000/100 = 50 a BB = 1/50* 100 % = 2 % - to znamená, že 2 % veškeré voda z kotle (horké!) je vypuštěno.

Současné náklady na výroby páry jsou (18 m^3/h vstupní vody, vratný kondensát 7 m^3/h):

- platba za vstupní vodu (ze studny) = 19 000,00 EUR/rok
- provozní náklady úpraven vody = 17 250,00 EUR/rok
- energie pro ohřev vody v kotlích (plyn) = 598 950 EUR/rok
- platba za odpadní vodu = 127 200,00 EUR/rok
- Sumárně náklady jsou 762 400,00 EUR/rok

Prvním návrhem je recyklace kondenzátu, který je navržen přečistit a vracet zpět včetně teploty. Znečištění, které je v kondenzátu obsaženo se do vody dostává z potrubí po trase vedení páry. Zároveň stěžejním parametrem je vodivost a pro provoz membrán obsah křemíku. Limitujícím faktorem je teplota, kterou potřebujeme zachovat. Byla provedena analýzy kondenzátu:

Recyklace kondenzátu

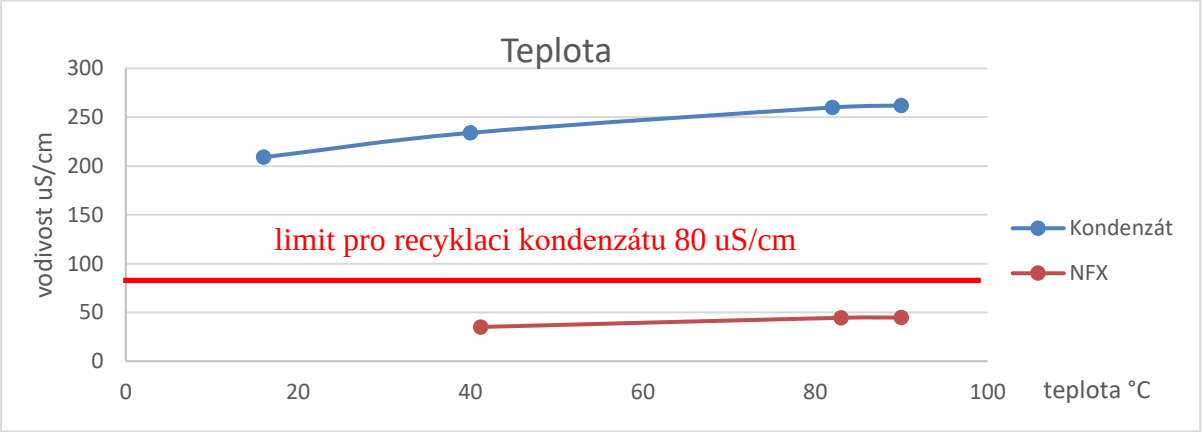
	pH	vodivost	zákal	NL	RAS	Ca+Mg	SiO2	SiO3	H2SiO3
		µS/m	NTU	mg/l	mg/l	mmol/l	mg/	mg/	mg/
kondenzát	7,87	456	9,41	11	128	0,072	8,4	10,6	10,9

Dále odebrán nový vzorek pro otestování přečištění na membránové filtraci:

Testování přečištění

	pH	vodivost	zákal	NL	T
		µS/m	NTU	mg/l	°C
kondenzát = vstupní voda	8,45	236	3,51	< 10	40
Po filtraci NFG	7,91	188,5	0,12	< 10	40
Po filtraci NFX	7,43	29,9	0,02	< 10	40

Vzhledem k tomu, že limitujícím faktorem pro laboratorní testy na polymerní membráně je teplota 40°C, byla voda znovu zahřáta na původních 90°C pro posouzení splnění faktoru vodivosti.
Kondenzát byl znovu zahřát na původní teplotu 90°C:



Obr. 4 Průběh vodivosti kondenzátu v závislosti na teplotě
Membrány, které byly použity pro testování v laboratorním měřítku a jejich parametry:

Tab. 1 Parametry použitých NF membrán

	NFG	NFX	Jednotka
Použití	**Food/industry/waste**	**Food/industry/waste**	-
Type	**High Flux**	**high rejection**	-
pH	**43742**	**3-10,5**	-
Flux [LMH]	**55-60/110**	**20-25/110**	GFD/psi
MgSO4 rejection	**95**	**99**	%
NaCl rejection	**10**	**40**	%
Pore size	**600-800**	**150-300**	Da
Polymer	**Ployanide TFC**	**Ployanide TFC**	-

Diskuze:

Pro čištění bylo navrženo využití keramických membrán dle parametrů testů na polymerní membráně. Výhod použití keramických membrány je několik. Jednak se jedná o čistě separační metodu bez použití chemie, a tudíž nedochází ke vnosu dalších chemikálií do vody, které by se mohly akumulovat v systému. Keramický materiál zároveň odolává teplotě a má dlouhou životnost. Z několika druhů nanofiltračních membránových modulů, které se dělí podle účinnosti separace, byla vybrána nejvhodnější membrána s velikostí pórů 150 – 300 Da. V laboratorním měřítku byla voda testována na jednotce Sterlitech s polymerními membránami, které mají omezení 40°C. I po opětovném zahřátí splňovala přečištěná voda s přehledem limit vodivosti 90 µS/cm. Bilancí při recyklaci cca 60% kondenzátu na NF membránách jsme dospěli k návratnosti přibližně 3,1 let.

Výrobou páry lze kromě recyklace kondenzátu zefektivnit již v předúpravě. Stávající technologie se sestává z odstranění železa, změkčovače, RO a odplynění, viz. Obr. 3. Doporučujeme pro tuto technologii dávkování antiscalantu místo změkčovadla. Cena antiscalantu je řádově poloviční a dávkování je bezpečnější v porovnání se změkčovačem. Návratnost investice při využití antiscalantu byla vypočtena na 0,7 roku.

Úspora vody v procesu výroby textilií

V procesu výroby textilií provozovatele, z hlediska množství vody, je zajímá úspora vody procesní při barvení česanců. Barevna česanců je zařazena na začátku výroby textilií. Česance z vlny, ale i umělých vláken jsou zde barveny dle požadavků zákazníka.

Druhy použitých barev lze rozdělit do tří podskupin na metalkomplexní, reaktivní a disperzní barvy. První dvě barvy jsou použity pro barvení vlněných česanců, disperzní jsou zase pro umělé materiály. Metalkomplexní barvy také obsahuje menší množství těžkých kovů. Barvící procesy se liší dle skupiny barvy a samotné barvy viz.Tab. 2.

Tab. 2 Druhy používaných barev

N.	Barva	Materiál	SLožení
1	Metal complexní barvy	Vlna	Cr^3, Cu, Mb, Cd
2	Reaktivní barvy	Vlna	metal free
3	Disperzní barvy	PES	metal free

Při barvení vzniká několik proudů odpadních vod – od těch nejvíce barevných a znečištěných, až po poslední oplachy, které jsou výrazně méně znečištěné. Na začátku barvení mají první dva až čtyři oplachy vyšší teplotu, až 90 °C, pak následuje série jednoho až čtyř oplachů, jejichž teplota je 20 až 40°C. Ve výrobě se částečně využívá odpadní teplo z vody. Proudy, které mají vyšší teplotu než 60 °C (převážně první oplachy), jsou akumulovány v suterénní nádrži a následně čerpány do výměníku tepla. Poté, co odevzdají tepelnou energii, jsou smíchány z ostatními vodami a vypouštěny do kanalizace.

Samotné barvení probíhá v barvících strojích, do kterých se umisťují na nosných trnech česance. Barvící lázně jsou do stroje napouštěny přes tyto trny. Barvící cyklus ve stroji probíhá tak, že barvící voda je napuštěna do stroje, nechá se danou dobu působit a vypustí se, následuje několik napuštění stroje studenou oplachovou vodou a vždy vypuštěné celého objemu. Produkce odpadních vod je tedy nárazová, každý stroj vypouští přibližně každou hodinu od 600 l po 2,4 m^3, dle velikosti a objemu stroje. Celkem 19 zařízení vypustí během dne (třísměnný 24 hodinový provoz) průměrně 150 m^3 odpadní vody.

Obr. 5 Barevné proudy z barevny česanců

Látkové znečištění odpadní vody se výrazně liší podle stupně oplachu. První oplachové vody obsahují nejvyšší podíl barviv a zároveň mají nejvyšší teplotu až 90 °C. Následné druhé, třetí až čtvrté oplachové vody obsahují již méně barviv a vlastní látkové znečištění je menší bez ohledu na použité barvivo viz. Tab. 3.
Na reálné odpadní vodě byla porovnána účinnost čištění s inline koagulací na ultrafiltraci v porovnání s nanofiltrací bez koagulace. Výsledné analýzy permeátu byly srovnatelné a použití nanofiltrace ještě lépe snížilo vodivost. Prioritně sledovaný parametr zákal a barva byly splněny v obou případech.
Technologie pro recyklaci barevných vod je navržena umístit na odtok odpadních vod a separovat první oplachy, které často obsahují větší koncentraci barev.

Tab. 3 Analýzy jednotlivých proudů z barevny česanců

	pH	vodivost	zákal	NL105	barva	CHSKCr
		uS/m	NTU	mg/l	mg/l Pt	mg/l
1.Methakomplex 1. oplach	6,72	1094	8,81	<10	41	930
2.Methakomplex 2. oplach	4,07	862	2,13	<10	9	820
3.Reaktivní 1. oplach	9,17	8850	4,6	50	8320	14100
4.Disperzní b.	7,39	661	15	<10	20	770
5. Reaktivní b.	4,8	2157	58,2	24	209	3670
6.Reaktivni b.	4,16	2064	3,27	<10	32	720
7.Methakomplex b.	5,63	798	30,5	<10	46	1410
8.Reaktivní 1. oplach	9,35	937	4,24	<10	396	580
9. Směsný	8,64	1787	5,51	24	300	1180

Tab. 4 Výsledky z testování vstupní vody z prvního oplachu

	pH	vodivost	zákal	NL105	Barva	CHSKCr
		uS/m	NTU	mg/l	mg/l Pt	mg/l
Vstupní voda – první oplach	9,36	3740	54,80		1280	3190
Koagulace + UF 100 tis. Da	8,63	4060	0,34	27,5	253	2390
NF 800 Da	8,68	2920	0,19	25	29	778

Tab. 5 Výsledky testování vstupní vody ze druhého oplachu

	pH	vodivost	zákal	NL105	Barva	CHSKCr
		uS/m	NTU	mg/l	mg/l Pt	mg/l
Vstupní voda – 2. oplach	7,39	1730	0,19	<10	10	465
Koagulace + UF 100 tis. Da	4,76	804	0,11	x	<2	136
NF 800 Da	8,43	468	<0,01	x	<2	56,7

Závěr

Výsledky z testování odpadních vod ukázaly několik možností použití nanofiltračních membrán. První případ je pro recyklaci odpadní vody při výrobě páry, kde je problém s vysokou vodivostí, která kolísá v průběhu času. Část odpadu je již vracena zpět – zhruba 50 %, ale zbývající část, která má teplotu až 90°C je vypouštěna do kanalizace. Závěrem je tedy vybrán návrh recyklovat tuto vodu nazpět pomocí keramické nanofiltrační membrány. Jedná se o inovativní řešení, které není běžné a bude potřebovat ještě pilotní testování, které ověří dlouhodobou funkčnost technologie. Keramické membrány jsou zvoleny pro vynikající teplotní odolnost, která je v tepelných okruzích až 90°C. Návratnost při recyklaci kondenzátu byla vypočtena na 3,1 let. Druhým návrhem optimalizace kotelny je použití antiscalantu při předúpravě vody před RO. Jedná se o poměrně jednoduché řešení, které lze aplikovat na většinu aplikací. V tomto konkrétním případě byla vypočtena návratnost na 0,7 let.
Testování barevné odpadní vody z barevny česanců srovnalo použití ultrafiltrace s koagulací versus nanofiltrační membrána bez koagulace. Závěrem testování lze říci, že velmi znečištěné odpadní vody z prvních oplachů

obsahující vysokou koncentraci barviv a je vhodné separovat je zvlášť. Pro recyklaci je doporučeno využít méně koncentrované druhé a další oplachy, které jsou produkovány z barvících strojů. Ve srovnání jednoznačně zvítězila nanofiltrační membrána bez koagulace, neboť maximálně snižuje požadované parametry a nezvyšuje solnost permeátu. Po tomto testován bude následovat ještě dlouhodobé ověření technologie v daném provozu, které ověří provozní parametry a funkčnost technologie.

Poděkování
Projekt TH04030332 – Aplikace membránové filtrace s in-line koagulací je/byl spolufinancován se státní podporou Technologické agentury ČR v rámci Programu Epsilon.

Literatura
[1] CLOETE, T. E. Nanotechnology in water treatment applications. Norfolk, UK: Caister Academic Press, c2010. ISBN 978-1-904455-66-0.

DEGRADÁCIA VYBRANÝCH ANTIBIOTÍK OXIDAČNÝMI PROCESMI S VYUŽITÍM OZÓNU

Martin Vrabeľ[1], Teja Antončič[2], Oľga Čižmárová[1], Ján Derco[1], Andreja Žgajnar Gotvajn[2]

Slovenská technická univerzita v Bratislave – Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
[2] Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo,Večna pot 113, 1000 Ljubljana

Abstrakt
Zvýšená produkcia a používanie antibiotík v posledných desaťročiach má za následok výskyt aktívnych farmaceutických látok v odpadových, povrchových, a dokonca aj pitných vodách. Bežné čistiarenské metódy používané na čistiarňach odpadových vôd nie sú schopné odstrániť tieto mikropolutanty. Je preto nutné, aby sa v oveľa väčšej miere využívali AOPs (pokročilé oxidačné procesy), vrátane procesov s využitím ozónu, ktoré sú účinné pri odstraňovaní týchto látok.
Cieľom tejto práce bolo určiť najvhodnejšiu metódu na degradáciu troch antibiotík a ich zmesi – amoxicilín, levofloxacín a vankomycín. Jedná sa o antibiotiká určené pre ľudí alebo zvieratá.
Počiatočná koncentrácia jednotlivých antibiotík bola 400 $mg.L^{-1}$ a počiatočná koncentrácia zmesi týchto troch antibiotík bola 100 $mg.L^{-1}$. Experimenty boli vykonané v sklenenom valcovom vsádzkovom reaktore o objeme 300 mL a trvali 120 minút. Prietok ozónu sa udržiaval na 3g.hod-1. Porovnávali sa rôzne metódy ako ozonizácia (O_3), ozonizácia s UV-A svetlom (O_3/UV). Katalytická ozonizácia s Fe^{2+} (O_3/Fe^{2+}), katalytická ozonizácia s Fe^{2+} a UV-A žiarením (O_3/Fe^{2+}/UV), ozonizácia s peroxidom vodíka (O_3/H_2O_2) a foto-Fentónová ozonizácia ($O_3/Fe^{2+}/H_2O_2$/UV). Účinnosti odstránenia pomocou jednotlivých metód boli vyhodnocované na základe meraní celkového organického uhlíka (TOC) a chemickej spotreby kyslíka (CHSK).
Najvyššia účinnosť odstránenia pri zmesi antibiotík na základe TOC sa dosiahla pri použití foto-Fentónovej ozonizácie – 85,8%. V prípade amoxicilínu bol najúčinnejší proces O_3/Fe^{2+}/UV s účinnosťou odstránenia 78,5% a v prípade levofloxacínu a vankomycínu bola dosiahnutá najvyššia účinnosť pomocou foto-Fentónovej ozonizácie – 82,7% a 89,8%.

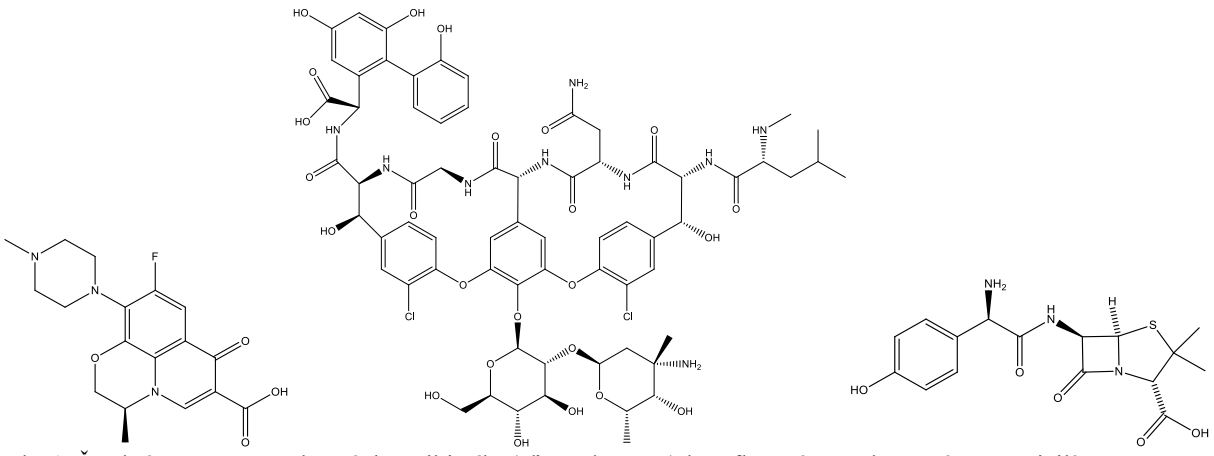
Kľúčové slová: Ozonizácia, vankomycín, levofloxacín, amoxicilín, ozón, degradácia, mikropolutanty, antibiotiká

Úvod

Antibiotiká sú jednou z najvýznamnejších skupín farmaceuticky aktívnych látok, ktoré sú vo veľkej miere používané tak u ľudí, ako aj u zvierat [1]. Do vodného prostredia sa preto prostredníctvom odpadovej vody dostáva veľké množstvo antibiotík, ich metabolitov a derivátov [1] [2]. Rôzne druhy antibiotík boli detegované na čistiarňach odpadových vôd [3] [4], v podzemných vodách [5] [6], pitných vodách [7] a v povrchových vodách [1]. Potencionálne nebezpečenstvo výskytu antibiotík vo vodách predstavuje ich negatívny vplyv na rôzne druhy organizmov a v urýchlení vývoja baktérií rezistentných voči antibiotikám [8] [9]. Čistiarne odpadových vôd nie sú schopné efektívne odstraňovať tieto látky a v konečnom dôsledku môže byť na odtoku z čistiarne koncentrácia antibiotík ešte vyššia ako na prítoku [4] [8]. Problémom je taktiež likvidácia prebytočného kalu, na ktorom môže byť naadsorbované veľké množstvo látok [4].

Odstraňovanie polutantov pomocou ozónu sa stáva čoraz aktuálnejšou alternatívou oproti bežným metódam. Ozón je silné oxidačné činidlo, ktoré okrem odstránenia mikropolutantov je schopné taktiež zneškodniť vírusy a baktérie už pri nízkych dávkach. Je však treba poznamenať, že rozklad mikropolutantov je častokrát neúplný a vzniká množstvo medziproduktov [10]. Na zvýšenie účinnosti ozonizácie je častokrát využívaná kombinácia ozónu a peroxidu vodíka alebo UV žiarenia.

Použité materiály a metodika



Obr.1. Štruktúrne vzorce vybraných antibiotík: (zľava doprava) levofloxacín, vankomycín, amoxicilín

Levofloxacín (LVF) patrí medzi fluorochinolónové antibiotiká, ktoré sa používajú na liečenie bakteriálnych infekcií u ľudí a zvierat [11]. Jedná sa o tretie generáciu fluorochinolónových antibiotík, ktoré sú mimoriadne účinné proti gram-negatívnym, gram-pozitívnym baktériám a anaeróbnym baktériám [12]. V Európe a USA je levofloxacín zaradený medzi antibiotiká pre ľudí, no v niektorých krajinách je autorizovaný na liečbu zvierat [13].

Vankomycín (VNC) je glykopeptidické antibiotikum, ktoré inhibuje bakteriálny rast tým, že blokuje syntézu bunkových stien baktérií [14]. Je to jedno z najpoužívanejších antibiotík v USA na liečbu vážnych gram-pozitívnych infekcií.

Amoxicilín (AMX) je β-laktámové antibiotikum, ktoré má široké spektrum uplatnenia. Jeho účinok spočíva v tom, že naruší bunkovú stenu počas reprodukčného cyklu bunky [15]. Jeho nadmerné používanie je zapríčinené jeho efektivitou v liečbe širokého spektra patogénnych baktérií, nízkou cenou a málo vedľajšími účinkami u ľudí a zvierat [16].

Ozonizačné experimenty boli vykonané v sklenenom miešanom reaktore o objeme 300 mL, do ktorého bol privádzaný ozón o prietoku 3g.hod^{-1}. Počiatočná koncentrácia všetkých antibiotík bola 400 mg.L^{-1} a každý experiment trval 120 minút. Boli porovnané viaceré degradačné metódy: ozonizácia O_3, ozonizácia s UV-A žiarením (O_3/UV), katalytická ozonizácia za použitia 1mM Fe^{2+} vo forme $FeSO_4.7H_2O$ (O_3/Fe^{2+}), katalytická ozonizácia za použitia 1mM Fe^{2+} a UV-A žiarenia (O_3/Fe^{2+}/UV) a foto-Fentónová ozonizácia ($O3/Fe^{2+}/H_2O_2$/UV) v mólovom pomere liečivo:H_2O_2:Fe^{2+} 1:10:0.25. Účinnosť odstránenia jednotlivých antibiotík bola určená celkovým organickým uhlíkom (TOC) a pre najúčinnejšie procesy aj chemickou spotrebou kyslíka (CHSK). Ozonizovali sa jednotlivé antibiotiká samostatne, a taktiež ich zmes (MIX), v ktorej malo každé liečivo koncentráciu 100 mg.L^{-1}.

Obr.2. Sklenený miešaný ozonizačný reaktor s UV-A žiarením.

Výsledky a diskusia

V tabuľkách č.1,2,3 sú porovnané účinnosti odstraňovania jednotlivých antibiotík na základe stanovenia TOC a pre najúčinnejší proces taktiež hodnoty CHSK. Z výsledkov vyplýva, že najvyššie účinnosti odstraňovania na základe úbytku TOC dosahuje foto-Fentónová ozonizácia, pri ktorej sme dosiahli takmer 90% účinnosť odstraňovania vankomycínu, 82.7% účinnosť odstránenia levofloxacínu, 76% účinnosť odstraňovania amoxicilínu a 85.8% účinnosť odstránenia TOC zo zmesi týchto antibiotík. Je to významný nárast oproti klasickej ozonizácii, kedy sa jednotlivé účinnosti pohybovali v rozmedzí 26-36%. V prípade stanovení CHSK bola účinnosť odstránenia pri foto-Fentónovej ozonizácii nad 90% u amoxicilínu a vankomycínu a 88.7% v prípade levofloxacínu.

Sumárne zhrnutie výsledkov je uvedené v tabuľke 4 a graficky zobrazené na obrázku 3.

Tab.1. Porovnanie účinností odstránenia amoxicilínu jednotlivými degradačnými metódami

Liečivo a proces odstraňovania	TOC [mg.L^{-1}]	Účinnosť odstránenia (TOC) [%]	CHSK [mg.L^{-1}]	Účinnosť odstránenia (CHSK) [%]
AMX$_0$	215.2	-	582	
AMX O_3	144.4	32.9		
AMX O_3/pH$_{9.5}$	105.9	50.8		
AMX O_3/pH$_{9.5}$/H_2O_2	90.0	58.2		
AMX O_3/H_2O_2	109.4	49.1		
AMX O_3/Fe^{2+}/UV	76.9	64.3		
AMX O_3/H_2O_2/Fe^{2+}/UV	51.6	76.0	51	91.2

Tab.2. Porovnanie účinností odstránenia levofloxacínu jednotlivými degradačnými metódami

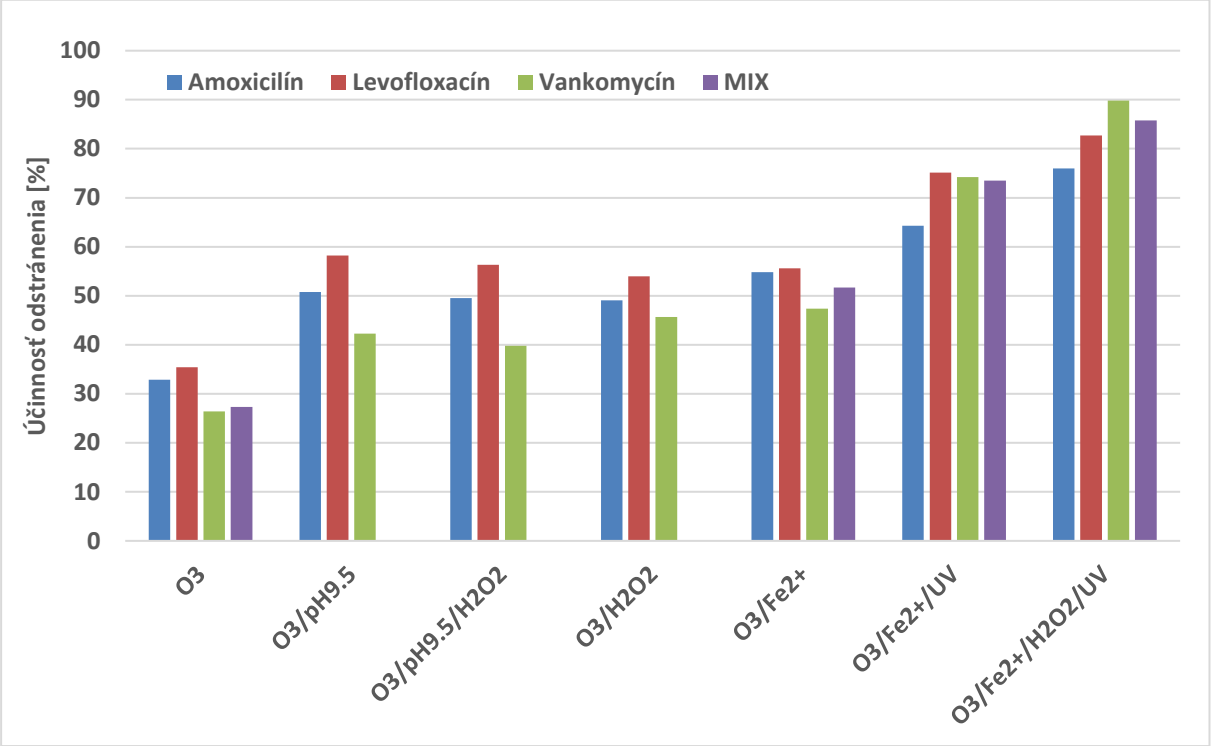
Liečivo a proces odstraňovania	TOC [mg.L^{-1}]	Účinnosť odstránenia (TOC) [%]	CHSK [mg.L^{-1}]	Účinnosť odstránenia (CHSK)[%]
LVF$_0$	232.4	-	602	
LVF – O_3	150.1	35.4		
LVF O_3/pH$_{9.5}$	97.1	58.2		
LVF O_3/pH$_{9.5}$/H_2O_2	101.6	56.3		
LVF – O_3/H_2O_2	106.9	54.0		
LVF O_3 + Fe^{2+}+UV	58.6	75.1		
LVF – O_3/H_2O_2/Fe^{2+}/UV	40.1	82.7	68	88.7

Tab.3. Porovnanie účinností odstránenia vankomycínu jednotlivými degradačnými metódami

Liečivo a proces odstraňovania	TOC [mg.L^{-1}]	Účinnosť odstránenia (TOC) [%]	CHSK [mg.L^{-1}]	Účinnosť odstránenia (CHSK) [%]
VNC$_0$	195.4	40.1	520	
VNC O3	143.8	26.4		
VNC O_3/pH$_{9.5}$	112.7	42.3		
VNC O_3/pH$_{9.5}$/H_2O_2	117,6	39.8		
VNC – O_3/H2O2	106.1	45.7		
VNC – O_3/Fe^{2+}/UV	50.4	74.2		
VNC O_3/H_2O_2/Fe^{2+}/UV	20	89.8	34	93.5

Tab.4. Porovnanie účinností odstránenia antibiotík jednotlivými degradačnými metódami

	Účinnosť odstránenia (TOC) [%]						
Liečivo	O_3	O_3/pH$_{9.5}$	O_3/pH$_{9.5}$/H_2O_2	O_3/H_2O_2	O_3/Fe^{2+}	O_3/Fe^{2+}/UV	O_3/Fe^{2+}/H_2O_2/UV
Amoxicilín	32.9	50.8	49.5	49.1	54.8	64.3	76.0
Levofloxacín	35.4	58.2	56.3	54.0	55.6	75.1	82.7
Vankomycín	26.4	42.3	39.8	45.7	47.4	74.2	89.8
MIX	27.3	-	-	-	51.7	73.5	85.8



Obr.3. Porovnanie účinností odstránenia antibiotík jednotlivými degradačnými metódami na základe hodnôt TOC

Záver

Boli degradované 3 druhy antibiotík: amoxicilín, vankomycín, levofloxacín a ich zmes, pomocou degradačných metód s využitím ozónu.

Samotná ozonizácia nepostačuje na dostatočné odstránenie skúmaných liečiv, preto je nutné ju kombinovať s inými pokročilými oxidačnými procesmi a katalyzátormi.

Najefektívnejší proces na degradáciu všetkých troch antibiotík a ich zmesi je kombinácia $O_3/H_2O_2/Fe^{2+}$/UV, kedy sa dosahuje účinnosť odstraňovania jednotlivých liečiv 76.0 – 89.8 % na základe stanovení TOC.

UV-A žiarenie má veľmi pozitívny vplyv pri katalytických degradačných reakciách s využitím ozónu.

Vysoká efektivita odstránenia a nízke koncentrácie ozónu a katalyzátorov nasvedčujú tomu, že tieto procesy sú vhodné na odstraňovanie mikropolutantov z odpadových vôd aj v praxi.

Je nutný ďalší výskum v tejto oblasti.

Literatúra

1. Dinh, Q.T., et al: Measurement of trace levels of antibiotics in river water using on-line enrichment and triple-quadrupole LC-MS/MS. Talanta 85, pp.1238-1245 (2011).
2. JJemba, P.K.: The potential impact of veterinary and human therapeutic agents in manure and biosolids on plants grown on arable land: a review. Agric. Ecosyst. Environ. 93 pp.267-278 (2002).
3. Gibs, J., et al: Occurence and partitioning of antibiotic compounds found in the water column and bottom sediments from a stream receiving two wastewater treatment plant effluents in northern New Jersey. Sci. Total Environ. 458 pp.107-278 (2008).
4. Yan, Q., et al: Occurence, fate and ecotoxicological assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater and sludge from wastewater treatment plants in Chongqing, the Three Gorges Reservoir area. Sci. Total Environ. 408 pp.3424-3432 (2014).
5. Barnes, K.K., et al: A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States - (1) groundwater. Sci. Total Environ. 402 pp.192-200 (2008).
6. Wolf, L., et al: Tracking artificial sweeteners and pharmaceuticals introduced into urban groundwater by leaking sewer networks. Sci. Total Environ. 430 pp.8-19 (2012).
7. Padhye, L.P., et al: Year-long evaluation on the occurrence and fate of pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disrupting chemicals in an urban drinking water treatment plant. Water Res. 51 pp.266-276 (2014).

8. Gao, L., et al: Occurrence of antibiotics in eight sewage treatment plants in Beijing, China. Chemosphere 86, pp.665-671 (2012).
9. Zhu, Y.-G., et al: Diverse and abundant antibiotic resistance genes in Chinese swine farms. Proc. Natl. Acad. Sci. 110 pp.3435-3440 (2013).
10. Gomes, J., et al: Application of ozonation for pharmaceuticals and personal care products removal from water. Science of the Total Environment 586 pp.265-283 (2017).
11. Janecko, N., et al: Implications of fluoroquinolone contamination for the aquatic environment – A review. Environ. Toxicol. Chem. 35 pp.2647-2656 (2016).
12. North, D.S. et al: Levofloxacin a second-generation fluoroquinolone. Pharmacotherapy 18 pp.915-935 (1998).
13. Landoni, M.F. et al: Pharmacokinetics of levofloxacin after single intravenous, oral and subcutaneous administration dogs. J. Vet. Pharmacol. Ther. 42 pp.171-178 (2019).
14. Liu, C., et al: Clinical pracitce guidelines by the infectious diseases society of America for the treatment of methicillin-resistant Staphylococcus infections in adults and children. Clin. Infect. Dis.: off publ. Infect. Dis. Soc. Am. 52 pp.e18-e55 (2011).
15. Baghapuour, M.A., et al: Amoxicillin removal from aqueous solutions using submerged biological aerated filter. Desalin. Water Treat. 54 pp.790-801 (2014)
16. Elizalde-Velazquez, A., et al: Amoxicillin in the Aquatic Environment, its Fate and Environmental Risk. Environmental Health Risk – Hazardous Factors to Living Species. InTech pp.1-23 (2016)

MONITORING MIKROPOLUTANTOV V POVRCHOVÝCH A PODZEMNÝCH VODÁCH SLOVENSKA A ICH ÚČINNÉ ODSTRÁNENIE POMOCOU GRAFÉNOVÉHO FILTRAČNÉHO ZARIADENIA

Paula Bimová[1], Kristína Ľachká[2], Andrea Vranovská[1], Andrea Vojs Staňová[3,4], Roman Grabic[4], Tomáš Mackuľak[2]

[1]Výskumný ústav vodného hospodárstva, Nábr. arm. gen. L. Svobodu 5, 812 49, Bratislava
[2]Oddelenie environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37, Bratislava
[3]Katedra analytickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Ilkovičova 6, 842 15, Bratislava
[4]Fakulta rybářství a ochrany vod, Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Zátiší 728/II, 389 25, Vodňany

Abstrakt
Voda je jeden z najdôležitejších elementov, nevyhnutných pre život všetkých organizmov žijúcich na Zemi. Častokrát však dochádza k jej nekontrolovateľnému znečisťovaniu rôznymi látkami, napríklad nutrientmi (zlúčeniny dusíka, fosforu či organické znečistenie) či rôznymi toxickými látkami pochádzajúcimi z priemyslu, zvyškami ilegálnych drog, liečiv, hormónov, pesticídov, anabolík a ich metabolitov. Niektoré z týchto kontaminantov sú súčasné technológie čistenia vôd schopné účinne odstrániť. Avšak množstvo iných znečisťujúcich látok ako sú napríklad ťažké kovy, či rôzne mikropolutanty (drogy, liečivá a ich metabolity) tieto technológie odstraňujú iba v obmedzenej miere alebo vôbec. Tieto látky sa tak následne dostávajú z čistiarne odpadových vôd v odtoku ďalej do povrchových a podzemných vôd, či do pôdy odkiaľ sa potom môžu spätne dostávať do potravového reťazca. Cieľom tejto práce preto bolo v prvej časti realizovať monitoring vybraných zdrojov povrchových a podzemných vôd v Slovenskej Republike na prítomnosť mikropolutantov a následne v druhej časti práce sa testovalo filtračné zariadenie na báze grafénu na odstraňovanie vybraných polutantov z vôd. Z dosiahnutých výsledkov je zrejmé, že najviac zastúpenou zlúčeninou prítomnou v povrchových či podzemných vodách je kofeín, pričom za použitia grafénového filtračného zariadenia došlo k jeho takmer úplnému odstráneniu zo sledovanej vzorky.

Úvod
V rôznych oblastiach vedeckého bádania, najmä v analytickej chémii, environmentalistiky a environmentálneho inžinierstva je možné pozorovať zvýšený záujem o monitoring mikropolutantov v rôznych zložkách životného prostredia. Jedná sa najmä o liečivá, drogy, pesticídy a ich metabolity, ktoré sú biologicky inertné, a tým pádom sú následne prítomné v potravovom reťazci. Dominantným zdrojom týchto zlúčenín sú najmä domácnosti, zdravotnícke zariadenia, domovy dôchodcov, či poľnohospodárska výroba odkiaľ sa mikropolutanty šíria v odpadovej vode cez kanalizáciu do čistiarne odpadových vôd (ČOV) až do povrchových tokov [1,2]. Mikropolutanty zahŕňajú veľkú skupinu zlúčenín, ktoré sa medzi sebou líšia svojimi chemickými a fyzikálnochemickými vlastnosťami. To ovplyvňuje ich možnosť odstraňovania v kanalizácii či na čistiarni odpadových vôd ale aj v životnom prostredí. Liečivá, drogy a ich metabolity sú tak schopné sa dostávať do povrchových a následne aj do podzemných zdrojov vôd a kontaminovať ich. Výskyt napríklad antibiotík vo vodnom prostredí je v súčasnosti často spájaný aj s výskytom krátkodobej, či dlhodobej toxicity alebo mikrobiálnej rezistencie [3]. S pokrokom v analytickej chémii sa objavujú nové možnosti účinne identifikovať zlúčeniny, ku ktorým patria mikropolutanty ako drogy, liečivá a ich metabolity s koncentráciami rádovo v jednotkách ng/l. Získavame tak možnosť sledovať výskyt a správanie sa týchto zlúčenín od kanalizácie, cez čistiareň odpadových vôd až po vodný ekosystém v recipiente. V dnešných časoch sa obzvlášť veľká pozornosť venuje výskytu psychoaktívnych liečiv, kontrastných látok či antibiotík v odpadových vodách. Monitoring odpadových vôd realizovaný vo viacerých krajinách EÚ (napr. Anglicko, Holandsko, Taliansko, Grécko či Španielsko) poukázal na skutočnosť, že niektoré často užívané liečivá, ktoré nepodliehajú degradačným procesom v kanalizácii či priamo na ČOV, môžu na prítoku i odtoku z čistiarne dosahovať koncentrácie na úrovni niekoľko desiatok mikrogramov na liter (µg/l). Väčšina liečiv aj drog sa síce odstraňuje s účinnosťou nad 50%, napriek tomu však ich koncentrácie často dosahujú hodnoty > 0,1 µg/l [4,5].

Na Slovensku sa vo vyčistených odpadových vodách z komunálnych čistiarní odpadových vôd v koncentráciách nad 100 ng/l nachádzajú najčastejšie liečivá ako tramadol, venlafaxín, diklofenak, karbamazepín, oxazepam a citalopram. Vo svete sa rozsah liečiv s protizápalovým a analgetickým účinkom pohybuje v koncentráciách do 57 µg/l na odtoku z ČOV. Najvyššie namerané koncentrácie boli zaznamenané pri analgetiku tramadol (57 µg/l), ibuprofén (48 µg/l), karbamazepín (20 µg/l), diazepam (19 µg/l) diklofenak (11 µg/l), trimetroprim (6,7 µg/l), erytromycín (6,3 µg/l), ciprofloxacín (5,7 µg/l), gemfibrozil (5,2 µg/l), sulfometoxazol a roxitromycín (5,0 µg/l) [6,7]. Na čistenie vôd bolo postupne vyvinutých viacero technológií založených najmä na separačných metódach. K týmto technológiám patria napríklad adsorpcia, koagulácia, sedimentácia, filtrácia či membránové procesy. Ďalšou významnou technológiou na čistenie vôd sa postupom času stalo biologické čistenie, ktoré je založené najmä na odstraňovaní nutrientov a organického znečistenia pomocou mikroorganizmov. Všetky tieto procesy však pri svojej aplikácii vytvárajú vedľajšie produkty, ktoré je nutné spracovávať vo viacerých krokoch. Okrem toho nie sú často dostatočne účinné pri odstraňovaní mikropolutantov. To má za následok, že sa tieto látky dostávajú do prostredia, kde následne dochádza k ich akumulácii. Výskum ukazuje, že sľubnými technológiami na odstránenie mikropolutantov sú pokročilé oxidačné procesy (AOPs), ktoré na degradáciu mikropolutantov využívajú napr. silne oxidujúce druhy radikálov ako sú hydroxylové radikály (HO.), či procesy založené na princípe adsorpcie. Nanoadsorbenty sú nanočastice, vyrobené z organických alebo anorganických materiálov vykazujú vysokú adsorpčnú kapacitu pri odstraňovaní rôznych skupín látok. Vzhľadom na ich vysokú pórovitosť, malú veľkosť a aktívny povrch sú nanoadsorbenty schopné s vysokou účinnosťou adsorbovať kontaminanty s rôznymi veľkosťami molekúl, hydrofóbnosťou, či špecifickým správaním [8,9]. Nanomateriály na báze grafénu slúžia ako účinný adsorbent vďaka ich veľkému špecifickému povrchu a prostrediu bohatému na elektróny. Vzhľadom na stabilné funkčné skupiny nachádzajúce sa na povrchu grafénu, je tento materiál braný ako potenciálne vhodný adsorbent rôznych iónov kovov. Adsorpcia v tomto prípade prebieha prostredníctvom elektrostatických a koordinovaných prístupov. Adsorbenty na báze grafénu, jeho derivátov a kompozitov boli okrem odstraňovania iónov kovov použité na odstraňovanie rôznych organických polutantov, kedy vykázali rôzne úrovne účinnosti [10,11].
Filtračné zariadenie na báze grafénu na odstraňovanie rôznych druhov mikropolutantov bolo testované aj v našej štúdii. Samotnému testovaniu filtračného zariadenia však predchádzal monitoring výskytu vybraných mikropolutantov vo vzorkách povrchových či podzemných vôd zo Slovenska. Z výsledkov výskumu je zrejmé, že najčastejšie sa vyskytujúcou zlúčeninou vo vodách Slovenska je kofeín, z liečiv sú to hlavne liečivá ako telmisartan či tramadol. Filtračné zariadenie na báze grafénu však dokázalo odstrániť tieto látky s viac ako 95% účinnosťou.

Materiál a metódy

Postup odberov vzoriek podzemných vôd
Odber vzoriek podzemných vôd prebiehal podľa nasledovných noriem:
STN ISO 5667-11: Kvalita vody. Odber vzoriek. Časť 11: Pokyny na odber vzoriek podzemných vôd
STN EN ISO 5667-14: Kvalita vody. Odber vzoriek. Časť 14: Pokyny na zabezpečenie kvality a riadenie kvality pri odbere environmentálnych vzoriek vody a manipulácii s nimi
STN EN ISO 5667-1: Kvalita vody. Odber vzoriek. Časť 1: Pokyny na návrhy programov odberu vzoriek a techniky odberu vzoriek
STN EN ISO 5667-3: Kvalita vody. Odber vzoriek. Časť 3 : Pokyny na konzerváciu vzoriek vody a manipuláciu s nimi
ČSN ISO 17289 Kvalita vod. Stanovení rozpuštěného kyslíku. Metoda s optickým senzorem
STN EN 27888: Kvalita vody. Stanovenie elektrolytickej vodivosti
STN EN ISO 10523: Kvalita vody. Stanovenie pH
STN 757375: Kvalita vody. Stanovenie teploty

Postup odberov vzoriek povrchových vôd
Odber vzoriek povrchových vôd prebiehal v súlade s normou STN EN ISO 5667.

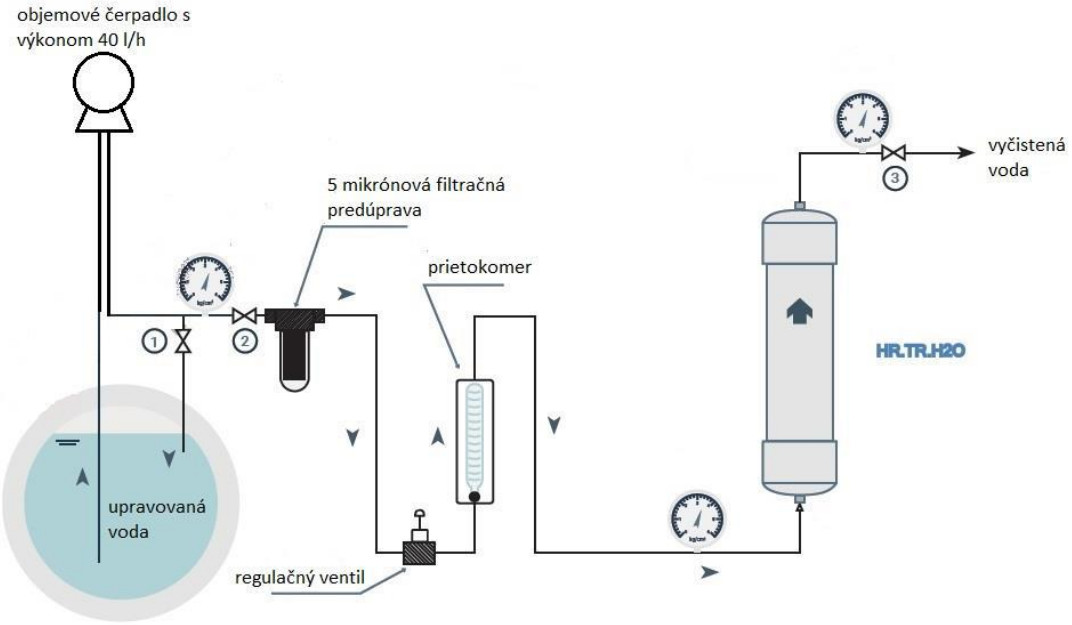
Postup analýzy vzoriek pomocou metódy LC – MS/MS
Analýzy boli vykonávané na prístroji TSQ Quantiva triple – stage quadrupole mass spectrometer (Thermo Fisher Scientific, San Jose, CA, USA) (analýza vôd a sedimentov) kombinované s Accela 1250 LC a Accela 600 LC pumpami (Thermo Fisher Scientific, San Jose, CA, USA) a HTS XT – CTC autosamplermi (CTC Analytics AG, Zwingen, Switzerland), ktoré boli použité na separovanie a detekciu cieľových analytov.

Filtračné zariadenie na báze grafénu na odstraňovanie mikropolutantov
Filtračné zariadenie HESATER – HR.TR.H20 naplnené grafénom šarže HESAGON bolo dodané firmou World Technology&Partners (Taliansko). Jeho prevádzkové parametre sú zhrnuté v nasledujúcej tabuľke.

Tabuľka 1. Prevádzkové parametre grafénového filtračného zariadenia HR.TR.H20

Zdroj napájania	230 V, 50 Hz
Maximálny prevádzkový tlak	7 bar
Maximálny prevádzkový prietok	37 l/h
Rozmery filtra	500x500x150 mm/6 kg
Nasávacia/výtlačná hadica	PP/PE/LLDPE/PTFE, priemer 4x6 mm
Predúprava vzorky	5 µm filtračná náplň

K filtračnému zariadeniu bolo pridané objemové čerpadlo s výkonom 40 l/h, niekoľko barometrov, redukčný ventil a prietokomer (Chezar s.r.o., Bratislava, Slovenská Republika).

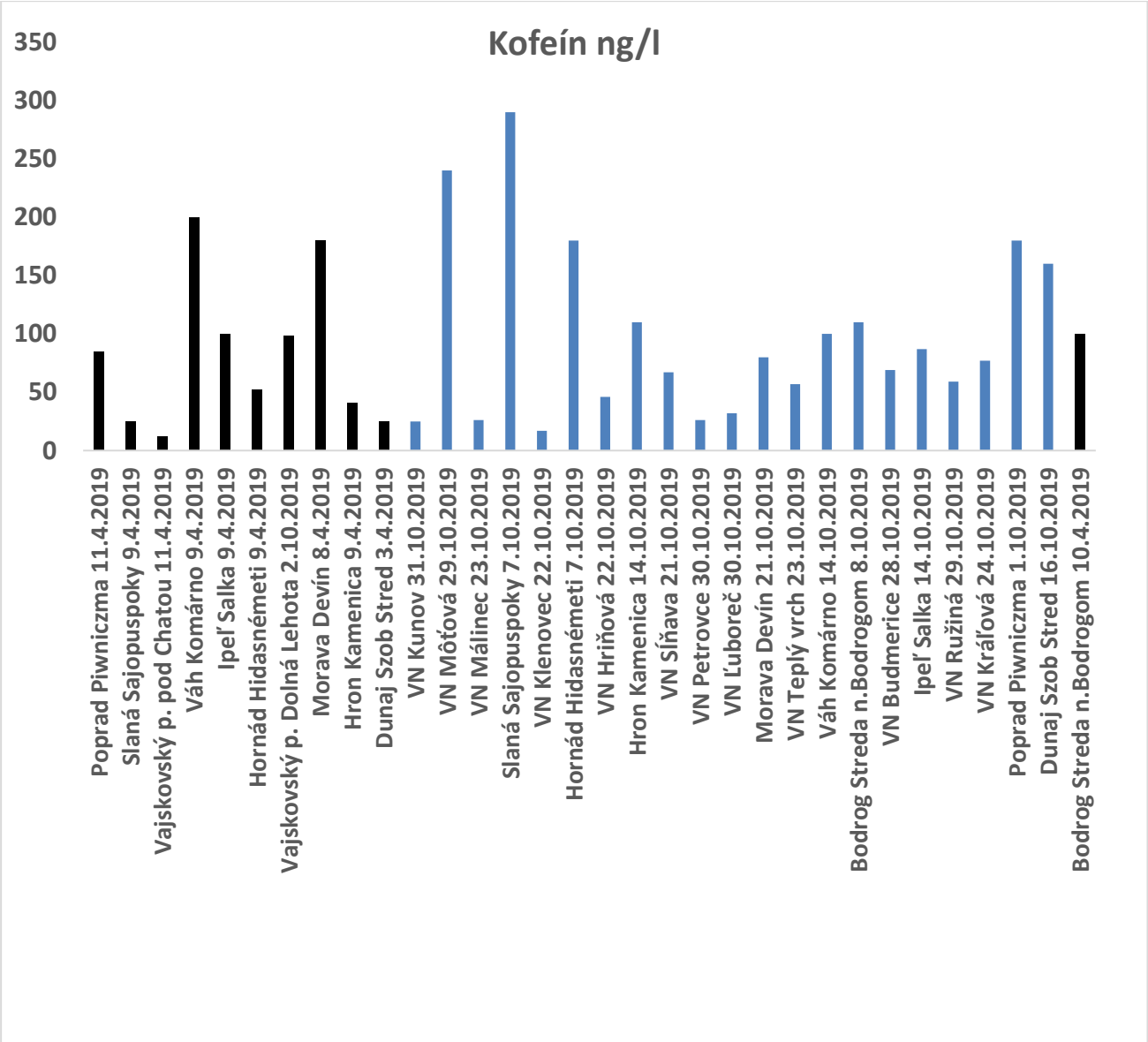


Obrázok 1. Schéma filtračného zariadenia na báze grafénu šarže HESAGON.

Výsledky a diskusia

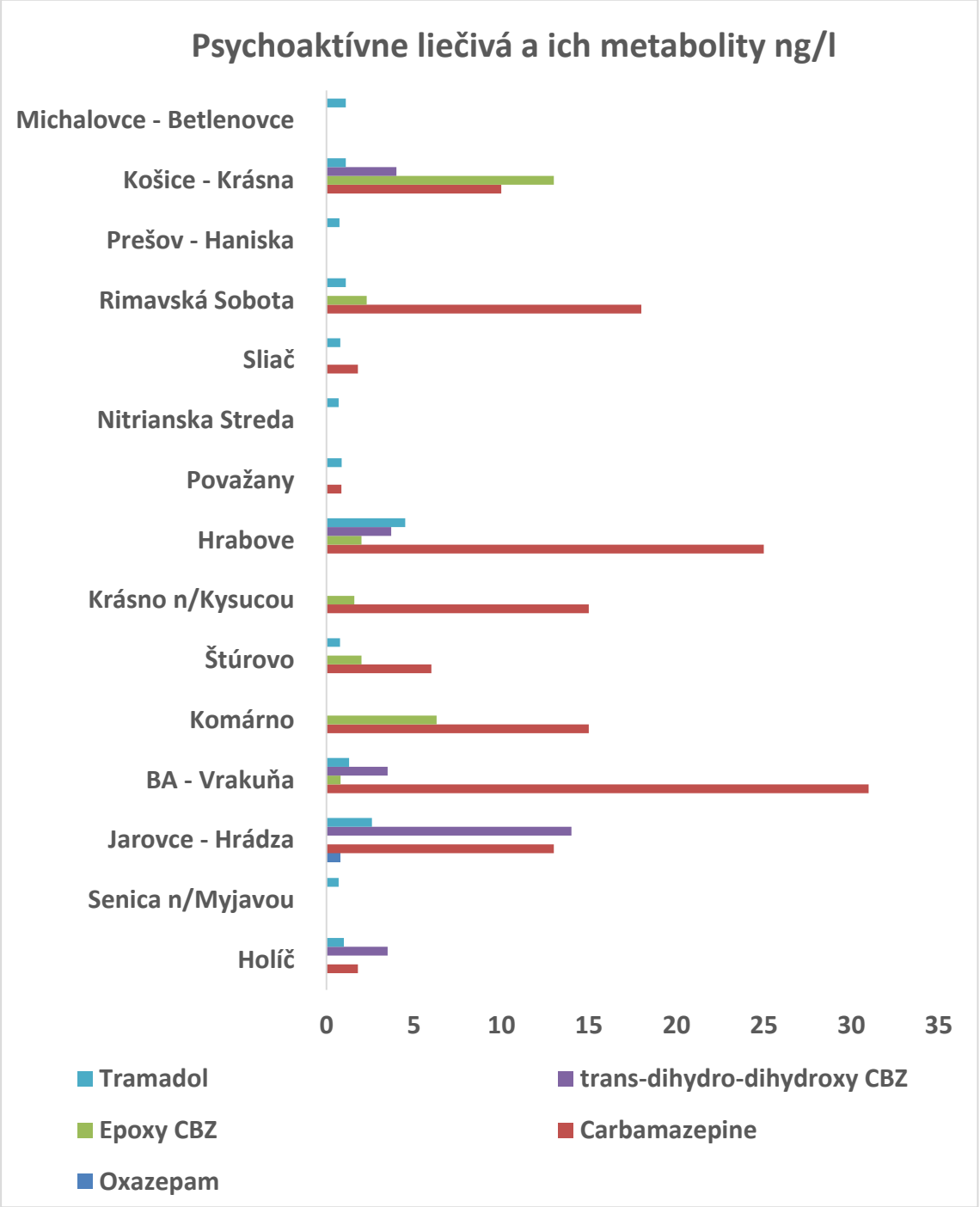
Monitoring vybraných mikropolutantov v povrchových a podzemných vodách Slovenska
Dosiahnuté výsledky monitoringu mikropolutantov pre povrchové vody poukazujú na skutočnosť, že spomedzi všetkých analyzovaných mikropolutantov dominuje zlúčenina kofeín, ktorá bola identifikovaná v každej vzorke v rozsahu od 12 do 290 ng/l (Slaná Sajopüspöki 7.10.2019). Kofeín bol napr. identifikovaný v koncentráciách nad 200 ng/l aj vo vzorkách Váh Komárno 9.4.2019 či vo vzorke vodná nádrž Môťová 29.10.2019. Najnižšie koncentrácie boli dosiahnuté vo vzorke Vajskovský p. pod Chatou 11.4.2019 - 12 ng/l či vo vzorke vodná nádrž Klenovec 22.10.2019. Graf na obrázku 2 je rozdelený podľa farby na vzorky odoberané v jarnom (čierne stĺpce) a jesennom období (modré stĺpce). Podobné výsledky výskytu kofeínu v povrchových vodách Slovenska boli pozorované aj v štúdii Mackuľaka a kol. 2018, kde bol kofeín dominantným mikropolutantom s pomedzi 98 analyzovaných liečiv a drog. Jeho koncentrácie napr. v rieke Váh sa pohybovali aj nad 300 ng/l [12]. Štúdia realizovaná Loosom a kol. 2010 sa zaoberala analýzou polárnych organických kontaminantov nachádzajúcich sa vo vzorkách z rieky Dunaj a jej prítokov. Medzi najčastejšie identifikované zlúčeniny patril aj kofeín (87 ng/l)

[13]. Okrem kofeínu bola v povrchových vodách v koncentráciách nad 250 ng/l identifikovaná aj kontrastná látka iopromid (max 280 ng/l - Poprad Piwniczma 1.10.2019). Bežne sa používa v rádiografických štúdiach, ako sú intravenózne urogramy, mozgová počítačová tomografia (CT) a CT pľúcne angiogramy (CTPA). Ďalšími často identifikovanými liečivami bol venlafaxín (22 krát v koncentrácii do 17 ng/l), oxazepam (22 krát v koncentrácii do 14 ng/l), citalopram (13 krát v koncentrácii do 1,1 ng/l) ale aj ich metabolity ako trans-dihydro-dihydroxy CBZ (24 krát v koncentrácii do 140 ng/l VN Môťová 29.10.2019), oxkarbazepín, O-Desmetylvenlafaxín, Epoxy CBZ a norsertralín.



Obrázok 2. Výskyt legálnej drogy kofeín v povrchových vodách Slovenska.

V podzemných vodách boli identifikované napríklad aj psychoaktívne liečivá. Najvyššie koncentrácie dosahoval karbamazepín, ktorý bol identifikovaný v 12 z 15 vzoriek (od 0,86 do 31 ng/l BA – Vrakuňa). Okrem karbamazepínu boli identifikované aj jeho metabolity trans-dihydro-dihydroxy CBZ (5 z 15 vzoriek) a Epoxy CBZ (7 z 15 vzoriek). Ďalej bol indetifikovaný tramadol a oxazepam. Ich koncentrácie boli vo všetkých vzorkách pod 5 ng/l (Obrázok 3). Podobne výsledky s prienikom psychoaktívnych liečiv do podzemných vôd pozorovali aj v štúdii [14], ktorý poukazujú na obmedzenú schopnosť prírodnej filtrácie zadržiavať najmä karbamazepín.



Obrázok 3. Výskyt vybraných liečiv v podzemných vodách Slovenska.

Účinnosť filtračného zariadenia na báze grafénu na odstraňovanie mikropolutantov z vôd

Filtračné zariadenie na báze grafénu bolo testované na vzorke vody z odtoku pochádzajúceho z psychiatrickej liečebne. Vzorky pred a po filtrácií boli analyzované metódou LC-MS/MS. Výsledky analýz sú znázornené na obrázku 4.

Obrázok 4. Účinnosť odstránenia vybraných mikropolutantov z odtoku z psychiatrickej liečebne pomocou filtračného zariadenia na báze grafénu (KBZ – karbamazepín).

Výsledky potvrdili veľmi dobrú schopnosť grafénu odstraňovať z vody liečivá a ich metabolity. Odtok z psychiatrickej liečebne sa vyznačoval relatívne vysokými koncentráciami psychoaktívnych liečiv ako je napríklad karbamazepín, jeho metabolity (epoxy karbamazepín, trans-dihydro-dihydroxy karbamazepín), či liečiv ako venlafaxín alebo oxazepam. Všetky tieto liečivá boli filtračným zariadením odstránené s vysokou, takmer 100% účinnosťou. Účinnosť grafénu v oblasti odstraňovania liečiv z vôd bola potvrdená viacerými štúdiami. Napríklad Song a kol. sledovali kompozit grafén/MnO_2 a jeho schopnosť odstraňovať zvyšky tetracyklínu z odpadových vôd. Účinnosť odstránenia tetracyklínu zo vzorky odpadovej vody na prítoku do komunálnej ČOV meraná pomocou metódy HPLC bola stanovená na 99,4% [15]. V inej štúdii boli skúmané adsorbenty na báze uhlíkového xerogélu a grafénu na odstraňovanie metronidazolu pri rôznych podmienkach (pH roztoku, teplota, iónová sila, typ vody). Zistilo sa, že adsorpčná kapacita adsorbenta klesala spolu s klesajúcou iónovou silou roztoku a ostávala približne konštantná pri vysokej iónovej sile. To znamená, že väčšie množstvo iónov vo vodnom prostredí neovplyvňuje účinnosť adsorpcie. Najlepšie podmienky adsorpcie boli dosiahnuté pri hodnote pH = 8 [16]. Grafén vo forme 3D hydrogélu bol testovaný na odstraňovanie ofloxacínu z vodného roztoku Ehtesabim et al. Po 48 hodinách sa dosiahla rovnováha, t.j. úplne odstránenie ofloxacínu z roztoku [17].

Záver

V súčasnosti je najmä v oblasti analytickej chémie pozorovaný významný pokrok v možnostiach analýzy širokej skupiny mikropolutantov v rôznych zložkách životného prostredia. Mnohé z týchto mikropolutantov, akými sú práve aj liečivá, drogy, hormóny či pesticídy, sú biologicky značne inertné, čoho dôsledkom je ich následná prítomnosť v rôznych zložkách životného prostredia. V súčasnosti už vieme, že dominantným zdrojom hlavne liečiv, drog a ich metabolitov sú prevažne naše domácnosti, zdravotnícke zariadenia, domovy dôchodcov, ako aj poľnohospodárska výroba, odkiaľ sa mikropolutanty šíria najmä v produkovanej odpadovej vode cez kanalizáciu a čistiareň odpadových vôd až vodného ekosystému. Liečivá a drogy predstavujú širokú skupinu zlúčenín, ktoré sa môžu medzi sebou výrazne líšiť svojimi chemickými a fyzikálnochemickými vlastnosťami. To následne ovplyvňuje ich výskyt, správanie sa či dopad na rôzne zložky životného prostredia. Liečivá, drogy a ich metabolity sa tak môžu postupom času dostávať z povrchových vôd až do podzemných zdrojov a kontaminovať ich. V tejto práci bolo cieľom monitorovať výskyt vybraných mikropolutantov v povrchových a podzemných vodách Slovenska a testovať možný účinný spôsob ich odstránenia z vôd pomocou filtračného zariadenia na báze grafénu.

Z výsledkov práce je možné usudzovať, že najviac zastúpenou zlúčeninou vo vodách Slovenska je legálna droga kofeín, ktorého najvyššia koncentrácia bola detegovaná vo vzorke vody pochádzajúcej z rieky Slaná. Vo vodách Slovenska však boli detegované aj iné zlúčeniny ako napríklad kontrastná látka iopromid, či psychoaktívne liečivá ako napríklad karbamazepín, venlafaxín či tramadol. Filtračné zariadenie na báze grafénu, ktoré bolo testované v rámci tejto štúdie však dosiahlo takmer 100% účinnosť odstránenia týchto látok zo vzorky vody pochádzajúcej z odtoku z psychiatrickej liečebne. Takéto zariadenie teda môže mať potenciálne využitie v prípade terciárneho stupňa dočistenia vôd či už na komunálnej ČOV alebo priamo pri bodovom zdroji znečistenia liečivami akým je napríklad spomínaná liečebňa či nemocnica.

Poďakovanie
Táto práca vznikla s podporou projektov VEGA 1/0558/17, VEGA 1/0343/19, VEGA 1/0096/17, APVV – 17 – 0183 a APVV – 17 – 0119.
*prvý autor má vek do 33 rokov

Literatúra

1. Mackuľak, T., I. Bodík and L. Birošová (2016). Drogy a liečivá ako mikropolutanty. Bratislava, FCHPT STU v Bratislave.
2. Zhou, S., C. Di Paolo, X. Wu, Y. Shao, T.-B. Seiler and H. Hollert (2019). "Optimization of screening-level risk assessment and priority selection of emerging pollutants – The case of pharmaceuticals in European surface waters." Environment International **128**: 1-10.
3. Birošová, L., T. Mackuľak, I. Bodík, J. Ryba, J. Škubák and R. Grabic (2014). "Pilot study of seasonal occurrence and distribution of antibiotics and drug resistant bacteria in wastewater treatment plants in Slovakia." Science of The Total Environment **490**: 440-444.
4. Castiglioni, S., R. Bagnati, R. Fanelli, F. Pomati, D. Calamari and E. Zuccato (2006). "Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy." Environmental Science & Technology **40**(1): 357-363.
5. Roberts, P. H. and K. V. Thomas (2006). "The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment." Science of the Total Environment **356**(1-3): 143-153.
6. Mackuľak, T., J. Škubák, R. Grabic, J. Ryba, L. Birošová, G. Fedorova, V. Špalková and I. Bodík (2014). "National study of illicit drug use in Slovakia based on wastewater analysis." Science of the Total Environment **494**: 158-165
7. Mackuľak, T., I. Bodík and L. Birošová (2020). Drogy a liečivá okolo nás. Bratislava, Slovakia, Spektrum STU v Bratislave.
8. Pacheco, S., M. Medina, F. Valencia and J. Tapia (2006). "Removal of Inorganic Mercury from Polluted Water Using Structured Nanoparticles." Journal of Environmental Engineering **132**(3): 342-349.
9. de Andrade, J. R., M. F. Oliveira, M. G. C. da Silva and M. G. A. Vieira (2018). "Adsorption of Pharmaceuticals from Water and Wastewater Using Nonconventional Low-Cost Materials: A Review." Industrial & Engineering Chemistry Research **57**(9): 3103-3127.
10. Reddy, A. V. B., M. Moniruzzaman, Y. V. M. Reddy and G. Madhavi (2019). Graphene-based nanomaterials for the removal of pharmaceuticals in drinking water sources. Graphene-Based Nanotechnologies for Energy and Environment, Elsevier**:** 329-358.
11. Santhosh, C., V. Velmurugan, G. Jacob, S. K. Jeong, A. N. Grace and A. Bhatnagar (2016). "Role of nanomaterials in water treatment applications: A review." Chemical Engineering Journal **306**(Supplement C): 1116-1137.
12. Mackuľak, T., M. Czölderová, P. Brandeburová, A. Grenčíková, R. Grabic, I. Bodík, A. Vojs Staňová, D. Žabka and I. Horáková (2018). Výskyt a správanie sa liečiv a drog v povrchových vodách Slovenska. 10. bienálna konferencia s medzinárodnou účasťou Odpadové vody 2018. Štrbské Pleso, Asociácia čistiarenských expertov Slovenskej republiky. **1:** 116-122.
13. Loos, R., G. Locoro and S. Contini (2010). "Occurrence of polar organic contaminants in the dissolved water phase of the Danube River and its major tributaries using SPE-LC-MS2 analysis." Water research **44**(7): 2325-2335.
14. Nagy-Kovács, Z., B. László, E. Fleit, K. Czichat-Mártonné, G. Till, H. Börnick, Y. Adomat and T. Grischek (2018). "Behavior of organic micropollutants during river bank filtration in Budapest, Hungary." Water **10**(12): 1861.

15. Song, Z., Y.-L. Ma and C.-E. Li (2019). "The residual tetracycline in pharmaceutical wastewater was effectively removed by using MnO2/graphene nanocomposite." Science of The Total Environment **651**: 580-590.
16. Segovia-Sandoval, S. J., L. M. Pastrana-Martínez, R. Ocampo-Pérez, S. Morales-Torres, M. S. Berber-Mendoza and F. Carrasco-Marín (2020). "Synthesis and characterization of carbon xerogel/graphene hybrids as adsorbents for metronidazole pharmaceutical removal: Effect of operating parameters." Separation and Purification Technology **237**: 116341.
17. Ehtesabi, H., Z. Bagheri and M. Yaghoubi-Avini (2019). "Application of three-dimensional graphene hydrogels for removal of ofloxacin from aqueous solutions." Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management **12**: 100274.

AKO VPLÝVA ZACHYTÁVANIE SULFÁNU Z RECIRKULOVANÉHO BIOPLYNU NA CHOD ANAERÓBNEHO REAKOTRA?

Nikolas Gróf, Kristína Hencelová, Miroslav Hutňan

Oddelenie environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

Úvod

Bioplyn je alternatívna obnoviteľná energia a zelená energia, ktorá je produkovaná z čistiarní odpadových vôd, skládok, bioplynových staníc [1]. Bioplyn obsahuje 50–65% metánu (CH_4), 30–45% oxidu uhličitého (CO_2), vlhkosť a stopy sírovodíka (H_2S)[2]. Zloženie bioplynu závisí od kvality substrátu a stavu digestora. Bioplyn bez procesu upravenia obsahuje malé percento nečistôt, ako je sírovodík (H_2S), amoniak (NH_3) a siloxány. Existencia týchto zložiek v bioplyne ovplyvňuje kvalitu bioplynu a obmedzuje jeho použitie. Na čistenie bioplynu sú k dispozícii rôzne metódy, ako napríklad fyzikálna absorpcia, chemická absorpcia, membránová separácia, kryogénna separácia a metódy chemickej konverzie. Väčšina technológií používaných na odstraňovanie sulfidov je zameraná na znižovanie koncentrácie sulfánu v bioplyne pre jeho ďalšie využitie [3, 4]. Cieľom tejto práce je zistiť, aký vplyv bude mať technológia odstraňovania sulfánu v recirkulovanom bioplyne na zníženie sulfidovej inhibície anaeróbnych procesov.

Experimentálna časť

Experiment bol uskutočnený v UASB reaktore (obr. 1) s prevádzkovým objemom 3,9 l . Tento reaktor bol na začiatku merania inokulovaný kalom pochádzajúcim z ČOV Devínska Nová Ves. Anaeróbny kal mal počiatočnú koncentráciu celkovej sušiny 19,48 $g.l^{-1}$ a celková strata žíhaním bola 8,24 $g.l^{-1}$ (57,7%) a prevádzkoval sa pri mezofilnej teplote (37°C). Hodnota pH kalu bola 7,82. Objemový prietok substrátu počas prevádzky sa postupne zvyšoval na 6,5 $l.d^{-1}$, čo predstavuje zdržnú dobu približne 14 hodín. Syntetický substrát, pozostávajúci z glukózy, octanu sodného, makro a mikronutrientov, bol privádzaný do spodnej časti reaktora pomocou peristaltického čerpadla. Substrát postupoval smerom nahor cez kalové lôžko tvorené vrstvou biomasy. V hornej časti reaktora sa pomocou separátora plyn – kvapalina – tuhé častice (G-L-S separátor) biomasa a bioplyn oddelili od vyčistenej vody. Množstvo bioplynu bolo merané pomocou bubnového plynomeru. Po ukončení fázy nábehu reaktora sa do systému začala pridávať síra vo forme síranu sodného. Zároveň sa spustila prevádzka externej absorpcie sulfánu s regeneráciou absorbenta. Na horný vývod reaktora sa zaviedol rozdeľovací element, ktorý zabezpečoval recirkuláciu bioplynu a simultánne odvod vyprodukovaného bioplynu. Recirkulácia prebiehala prostredníctvom peristaltického čerpadla, ktoré prečerpávalo bioplyn cez protiprúdnu absorpčnú kolónu. Absorpčná kolóna bola vyplnená plastovými elektroinštalačnými rúrkami, na zvýšenie povrchu pre fázový prestup sulfánu z bioplynu do vody, ktorá bola použitá ako absorpčné činidlo. Prečistený bioplyn bol privádzaný cez rozdeľovací element späť do vrchnej časti reaktora.

Voda obohatená o sulfán bola odvádzaná gravitačne do regeneračnej kolóny, kde oxidáciu zabezpečovalo prevzdušňovanie. V regeneračnej kolóne prebiehalo odstraňovanie sulfánu vo forme elementárnej síry a síranov. Voda ďalej prechádzala cez dosadzovaciu nádrž a bola akumulovaná v kadičke odkiaľ bola spätne prečerpávaná do absorpčnej kolóny.

Počas dlhodobej prevádzky laboratórneho modelu boli v anaeróbnom reaktore sledované parametre ako pH, CHSK, $N\text{-}NH_4$, $P\text{-}PO_4$, NMK, sulfidy a sírany. Okrem toho bolo merané množstvo vyprodukovaného bioplynu (pri laboratórnej teplote) a jeho zloženie. Analýzy sme vykonávali z filtrovanej vzorky.

Obr. 1 Laboratórny UASB reaktor s externým odstraňovaním sulfánu z recirkulovaného bioplynu

Výsledky a diskusia

Nábeh anaeróbneho UASB reaktora sme začali pri objemovom zaťažení 0,5 $kg.m^{-3}.d^{-1}$. Úspešnú granuláciu sme dosiahli až v 218. deň, následne sme z reaktora odberali 2 l kalu na test maximálnej špecifickej metanogénej aktivity (MŠMA). Po ukončení MŠMA testov a ustálení produkcie bioplynu, sme pokračovali v prevádzke reaktora, ktorú môžeme rozdeliť na 4 fázy.

Prvá fáza

V 224. deň sme začali dávkovať síru do reaktora (125 mg/l SO_4^{2-}). Z obr. 2 vyplýva, že nízka koncentrácia síranov má priaznivý vplyv na produkciu bioplynu. Produkcia sa pohybovala v rozmedzí 16 – 17 l/d, čo je približne o 1 l/d viac ako pred dávkovaním síranov do reaktora (15 – 16 l/d). Na obr. 3 sú znázornené koncentrácie kvalitatívnych parametrov na výstupe z reaktora, z čoho môžeme konštatovať, že táto koncentrácia nemá vplyv na odstránenie amoniakálneho dusíka ($N\text{-}NH_4$), celkového dusíka (N_C) ani fosforečnanového fosforu ($P\text{-}PO_4$).

Druhá fáza

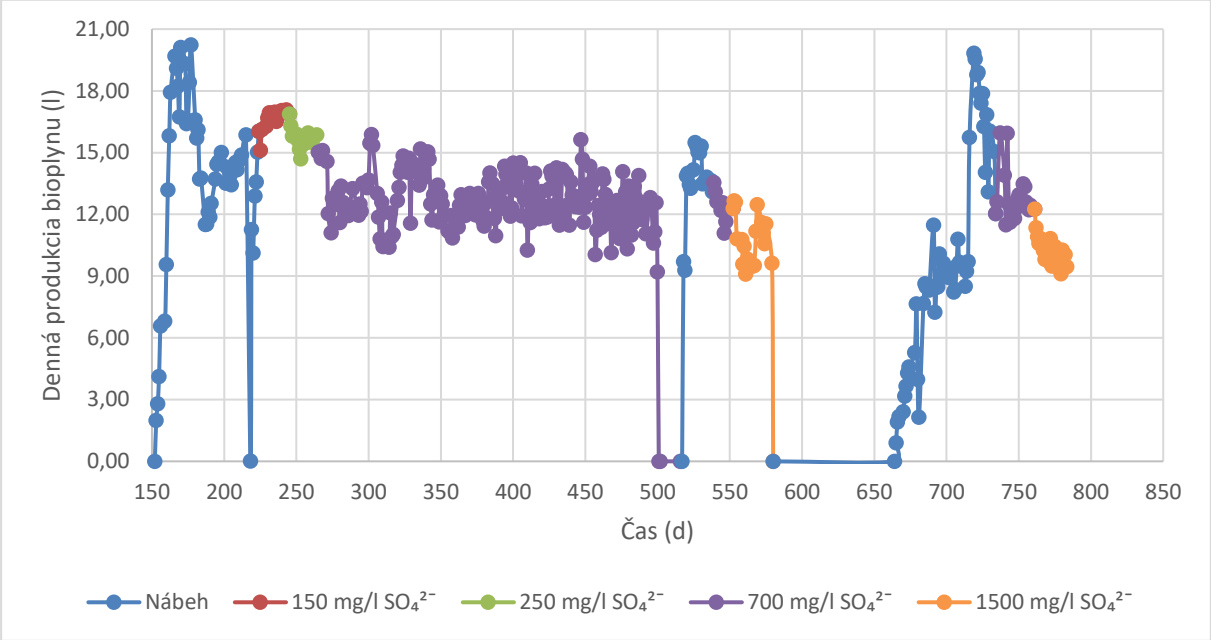
V 245. deň sme zvýšili koncentráciu síranov na 250 mg/l. Na obr. 2 vidno pokles v produkcii bioplynu na pôvodnú hodnotu (15 – 16 l/d), čo môže byť spôsobené tým, že už táto koncentrácia síranov má nepriaznivý vplyv na proces. Z obr. 3 môžeme vidieť, že zvýšenie koncentrácie síranov má nepriaznivý vplyv na odstránenie $N\text{-}NH_4$ a N_C. Koncentrácia všetkých foriem dusíka sa na výstupe zdvojnásobila. Koncentrácia fosforu sa mierne zvýšila z 9 mg/l na 13 mg/l. Od tejto fázy sme začali sledovať aj výstupnú koncentráciu síranov ($SO_4^{2-}{}_{out}$).

Tretia fáza

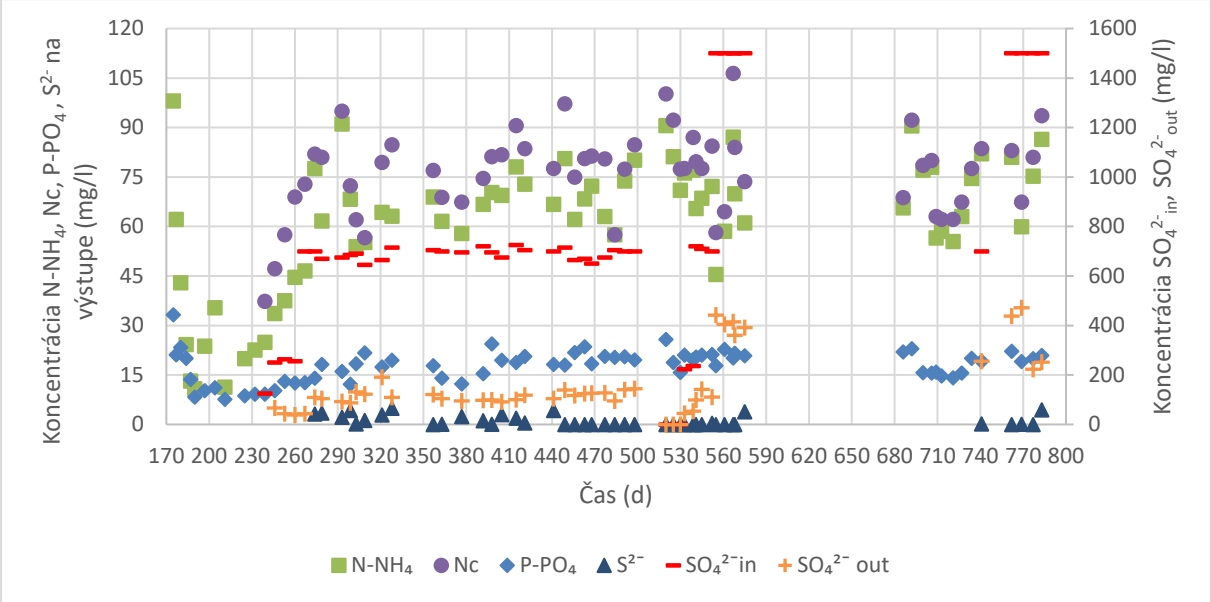
265. deň (734. deň) sme opäť zvýšili koncentráciu síranov na 700 mg/l. Táto koncentrácia už mala výraznejší vplyv na celý proces. Na obr. 2 môžeme vidieť pokles produkcie bioplynu, čo sa aj očakávalo na základe uskutočnených BMP testov. Produkcia klesla približne o 2 – 4 l/d. Z výstupných parametrov (obr. 3) môžeme konštatovať zhoršenie kvality výstupnej kalovej vody, výstupné koncentrácie kvalitatívnych parametrov sa približne zdvojnásobili. V tejto fáze sme začali sledovať už aj sulfidy (S^{2-}) na výstupe z reaktora. Počas prevádzky koncentrácia sulfidov v kalovej vode nepresiahla hodnotu 5 mg/l.

Štvrtá fáza

Táto fáza začala 552. deň (761. deň), keď sme zvýšili koncentráciu síranov na 1 500 mg/l. Na obr. 2 môžeme vidieť pokles v produkcii v bioplynu približne o 1 – 3 l/d. Táto koncentrácia nemala vplyv na odstránenie $N\text{-}NH_4$, N_C, $P\text{-}PO_4$, S^{2-} ale výrazne sa zvýšila koncentrácia síranov na výstupe z reaktora (obr. 3).

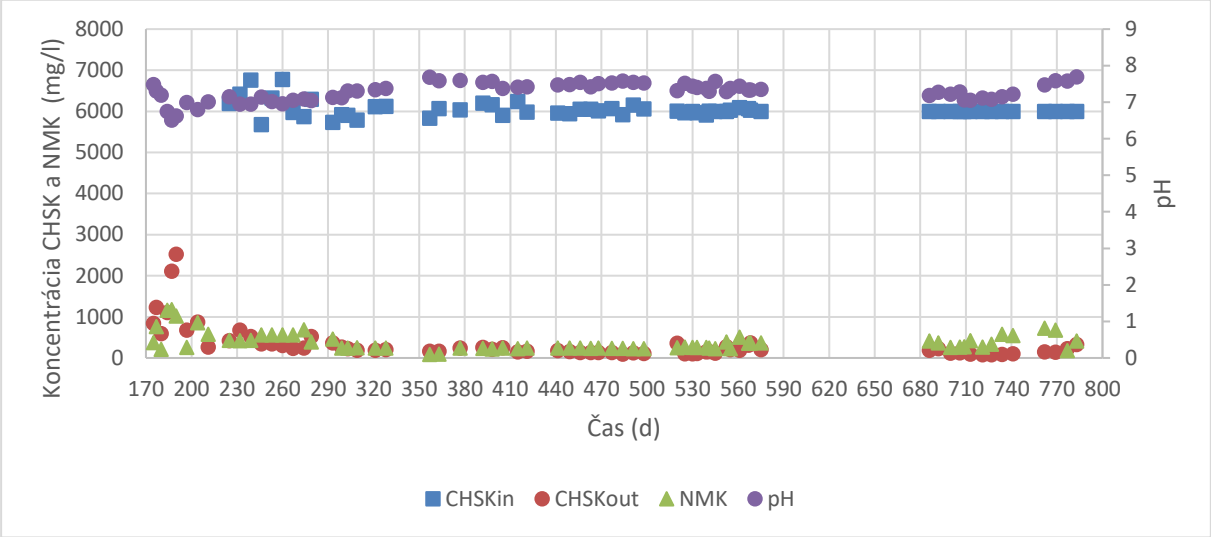


Obr. 2 Denná produkcia bioplynu



Obr. 3 Kvalitatívne parametre

Na obr. 4 môžeme vidieť, že hodnota pH bola 7,5 počas celej prevádzky, iba na začiatku nábehu (187. deň) nám klesla hodnota na 6,5, čo mohlo by byť zapríčinená preťažením reaktora. Preťaženie reaktora nám indikovalo aj výrazné zvýšenie koncentrácie NMK (1 000 – 1 200 mg/l) a CHSK (2000 – 2 500 mg/l) na výstupe. Účinnosť odstránenia CHSK bola nad 90%.



Obr. 4 pH a koncentrácia CHSK, NMK na výstupe z UASB reaktora

Absorpcia sulfánu

Počas prevádzky sme posudzovali aj vplyv absorpcie sulfánu v recirkulovanom prúde bioplynu na anaeróbny proces prebiehajúci v UASB reaktore. Vychádzali sme zo stanovených hodnôt zloženia bioplynu, ktoré sú uvedené v Tab. 1. Pri prvej analýze zloženia bioplynu, ktorá sa uskutočnila v 223. deň merania, ešte nedochádzalo ku recirkulácii a nebola do systému pridávaná síra. Avšak už pri tomto stanovení bioplyn obsahoval 780 ppm sulfánu. Prítomnosť sulfánu v bioplyne bola pravdepodobne spôsobená síranmi, ktoré obsahovala voda použitá na výrobu syntetického substrátu. Následné zvyšovanie koncentrácie síranov na 125 mg/l (prvá fáza) spôsobilo nárast množstva sulfánu v bioplyne na hodnotu 3 940 ppm. Zavedenie absorpcie sulfánu z recirkulovaného bioplynu, zabezpečilo pokles koncentrácie H_2S o viac ako polovicu.

Následný deň (245. deň) sme znova zvýšili koncentráciu síranov na 250 mg/l (druhá fáza). Po prerušení recirkulácie sa kvalita bioplynu opäť zhoršila. Množstvo metánu kleslo v 251. deň až pod 60%. Ešte v ten deň sme opäť zapojili recirkuláciu. V 258. deň sme opäť zmerali zloženie bioplynu. Po 8 dňoch prevádzky absorpcie sulfánu v recirkulovanom prúde bioplynu, došlo ku redukcii sulfánu na 3 180 ppm. Taktiež sa nám podarilo znížiť aj množstvo H_2 na hodnotu 370 ppm. Množstvo metánu však pokleslo na 67,3%. V 260. deň sme recirkuláciu odpojili a o 4 dni neskôr sme stanovili zloženie bioplynu. Keďže už nedochádzalo ku odstraňovaniu sulfánu, množstvo sulfánu vzrástlo na 13 970 ppm. Obsah metánu bol približne rovnaký (67,2%) ale množstvo vodíka v bioplyne vzrástlo na hodnotu 7 010 ppm.

265. deň začala tretia fáza prevádzkovania reaktora, kedy sme zvýšili koncentráciu síranov na 700 mg/l. Bioplyn sme nechali recirkulovať po dobu 9 dní a následne sme merali zloženie bioplynu. Množstvo sulfánu vzrástlo na hodnotu 16 520 ppm, to mohlo byť spôsobené tým, že prietok recirkulovaného bioplynu bol nízky (10 l/d). Ďalší deň sme zvýšili prietok recirkulovaného bioplynu na 30 l/d. Absorpčná kolóna bola prevádzkovaná 20 dní po ktorých nasledovalo opätovné zmeranie zloženie bioplynu (295. deň). Z nameraných hodnôt (tab. 1) vidno, že zvýšenie prietoku malo priaznivý vplyv na kvalitu bioplynu. Obsah metánu vzrástol na 78,1%, zároveň pokleslo množstvo sulfánu v bioplyne na 12 890 ppm. Avšak detegované množstvo sulfánu je stále vysoké, a preto sme navýšili prietok recirkulovaného bioplynu na 65 l/d. Po 33 dňoch prevádzkovania absorpčnej kolóny sme opäť zmerali zloženie bioplynu. Zvýšenie prietoku zabezpečilo pokles sulfánu v bioplyne na hodnotu 7 970 ppm. Vykonali sme kontrolné meranie pH v regeneračnej kolóne. Optimálne pH na zrážanie síranov na elementárnu síru je 7. Avšak z kontrolného merania bol zistení pokles pH na 4. Pre zabezpečenie požadovanej hodnoty pH sme začali do zásobnej nádrže pridávať hydrogénuhličitan sodný. Ďalšie meranie sme vykonali až 376. deň. Obsah metánu vzrástol na 83% a množstvo sulfánu v bioplyne kleslo na 4 030 ppm. Taktiež sa nám podarilo znížiť množstvo vodíka v bioplyne na 715 ppm. V 393. deň sme prerušili recirkuláciu bioplynu a po 4 dňoch sme vykonali meranie na zloženie bioplynu. Obsah metánu klesol na 66,2%, množstvo sulfánu vzrástlo až na 19 960 ppm. Vodík bol na úrovni 27 430 ppm. Ihneď po meraní sme naspať zapojili recirkuláciu bioplynu a následný deň (398. deň) sme zmerali opätovne zloženie bioplynu. Z výsledkov môžeme konštatovať, že množstvo sulfánu kleslo na hodnotu 8 400 ppm čím sa zároveň zlepšila kvalita bioplynu. Obsah metánu sa zvýšil na 73,7%. Ďalšie meranie bolo vykonané 498. deň, kedy obsah metánu mierne klesol (74,8%) v bioplyne. Množstvo sulfánu kleslo až na 3 720 ppm rovnako aj vodík sklesol na 1 710 ppm.

Po dlhšej odstávke a znovunabiehania reaktora sme vykonali meranie bioplynu až 728. deň, kedy ešte nebola do systému dávkovaná síra. Zloženie bioplynu bolo približne rovnaké ako pri prvej analýze (223.deň) pred dávkovaním síranov. 552. deň začala štvrtá fáza prevádzkovanie reaktora, kedy sme zvýšili koncentráciu síranov na 1 500 mg/l. Prvé meranie sme vykonali až 763. deň, kedy recirkulácia bola zapnutá. Obsah metánu vzrástol na 79,7% (tab. 1), obsah sulfánu bol 9 730 ppm. Dvakrát sme ešte opakovali meranie zloženie bioplynu a približne nám zloženie zostalo rovnaké. 779. deň sme recirkuláciu odpojili a po 4 dňoch sme merali zloženie bioplynu. Sulfán v bioplyne vrástol na hodnotu 24 040 ppm, obsah metánu sklesol na 70,4%.

Tab. 1 Zloženia bioplynu a koncentrácia sulfidov

	Recirkulácia	Deň	CH_4 (%)	CO_2 (%)	O_2 (%)	H_2 (ppm)	H_2S (ppm)	S^{2-} ($mg.l^{-1}$)
Pôvodné	**Off**	223	68,4	32,1	0,7	<1 000	780	-
Prvá	**Off**	231	67,6	30,2	0,7	<1 000	3 940	-
fáza	**On**	244	73,1	23,1	0,8	<1 000	1 860	-
Druhá	**Off**	251	59,2	24,6	2,7	<1 000	<5 000	-
fáza	**On**	258	67,3	22,4	1,7	370	3 180	-
	Off	264	67,2	31,4	0,5	7 010	13 970	3,17
Tretia	**On**	274	68,1	26,6	0,7	6 300	16 520	0,00
fáza	**On**	295	78,1	16,4	0,4	9 070	12 890	0,00
	On	329	78,7	16,2	0,5	4 480	7 970	0,00
	On	376	83,0	10,6	0,5	715	4 030	0,00
	Off	397	66,2	17,5	1,6	27 430	19 960	4,18
	On	398	73,7	14,3	1,5	7 960	8 400	0,00
	On	468	77,9	16,2	0,5	9 010	8 760	0,00
	On	491	81,2	12,8	1,2	7 082	6 810	0,00
	On	498	74,8	9	1,2	1 713	3 720	0,00
Pôvodné	**Off**	728	70,2	28,3	0,6	160	580	-
Štvrtá	**On**	763	79,7	14,8	0,3	8 041	9 730	0,00
fáza	**On**	771	80,8	11,8	0,8	7 250	8 580	0,00
	On	775	79,8	13,5	0,7	6 070	8 360	0,00
	Off	783	70,4	25,9	0,5	4 020	24 040	4,4

Záver

Dávkovanie síranov spoločne so syntetickým substrátom do UASB rektora ovplyvňuje produkciu bioplynu. V prípade nízkych množstiev síranov spôsobuje mierne zvýšenie produkcie bioplynu, čím sa potvrdili výsledky testov bioplynového potenciálu. Pred prídavkom síranov sa produkcia pohybovala na hodnote 15 $l.d^{-1}$. Počas dávkovania syntetického substrátu s koncentráciou síranov 125 $mg.l^{-1}$, dochádzalo ku nárastu produkcie na približne 17 $l.d^{-1}$. Ďalším zvyšovaním koncentrácie síranov však produkcia bioplynu opäť klesala. Počas dávkovania 1 500 $mg.l^{-1}$ síranov, sa produkcia dostala na hodnotu 10 $l.d^{-1}$. Rovnako má negatívny vplyv na odstraňovanie $N\text{-}NH_4$, $P\text{-}PO_4$ a ďalších dusíkatých zlúčenín. Pokles efektivity odstránenia týchto kvalitatívnych ukazovateľov bol najviac viditeľný v prípade dávkovania 250 $mg.l^{-1}$ síranov.

Recirkulácia bioplynu s absorpčným odstraňovaním sulfánu sa preukázala ako efektívna metóda redukcie sulfánu v bioplyne. Počas prevádzky recirkulácie sa nám podarilo znižovať koncentrácie sulfánu a taktiež zlepšovať kvalitu bioplynu. Najvyššie dosiahnuté hodnoty metánu boli 81,2% a 83%. Z hľadiska sulfánu, pri dlhodobej prevádzke recirkulácie sa dosahovali vysoké účinnosti odstraňovania sulfánu z bioplynu. Po odpojení recirkulácie došlo ku opätovnému nárastu koncentrácie H_2S v bioplyne na hodnotu 24 040 ppm.

Našim cieľom bolo zistiť aký vplyv bude mať recirkulácia bioplynu s odstraňovaním sulfánu na sulfidovú inhibíciu anaeróbneho procesu. V prípade vypnutia recirkulácie bioplynu dochádzalo k zvýšeniu koncentrácie sulfidov

v reaktore. Pri opätovnom spustení recirkulácie bioplynu cez kolónu nastal pokles v koncentrácii sulfidov, z čoho môžeme konštatovať, že inhibičný vplyv sulfidov je čiastočne potláčaní.

Poďakovanie
Túto prácu podporila Slovenská grantová agentúra pre vedu VEGA (grant 1/0772/16).

Literatúra

[1] A. O. Avcioğlu and U. Türker, "Status and potential of biogas energy from animal wastes in Turkey," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 3, pp. 1557–1561, 2012.
[2] N. Tippayawong and P. Thanompongchart, "Biogas quality upgrade by simultaneous removal of CO2 and H2S in a packed column reactor," *Energy*, vol. 35, no. 12, pp. 4531–4535, 2010.
[3] I. Angelidaki *et al.*, "Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives," *Biotechnol. Adv.*, vol. 36, no. 2, pp. 452–466, 2018.
[4] S. Sahota *et al.*, "Review of trends in biogas upgradation technologies and future perspectives," *Bioresour. Technol. Reports*, vol. 1, pp. 79–88, Mar. 2018.

ZRÁŽANIE SULFIDOV Z ODPADOVÝCH VÔD POMOCOU KOAUGULANTOV S OBSAHOM ŽELEZA

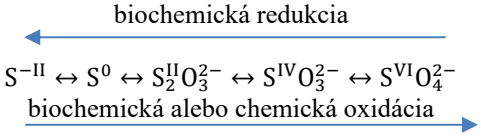
Zuzana Imreová, Bibiana Kožárová, Miloslav Drtil

Oddelenie environmentálneho inžinierstva, FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

Abstrakt
Sulfidy vznikajú v anaeróbnych podmienkach kanalizačnej siete a môžu sa podieľať na korózii betónových a kovových častí stokových sietí. Zároveň pôsobia nepríjemne, pokiaľ sa vo forme sulfánu dostávajú do ovzdušia. Možností eliminácie sulfidov (S^{2-}) v OV je viac, avšak zvolili sme dostupné koagulanty s obsahom železa (Fe^{2+} resp. Fe^{3+}). Skúmali sme vplyv na zrážanie S^{2-} a určovali sme pomer Fe:S potrebný pre ich maximálne odstránenie. Vzorka OV bola z priemyselného podniku a obsahovala 20 mg/l S^{2-}. V prípade koagulácie s trojmocným železom sme dosiahli účinnosti nad 80% až pri pomere 3,5 a vyššom. V prípade Fe^{2+} bola podobná účinnosť dosiahnutá už pri pomere 1. Dôležitým faktorom pre tvorbu zrazenín FeS je tiež pH. Koagulácia bola realizovaná pri pH 6,2, ktoré je bežné pre skúmanú vzorku. Sledovalo sa tiež, aký vplyv bude mať tento parameter na dávku koagulantu, nakoľko sa predpokladá, že pri vyššom pH sa budú tvoriť kompaktnejšie zrazeniny.

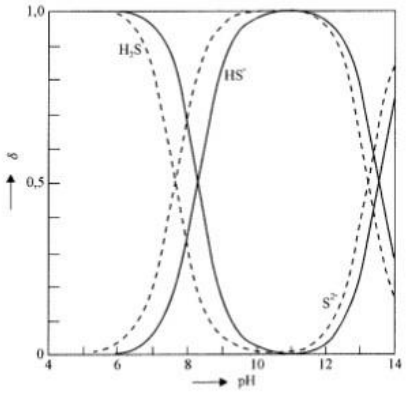
Úvod

Problematika vplyvu odpadovej vody (OV) na kanalizačnú sieť je už dlhodobo známa. Avšak v súčasnosti sa čoraz viac stáva viditeľnejšou a tiež senzoricky vnímanou. Korózia betónových častí v dôsledku vzniku agresívnej kyseliny sírovej je jedným z dôsledkov výskytu síry v OV. Ďalším je zápach šíriaci sa v okolí čerpacích staníc, či poklopov kanalizačných šácht, ktoré sú súčasťou mestských komunikácií. Vo veľkej miere sú to sulfidy, ktoré vznikajú biochemickou redukciou síranov.



Obr. 1: Schéma oxidačno-redukčných reakcií jednotlivých foriem síry (Pitter, 2015)

V oblasti mestskej kanalizácie s pripojeným priemyselným producentom, ktorý prispieva sulfidmi boli namerané koncentrácie sulfánu na úrovni 800 ppm. Pre komunálne kanalizačné systémy s tlakovým spôsobom prepravy OV sa hodnoty bežne pohybujú na úrovni 100 – 300 ppm. Z hľadiska korózie tieto koncentrácie predstavujú najväčšie riziko. Z pohľadu obyvateľstva dochádza k nariadeniu nad kanalizačnými poklopmi, preto je často detegovaný problém zápachu, nakoľko koncentrácie namerané nad týmito poklopmi boli na úrovni 1-5 ppm. Koncentrácie, ktoré sú minimálne zachytené čuchovými receptormi sú rádovo nižšie. Dôležitými faktormi sú zároveň pH a teplota, ktoré vplývajú na koncentrácie plynného sulfánu. Z obr. 2 vyplýva, že pri nižšom pH bude rovnováha na strane nedisociovanej formy H_2S, preto jednou z možností ako udržať sulfidy v disociovanej forme S^{2-} je upravovať pH na silne alkalické hodnoty (Talaiekhozani, 2016). Predstavuje to však zvýšené náklady a príspevok anorganických solí do OV, ktoré sa neskôr na ČOV neodstraňujú.



Obr. 2: Distribučný diagram H_2S – HS^- - S^{2-} **(**vľavo), popis tvorby zápachu a korózie (vpravo, Pitter 2015)

Z pohľadu eliminácie sulfidov a teda aj ich následnej transformácie na zapáchajúci sulfán sa javí zaujímavé riešenie dávkovanie železnatých iónov priamo do kanalizácie. Podľa reakcie (1) sa sulfidy vyzrážajú v reakcii s Fe^{2+} a spolu s OV budú transportované až na ČOV.

$$Fe^{2+} + H_2S \rightarrow FeS + 2H^+ \qquad (1)$$

Potenciál tohto riešenia je v tom, že po prítoku do oxickej zóny čistiaceho procesu sa Fe^{2+} zoxidujú na Fe^{3+} a následne budú viazať PO_4-P. Zamerali sme pozornosť na problematickú mestskú stokovú sieť s priemyselným producentom. Cieľom bolo v laboratórnych podmienkach overiť vplyv zdržnej doby na produckiu sulfidov v OV. Následne sme použili koagulačné činidlá s obsahom Fe^{2+} resp. Fe^{3+}, ktoré sa bežne dávkujú na ČOV pre zrážanie fosforu (Drtil M., 2007). Zisťovali sme potrebnú dávku pre vyzrážanie sulfidov z OV a teda pre elimináciu zápachu.

Materiál a metódy

Vzorky sme odoberali priamo zo zdroja OV. Komunálnu OV bez prítoku priemyslu sme vďaka prevádzkovateľovi stokovej siete odobrali z kanalizačnej šachty. Vzorku priemyselného producenta sme odobrali pred vstupom do tlakovej kanalizácie. Použité boli jednoduché odoberacie zariadenia. Nakoľko boli analýzy realizované ihneď po prevoze do laboratória, nebolo potrebné vzorky stabilizovať. V kyslíkovej banke (celkom 6) sme uzavreli vzorky OV s tým, že najprv boli zmerané parametre pH, ORP, CHSK, $SO4^{2-}$ a S^{2-}. Zvolili sme si časový interval 1 hod, 3 hod, 5 hod a 7 hod, kedy sme odoberali vzorku a stanovovali rovnaké parametre ako v pôvodnej vzorke. Sledovali sme tým vplyv zdržnej doby OV v anaeróbnych podmienkach. O tom, či sme ich dosiahli nám hovoril parameter ORP. Podľa Huisman (2001) je potrebná zdržná doba v rozsahu 4 - 6 hod. V ďalšom kroku sme stanovili CHSK, S^{2-} a pH v pôvodnej vzorke bez použitia koagulačného činidla. Následne sme realizovali zrážanie sulfidov využitím koagulácie. Po spustení miešania sme pridali koagulant a zavreli kyslíkovú banku. Po 5 minútach sme miešadlo spomalili na čo najnižšie otáčky po dobu 15 min. Následne sme banky otvorili, zmerali pH a nechali sedimentovať. pH sme neupravovali nakoľko uvažujeme, že v kanalizácii sa počas odvádzania OV nebude upravovať tiež. Následne sme stanovili parametre CHSK, S^{2-} a ORP. Postup sme opakovali pre zvolené dávky koagulantu s obsahom Fe^{3+} iónov, ale najmä Fe^{2+} iónov. Parametre pH a ORP sme merali pomocou sond pripojených k prístroju Hach HQ40. Stanovenie CHSK, SO_4^{2-}, S^{2-} sme realizovali pomocou kyvetových testovacích sád Hach: LCK 153, LCK 653, LCA 704.

Výsledky a diskusia

Prvá časť experimentu bola zameraná na vplyv zdržnej doby (Tab.č.1) a tvorbu sulfánu redukciou síranov. Sledovali sme tým prítomnosť sírany redukujúcich baktérií.

Tab.č.1: Hodnoty ukazovateľov pri rôznych zdržných dobách pre komunálnu (KOV) aj priemyselnú OV (POV)

Zdržná doba (hod)	**Parametre**					
	ORP		S^{2-} (mg/l)		SO_4^{2-} (mg/l)	
	KOV	POV	KOV	POV	KOV	POV
0	198,3	109	0	0,079	79,7	63,2
1	80,4	9,6	0	0	67,8	73,7
3	63,3	-47,1	0,01	0	69,3	68,4
5	59,0	-85,5	0,034	0	50,9	61,5
7	43,7	-124,4	0,12	0	51,2	67,2

Hodnoty pH sa výrazne nemenili, pohybovali sa na úrovni 7,4. CHSK mierne kleslo z 577 mg/l na úroveň 540 mg/l. Z dosiahnutých hodnôt sme nedokázali jednoznačne potvrdiť prítomnosť síran redukujúcich baktérií. V priemyselnej OV je pravdepodobné, že baktérie sú buď v minimálnej miere zastúpené, resp. nemajú vhodné podmienky pre rast a redukciu síranov. V komunálnej OV sa môže javiť zvyšovanie koncentrácie sulfidov. Podľa Huisman (2001) sa biofilm najčastejšie zachytáva na stenách stokovej siete, alebo je prítomný v sedimentoch. V našom prípade sme experimenty realizovali v sklenených nádobách, a biofilm sa nemal kde zachytiť. V poslednej časti sme nechali vzorku OV uskladnenú pri laboratórnej teplote s určitým množstvom NL, a sulfidy sa začali po 24 hodinách tvoriť, čo potvrdzuje predpoklad, že sedimenty a zachytávanie biomasy hrá dôležitú úlohu pri redukcii síranov na sulfidy. Po 24 hod stúpla ich koncentrácia na 4 mg/l. V ďalšej časti experimentu bolo cieľom zistiť, aký pomer železa ku síre je potrebný na vyzrážanie sulfidov z OV. Dávkovali sme ióny železnaté a železité.

Tab.č.2: Namerané hodnoty ukazovateľov vo vzorke pred koaguláciou

Vzorka	**CHSK $_0$**	**$S^{2-}{}_0$**	**pH$_0$**
	c [mg/l]	c [mg/l]	-
OV pred koag. s Fe^{2+}	3150	21	6,2
OV pred koag. s Fe^{3+}	2286	19	6,2

Účinnosť zrážania sulfidov bola na úrovni 85 % (Tab.č.3) pre obe činidlá, avšak v prípade železitých iónov bol potrebný vyšší pomer Fe : S. Dôležitú úlohu v tomto experimente zohrávalo pH. Podľa Pitter (2015) je ideálny rozsah pre zrážanie sulfidov železa na úrovni neutrálneho až alkalického. Je však potrebné brať do úvahy aj tvorbu ďalších významných zlúčenín, ako sú hydroxidy železa, či uhličitan železnatý. Zároveň sa počas dávkovania koaguluje aj CHSK, čo pri vodách s vyššími hodnotami tohoto parametra môže mať pozitívny vplyv.

Tab.č.3: Namerané hodnoty ukazovateľov po pridaní koagulačného činidla (Fe^{2+}/Fe^{3+})

Pomer	**pH $_{zač}$**	**Fe^{2+}/ Fe^{3+}**	**pH po koag. s Fe^{2+}**	**pH po koag. s Fe^{3+}**	**$CHSK_{Cr}$ po koag. s Fe^{2+}**	**$CHSK_{Cr}$ po koag. s Fe^{3+}**	**S^{2-} po koag. s Fe^{2+}**	**S^{2-} po koag. s Fe^{3+}**
		(mol)			[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
1:1	6,2	0,16	6,17	5,8	1760	2211	4,35	7,43
2:1	6,2	0,32	6,10	5,64	1650	2197	3,23	7
3:1	6,2	0,48	6,19	5,32	1250	2174	3,18	8,9
5:1	6,2	0,785	-	5,08	-	1770	-	2,86

Záver

Železnaté ióny sú z pohľadu rýchlosti a množstva vyzrážaných sulfidov z OV vhodnejšie. Celkové odstránené množstvá sulfidov síce sú porovnateľné, avšak podstatná je dávka. V prípade dvojmocného železa sú rozdiely v účinnostiach minimálne, preto sa dá povedať, že pomer 1:1 postačí na odstránenie približne 80% sulfidov pri pH na úrovni 6,2. Celkovo je však zrejmé, že dávkovanie oboch iónov železa prinieslo odstraňovanie síry vo forme sulfidov z odpadovej vody, čo bolo vidieť aj vizuálne, nakoľko sa tvorili viditeľné čierne častice. Nemali tendenciu rýchlo sedimentovať, čo je v prípade kanalizácie pozitívum, nakoľko je predpoklad, že nebudú zostávať na dne stokovej siete ako súčasť sedimentov. Naopak budú prúdom OV odplavené až na ČOV, kde by mohli v oxickej zóne oxidovať a uvoľniť tak ióny železa pre zrážanie fosforu. Experimenty bude potrebné opakovať pre rôzne zdržné doby a hodnoty pH.

Literatúra

Drtil M, Hutňan M. (2007). *Technologický projekt.* Bratislava : FCHPT STU Bratislava

Huisman J. (2001): *Transport and transformation processes in combined sewers*, Zurich

Pitter, P. (2015). *Hydrochemie.* Praha : Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2015.

Talaiekhozani, A., Bagheri, M. et al. (2016.) An overview of principles of odor production, emission, and control methods in wastewater collection and treatment systems. *Journal of Enviromental Management.* 2016, 170, s. 186-206.

MOŽNÉ VLIVY A ASPEKTY OVLIVŇUJÍCÍ ADSORPCI VYBRANÝCH PPCPS NA GAU

Anna Kólová, Miroslav Váňa, Pavel Dobiáš[1], Simona Kubíčková[1]

Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, v. i. i., Podbabská 2582/30, 160 00 Praha 6 – Dejvice
[1]ENVI-PUR s.r.o., Na Vlčovce 13/4, 160 00 Praha 6 – Dejvice

Úvod

Se stále rostoucím počtem látek syntetizovaných v chemickém a farmaceutickém průmyslu se zvyšuje i počet jejich reziduí uvolňovaných do vodního prostředí [1]. Do skupiny PPCPs (Pharmaceuticals and personal care products) patří farmaka a jejich metabolity a látky pro osobní hygienu a péči, které zlepšují kvalitu každodenního života a vyznačují se tím, že jejich spotřeba stále stoupá [2]. Vzhledem k tomu, že většina těchto látek je vypouštěna do kanalizace, čistírny odpadních vod představují možnost, jak zabránit vstupu těchto látek dále do povrchových vod. Tato rezidua lze z vody odstranit terciálním stupněm čištění, například použitím granulovaného aktivního uhlí (GAU). Pochopení vlivů a aspektů, které ovlivňují adsorpci vybraných PPCPs na GAU je důležité z hlediska dosažení co nejlepší kvality čištěné vody.

Projekt byl zpracován v rámci výzkumného grantu TAČR TH02030227 (Technická a ekonomická optimalizace terciárních technologií pro odstraňování PPCPs z odpadních vod).

Vlivy ovlivňující adsorpci

Odstraňování PPCPs z vodního prostředí adsorpcí na GAU je souhrou mnoha procesů, které si konkurují a vzájemně se ovlivňují. V první řadě adsorpce závisí na fyzikálně-chemických vlastnostech jednotlivých PPCPs [3]. Organické látky ze skupiny PPCPs mají obecně nízkou těkavost, jsou spíše polární a hydrofilní povahy [2]. Adsorpci PPCPs látek ovlivňuje molekulová hmotnost [4] i geometrie sloučenin, tedy jejich struktura [5]. Geometrické uspořádání sloučeniny přímo ovlivňuje přístup k jednotlivým pórům aktivního uhlí. Například látky s plochou, ne příliš rozvětvenou strukturou mají přístup i k hlubokým mikropórům aktivního uhlí [4]. Ze závěrů publikovaných studií také vyplývá, že na filtry se lépe sorbují spíš jednodušší organické kyseliny než strukturně složité látky [6]. Jednotlivé organické látky se lépe adsorbují na póry s průměrem podobným jejich molekulové velikosti. Když se rozměry pórů a molekul shodují (přibližují), mají k dispozici více kontaktních bodů a tím dochází k vyšší adsorpci cílové sloučeniny na dané GAU [4].

Typ aktivního uhlí má také významný vliv na odstranění jednotlivých látek ze skupiny PPCPs. Aktivní uhlí může být vyráběno ze široké škály surovin (např. z černého nebo hnědého uhlí, dřeva, skořápek kokosu nebo pilin). Materiál, ze kterého je GAU vyrobeno ovlivňuje účinnost adsorpce [1]. Vlastnosti aktivního uhlí, které ovlivňují adsorpci organických sloučenin, jsou především: velikost pórů a jejich distribuce, objem pórů a povrchová hydrofilita [4]. Čím menší je velikost částic, tím větší je plocha povrchu média a tím může docházet k vyšší adsorpci polutantu [1], 7]. Jednotlivé PPCPs si v adsorpci na aktivní uhlí navzájem konkurují [6]. Znečištění vody různorodou skupinou organických látek může vést k zablokování některých pórů (především mikropórů) [8]. Bylo také ale prokázáno, že sloučeniny s vysokou molekulovou hmotností jsou náchylné k vyloučení z malých pórů GAU (dochází ke konkurenci sloučenin při vazbě na GAU), a proto se uplatní i póry o větších velikostech [7]. K co nejúčinnější adsorpci PPCPs jsou tak důležité jak mikropóry, tak mezopóry. Vyváženost pórovitosti granulovaného aktivního uhlí má význam i v prodloužení jeho životnosti [8].

Závěry prací, které se zabývaly objasněním mechanismu adsorpce látek na molekulární úrovni, poukazují na to, že adsorpce PPCPs z vodního prostředí na aktivní uhlí je komplexní souhrou mezi elektrostatickými a neelektrostatickými molekulovými interakcemi. Oba typy interakcí závisí na chemických a fyzikálních vlastnostech jednotlivých látek ze skupiny PPCPs a granulovaného aktivního uhlí [5, 9].

Účinnost adsorpce látek na GAU ovlivňují i jednotlivé provozní parametry, jako je průtok nebo výška filtru [10]. Závěry některých studií také naznačují, že adsorpci látek na GAU může ovlivňovat biodegradace. GAU se uplatňuje i jako nosič mikroorganismů, které mohou přispívat k biodegradaci látek [11].

Metodika

V rámci řešení více než ročního sledování testování poloprovozního filtračního zařízení s GAU na reálné ČOV s membránovým bioreaktorem jsme se též zabývali též otázkami vlivu jednotlivých faktorů (struktury polarity, druhu GAU) na adsorpci sledovaných látek ze skupiny PPCP. Zařízení bylo umístěno na konec technologické linky a skládalo se ze tří samostatných filtračních kolon, které bylo možné zapojit paralelně nebo sériově. V každé koloně byl jiný typ GAU (označeno GAU A, GAU B, GAU C). GAU A bylo extrudované aktivní uhlí, které bylo vyrobeno z černého uhlí. GAU B bylo vybráno jako levnější varianta uhlí a bylo vyrobeno z aglomerovaného černého uhlí. Typ GAU C bylo reaktivované uhlí [12]. Modelové kolonové testy mohou přispět k posouzení vhodnosti daného typu GAU k účinnosti adsorpce organických látek z vody [13].

V průběhu řešení byla vyhodnocena data z paralelního testováni, aby bylo možné posoudit účinek adsorpce třech různých druhů GAU. Byla použita data získaná analyzováním vzorků, které byly odebírány od 1. 10. 2018 do 12. 6. 2019 (celkem 37 odběrů). Vzorky vyčištěné odpadní vody byly odebírány z přítoku do poloprovozního zařízení a poté z odtoku z každého ze tří testovaných filtračních kolon.

Analytické stanovení PPCPs bylo provedeno kapalinovou chromatografií s tandemovou hmotnostní detekcí (LC/MS-MS). Dále byly laboratorně stanovovány vybrané parametry základního chemického rozboru (např. $CHSK_{Cr}$, A254, barva, celkový N a P).

Výsledky a diskuze

Pro statistické zpracování dat bylo vybráno 33 látek ze skupiny PPCPs, které se stabilně vyskytovaly v přítoku do poloprovozního zařízení (tedy z odtoku z ČOV) nad mezí detekce. Pro statistické zpracování byly využity Microsoft Excel a statistický program R. Při výpočtu účinnosti adsorpce byly hodnoty látek, které na odtoku z filtrů byly pod mezí detekce, nahrazeny polovinou hodnoty meze detekce.

Účinnost adsorpce byla vypočtena pro každý z 37 termínů pro tří druhy GAU zvlášť. V tab. 1 jsou uvedeny účinnosti adsorpce deseti vybraných zástupců z řad různých farmakologických účinků. Z vybraných látek dosahovalo nejnižší průměrné účinnosti adsorpce antiepileptikum gabapentin a nejvyšší oxypurinol, což je metabolit léku allopurinolu, který je používán například k léčbě dny.

Tab. 6. Vybrané PPCPs a jejich průměrná účinnost adsorpce na 3 druhy GAU

účinnost adsorpce (%)				účinnost adsorpce (%)			
látka	**GAU A**	**GAU B**	**GAU C**	**látka**	**GAU A**	**GAU B**	**GAU C**
Celiprolol	97	89	97	Ibuprofen	74	70	80
Clindamycin	87	74	87	Karbamazepin	98	94	98
Diclofenac	96	76	90	Oxypurinol	98	99	100
Furosemide	92	82	91	Telmisartan	92	67	90
Gabapentin	52	57	62	Venlafaxine	98	88	97

Již z pohledu na tab. 1 je patrný rozdíl v účinnosti mezi jednotlivými druhy GAU. Účinnost adsorpce PPCPs na tři typy GAU byla vyhodnocena analýzou rozptylu (ANOVA) na hladině významnosti 0,05. Průměrná účinnost adsorpce je u GAU A (88 %) a GAU C (87 %) srovnatelná, u GAU B (79 %) se však prokázala horší průměrná účinnost adsorpce ($p = 0,00$). Srovnatelnost výsledků účinnosti reaktivovaného a nového typu GAU je poměrně překvapující a ukazuje se, že je možné v čistírenství využívat i reaktivovaných (výrazně levnějších) forem aktivního uhlí.

Dále byl posuzován vliv šesti parametrů, které se zaměřují na fyzikálně-chemické vlastnosti jednotlivých 33 PPCPs na účinnost adsorpce (v tab. 2 jsou pro příklad uvedena data k těmto parametrům u 10 vybraných PPCPs). Zdrojem všech dat pro vybrané parametry byla databáze PubChem. Parametr komplexnost sloučeniny hodnotí celkovou složitost sloučeniny z hlediska obsažených prvků, struktury sloučeniny a její symetrie. Parametr hydrofilita byl stanoven rozdělovacím koeficientem K_{ow} (použita výpočetní predikce XlogP3), přičemž čím je hodnota vyšší, tím je nižší polarita látky a zároveň její lipofilita [14], [15].

Tab. 7. Vybrané parametry hodnotící fyzikálně-chemické vlastnosti PPCPs

	mol. hmotnost (g/mol)	počet C	dvojné vazby	počet aromatických jader	komplexnost sloučeniny	hydrofilita (XlogP3)
Celiprolol	379,5	20	5	1	474	1,9
Clindamycin	425,0	18	1	0	502	2,2
Diclofenac	296,1	14	7	2	304	4,4
Furosemide	330,7	12	8	1	481	2
Gabapentin	171,2	9	1	0	162	-1,1
Ibuprofen	206,3	13	4	1	203	3,5
Karbamazepin	236,3	15	8	2	326	2,5
Oxypurinol	152,1	5	4	0	217	-0,9
Telmisartan	514,6	33	15	4	831	6,9
Venlafaxine	277,4	17	3	1	279	2,9

Z takto připravených dat byla provedena korelační analýza, kterou byla testována lineární závislost mezi účinností adsorpce vybraných 33 látek a vybranými parametry (tab. 3). Zvýrazněné hodnoty v tab. 3 označují statisticky významnou lineární závislost mezi sledovaným parametrem a účinností adsorpce na daný typ GAU. Středně silná záporná lineární závislost (na hladině významnosti 0,05) byla prokázána u parametrů molekulová hmotnost, počet uhlíků ve sloučenině a u komplexnosti sloučeniny u typů GAU B a C. U GAU typu B byla navíc prokázána i u parametru hydrofilita.
Souhrnně tyto výsledky naznačují, že čím má sloučenina vyšší molekulovou hmotnost, obsahuje více uhlíků a její struktura je složitější, tím má tendenci k horší adsorpci na dané typy GAU. U GAU B navíc adsorpci negativně ovlivnila i vyšší lipofilita látek. Rozdílnost výsledků naznačuje, že záleží i na konkrétním druhu GAU, na který se látka sorbuje. Tyto závěry se shodují i s výše popsanými poznatky z literatury.

Tab. 3. Míra závislosti účinnosti odstranění vybraných PPCPs na sledované parametry

Korelace	**p < 0,05000 Účinnost adsorpce**		
Parametry	**GAU A**	**GAU B**	**GAU C**
Molekulová hmotnost	-0,188	**-0,614**	**-0,343**
Počet C ve sloučenině	-0,210	**-0,645**	**-0,367**
Počet dvojných vazeb	0,274	-0,030	0,071
Počet aromatických jader	0,287	-0,020	0,113
Komplexnost sloučeniny	-0,232	**-0,644**	**-0,376**
Hydrofilita	-0,010	**-0,407**	-0,188

V rámci laboratorních analýz byly stanoveny i vybrané parametry základního chemického rozboru (ZCHR) a to ve vzorcích z odtoku všech tří druhů GAU. V tabulkách 4-6 jsou uvedeny průměrné účinnosti adsorpce všech látek v daném termínu na GAU A B i C. Pro příklad jsou uvedeny výsledky pro 10 termínů (z celkových 37).

Tab. 4. – 6. Průměrná účinnost adsorpce všech 33 PPCPs na GAU A, B, C a hodnoty ZCHR ve vybraných termínech

termín odběru	účinnost adsorpce na GAU A (%)	Q (m³/hod)	A254	barva (mg/l Pt)	CHSK (mg/l)
29.10.2018	81	10,2	0,078	27	10,2
07.11.2018	84	6,6	0,072	24	12,2
15.11.2018	92	2,1	0,051	17	9,36
22.11.2018	90	2,4	0,077	20	18,6
29.11.2018	82	4,6	0,097	27	13,1
06.12.2018	92	0,7	0,03	12	3,5
11.12.2018	82	2,4	0,744	25	10,1
23.01.2019	89	2,2	0,071	23	13,6
19.02.2019	82	1,4	0,069	21	13
05.03.2019	81	1,9	0,073	23	9,97

termín odběru	účinnost adsorpce na GAU B (%)	Q (m³/hod)	A254	barva (mg/l Pt)	CHSK (mg/l)
29.10.2018	56	11,1	0,11	37	14,2
07.11.2018	67	6,3	0,112	38	16,2
15.11.2018	85	2,3	0,094	38	12,5
22.11.2018	73	2,4	0,126	35	24,3
29.11.2018	62	4,7	0,13	37	15,8
06.12.2018	88	0,7	0,071	32	10
11.12.2018	59	2,5	0,108	35	15
23.01.2019	74	2,2	0,105	35	17,1
19.02.2019	79	0,9	0,119	31	18,8
05.03.2019	73	1,7	0,102	33	13,4

termín odběru	účinnost adsorpce na GAU C (%)	Q (m³/hod)	A254	barva (mg/l Pt)	CHSK (mg/l)
29.10.2018	80	8,6	0,085	30	9,69
07.11.2018	84	4,8	0,081	28	13,4
15.11.2018	91	2,1	0,066	26	10,3
22.11.2018	85	2,6	0,093	26	19,6
29.11.2018	85	3	0,097	26	12,2
06.12.2018	80	2,1	0,084	41	8,51
11.12.2018	81	2,4	0,093	29	13,4
23.01.2019	87	2,2	0,089	28	15,9
19.02.2019	84	0,8	0,108	27	17,2
05.03.2019	81	1,9	0,086	31	12,7

Z takto sestavených dat byla provedena korelační analýza pro posouzení vybraných parametrů základního chemického rozboru a průtoku. Pro stanovení byla spočítána průměrná účinnost adsorpce vybraných PPCPs ve všech odběrových termínech pro tři typy GAU zvlášť a korelována s vybranými parametry (tab. 7). U všech třech

typů GAU byla prokázána statisticky významná záporná lineární závislost mezi účinností adsorpce a průtokem, A254 a barvou.
V rámci řešení projektu byl stanovován i parametr barva ve vyčištěné odpadní vodě a následně po odtoku ze všech tří kolon s GAU. Tímto stanovením mohlo dojít k posouzení možného vlivu na tento parametr po projití kolonami s GAU. Bylo zjištěno, že se hodnoty barvy po projití kolonami snižují. U parametru barva (fotometricky byla stanovována skutečná barva - vzorky byly filtrovány přes filtr 0,45µm) dochází k silné klesající lineární závislosti vzhledem k účinnosti adsorpce. Čím je tedy horší adsorpce, tím vyšší je hodnota barvy. Parametr absorbance při vlnové délce 254 nm (A254) u všech tří druhů GAU vykazuje středně silnou zápornou závislost na účinnost adsorpce.
Parametr průtok také u všech třech filtrů vykazuje středně silnou zápornou účinnost adsorpce. Čím je pomalejší průtok, tím vyšší je míra adsorpce PPCPs na GAU. Průtok má také přímou souvislost s parametrem EBCT (doba zdržení).
Parametr $CHSK_{Cr}$ vykazuje středně silnou zápornou lineární závislost adsorpce u GAU A a GAU B. $CHSK_{Cr}$ jako skupinové stanovení zbytkového organického znečištění zahrnuje celou řadu různých organických látek, jejichž součástí jsou i látky ze skupiny PPCPs.
V případě filtrace vyčištěné odpadní vody přes filtry s GAU, by parametry základního chemického rozboru, které prokázaly významnou lineární závislost s účinností adsorpce, mohly mít potenciál k orientačnímu posouzení účinnosti adsorpce v případě, že nejsou k dispozici rozbory PPCPs.

Tab. 7. Míra závislosti účinnosti odstranění vybraných PPCPs na sledované parametry

Korelace	**p < 0,05000 Účinnost adsorpce**		
Parametry	**GAU A**	**GAU B**	**GAU C**
Průtok	**-0,443**	**-0,692**	**-0,384**
A254	**-0,412**	**-0,447**	**-0,389**
Barva	**-0,811**	**-0,727**	**-0,788**
$CHSK_{Cr}$	**-0,400**	**-0,318**	-0,296

Závěr
V této práci byly u 33 látek ze skupiny PPCPs zjištěny průměrné účinnosti adsorpce na tři typy GAU. Byl prokázán rozdíl v účinnosti adsorpce mezi GAU B a ostatními dvěma typy GAU. Dále bylo korelační analýzou prokázáno, že čím má sloučenina vyšší molekulovou hmotnost, obsahuje více uhlíků a její struktura je složitější, tím má tendenci k horší adsorpci na dané typy GAU. U GAU B navíc adsorpci negativně ovlivnila i vyšší lipofilita látek. Tyto závěry naznačují, že by mohlo být možné alespoň orientačně posoudit, jak se která látka bude mít tendenci na GAU adsorbovat podle jejích fyzikálně-chemických vlastností (především podle molekulové hmotnosti, struktury a lipofility).
Výsledky z korelační analýzy mezi vybranými parametry základního chemického rozboru a účinností adsorpce ukazují, že zvyšující se hodnoty barvy, A254 a $CHSK_{Cr}$ indikují zhoršující se účinnost adsorpce PPCPs na GAU. Prokazatelný negativní vliv na adsorpci PPCPs má i zvyšující se průtok a tedy nižší doba zdržení.
Není možné přesně předpovědět účinnost GAU filtrů, protože nemůžeme přesně určit procesy adsorpce, desorpce nebo biodegradace, které budou během testu probíhat a navzájem se ovlivňovat [16].
Z našich výsledků a ze závěru citovaných prací můžeme vlivy a aspekty ovlivňující adsorpci na GAU rozdělit na tři základní skupiny, které jsou na sobě závislé a navzájem se ovlivňují:

- Vliv PPCPs – konkrétní látky, jejich fyzikálně-chemické vlastnosti
- Vliv daného typu GAU – především materiál, ze kterého je vyrobeno, velikost pórů
- Vliv návrhu testu a parametrů – jako je množství náplně ve filtru a průtok

Pro detailní pochopení mechanismu účinku v této oblasti by bylo zapotřebí dalších výzkumů a také testování v reálných podmínkách. Odpadní voda může být z hlediska obsažených PPCPs v jednotlivých čistírnách odpadních vod velice různorodá (liší se dle užívání jednotlivých látek ze skupiny PPCPs obyvateli, kteří jsou skrze kanalizaci na danou ČOV připojeni).

Literatura
[1] Freihardt J., Jekel M. and Ruhl A. S.: Comparing test methods for granular activated carbon for organic micropollutant elimination. Journal of Environmental Chemical Engineering 5, 2542–51 (2017).

[2] Ebele A. J., Abou-Elwafa Abdallah M. and Harrad S.: Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment Emerging Contaminants 3, 1–16 (2017).
[3] Luo Y., Guo W., Ngo H. H., Nghiem L. D., Hai F. I., Zhang J., Liang S. and Wang X. C.: A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment Science of The Total Environment 473–474, 619–41 (2014).
[4] Karanfil T., and Dastgheib A. D.: Trichloroethylene Adsorption by Fibrous and Granular Activated Carbons: Aqueous Phase, Gas Phase, and Water Vapor Adsorption Studies (2004).
[5] Salih H. H., Patterson C. L. and Sorial G. A.: Comparative Study on the Implication of Three Nanoparticles on the Removal of Trichloroethylene by Adsorption–Pilot and Rapid Small-Scale Column Tests Water, Air, & Soil Pollution 224. (2013).
[6] ZietzschmanJn' F.: Rapid small-scale column testing of granular activated carbon for organic micro-pollutant removal in treated domestic wastewater Water Science and Technology 70, 1271–8 (2014).
[7] Poddar M.: A Review on the Use of Rapid Small Scale Column Test (RSSCT) on Predicting Adsorption of Various Contaminants IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology 3, 77–85 (2013).
[8] Redding A. M. and Cannon F. S.: The role of mesopores in MTBE removal with granular activated carbon Water Research 56, 214–24 (2014).
[9] Moreno-Castilla C.: Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials *Carbon* **42,** 83–94 (2004).
[10] Sotelo J. L., Rodríguez A., Álvarez S. and García J.: Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column Chemical Engineering Research and Design 90, 967–74 (2012).
[11] Šesták J.: Využití granulovaného aktivního uhlí v technologii úpravy vody. Pitná voda 2018 - sborník konference pp 69–72. ISBN 978-80-905238-3-8 (2018).
[12] Dobiáš P., Kubíčková S., Váňa M., Kólová A., Smetanová L. and Kučera J.: Možnost využití granulovaného aktivního uhlí pro odstranění léčiv a produktů osobní péče z komunální odpadní vody - výsledky z poloprovozního testování. Voda 1019 - sborník konference pp. 218 - 225. ISSN: 2694-7013 (2019).
[13] Mičaník T, Oceánský J, Lisník J and Ocelka T. Testování sorpčních filtrů na bázi granulovaného aktivního uhlí pro účely dočišťování pitné vody Vodohospodářské technicko-ekonomické informace 62 17–25 (2020)
[14] Kólová A., Váňa M., Dobiáš P. and Kubíčková S.: Vliv struktury vybraných specifických polutantů v odpadní vodě na jejich adsorpci na granulvané aktivní uhlí. Voda 1019 - sborník konference. ISSN: 2694-7013 (2019).
[15] Internetové stránky databáze PubChem spravované National Institutes of Health. Cit. dne 2019-07-11. dostupné on-line: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/
[16] Scharf R. G., Johnston R. W., Semmens M. J. and Hozalski R. M.: Comparison of batch sorption tests, pilot studies, and modeling for estimating GAC bed life Water Research 44, 769–80 (2010).

POROVNÁNÍ SORPČNÍCH VLASTNOSTÍ PRŮMYSLOVÝCH, PŘÍRODNÍCH A MODIFIKOVANÝCH SORBENTŮ V LABORATORNÍM MĚŘÍTKU

Iveta Kotzurová, Marek Holba, Martina Unčovská

ASIO TECH, spol. s r.o., Kšírova 552/45, 619 00 Brno, Česká republika,
E-mail: kotzurova@asio.cz

Úvod

Vysoké koncentrace fosforu ve stojatých vodách i vodních tocích jsou obecně stále velkým problémem. Vzhledem ke stále se zpřísňujícím emisním limitům pro fosfor je zapotřebí, aby došlo k intenzifikaci procesu odstraňování fosforu z odpadních vod, či využití alternativních způsobů a technologií vedoucím ke snížení množství vypouštěného fosforu. Odstraňování fosforu na čistírnách odpadních vod je nejčastěji řešeno chemickým srážením za použití solí železa a hliníku. Fosfor by se ale z odpadní vody měl odstraňovat takovým způsobem, aby jej bylo možno znovu využít a recyklovat. Vzhledem ke stále se zvyšujícím se cenám fosforových komodit by právě sorpce mohla mít potenciál při recyklaci fosforu a dosažení nízkých odtokových koncentrací.

Některé materiály jsou schopny na sebe vázat sloučeniny fosforu a tím tedy snižovat jejich koncentrace ve vodách. V tomto textu jsou porovnávány sorpční vlastnosti vybraných materiálů v laboratorním měřítku. Na základě literární rešerše bylo vybráno několik průmyslových a přírodních sorbentů, které byly následně testovány v laboratorních podmínkách. Cílem testování bylo získat přehled o vybraných sorpčních vlastnostech jednotlivých sorbentů na modelových vodách a vybrat materiály s největším potenciálem účinné sorpce pro dosažení nízkých koncentrací fosforu. Vybrané sorbenty by měly být dále testovány v poloprovozním měřítku na reálné odpadní vodě.
Vedle laboratorního testování komerčních sorbentů probíhala také příprava vlastního modifikovaného materiálu. Bylo provedeno mnoho pokusů o úpravu především odpadních materiálů pro získání sorbentu, který by vykazoval porovnatelné sorpční vlastnosti, jako sorbenty komerční. Například modifikace zeolitů, strusky a písku úspěšná nebyla, protože nedošlo k pevné fixaci částic na matrici a ty byly následně vyplaveny z média. Sorpční kapacita zůstala tedy stejná jako u původních matric. Naopak například modifikace materiálů na bázi matrice křemičitanu vápenatého (Sorbent 9 a 10) se jeví jako velmi slibná a je plánováno jejich testování v poloprovozním měřítku.

Testované materiály

Celkem bylo otestováno a zařazeno do srovnání 10 materiálů – označených jako Sorbent 1 až 10.
Sorbenty 1 a 2 jsou průmyslově vyráběné materiály přírodního původu. Sorbent 1 je na bázi křemičitanu vápenatého a vyznačuje se velkým specifickým povrchem se silnou schopností redukovat bakterie. Velikost částic tohoto materiálu se nachází v rozmezí 2 - 6 mm. Maximální sorpční kapacita udávána výrobcem je 12 mgP/g. Výrobce také uvádí, že ihned po nasycení je možno materiál použít v zemědělství jako účinné hnojivo. Sorbent 2 je granulovaný materiál složený z více než 90 % přírodního apatitu určený k sorpci fosforu. Výrobce uvádí sorpční kapacitu kolem 6 mgP/g při dodržení doby kontaktu materiálu s testovanou kapalinou alespoň 6 hodin.
Sorbenty 3 - 7 jsou průmyslové sorbenty, které ovšem nejsou selektivní pro sorpci fosforu. Většinou jsou vyráběny za účelem odstranění zejména těžkých kovů a jiných polutantů. Proto existuje velká pravděpodobnost kompetice s jinými ionty, což povede ke snížení sorpční kapacity vůči fosforu v reálných podmínkách oproti laboratorním. Nejdůležitějším faktorem tedy bude skutečné složení odpadní vody. Právě proto výrobci ve většině případů údaje o maximální sorpční kapacitě materiálu vůči fosforu neposkytují.
Sorbenty 8, 9 a 10 jsou materiály vzniklé v rámci tohoto výzkumu. Sorbent 8 je na bázi biouhlu modifikovaném oxidem vápenatým. Sorbent 10 je základní matrice křemičitanu vápenatého a sorbent 9 vznikl modifikací této matrice ferrihydritem.

Metodika

Charakterizace sorbentu zahrnovala kádinkové i kolonové testy. Jednalo se o stanovení chemické rovnováhy, maximální sorpční kapacity na základě adsorpční izotermy a kinetické testy, u nichž byla sledována rychlost odstranění fosforečnanů v závislosti na pH. Veškeré testování probíhalo za stejných laboratorních podmínek s použitím modelové vody – roztoku fosforečnanu draselného. Při stanovení chemické rovnováhy byl sledován úbytek koncentrace fosforu v modelovém roztoku (o počáteční koncentraci 10 mgP/l) po 24 hodinovém kontaktu

s různými navážkami sorbentu. Navážky sorbentu se pohybovaly od 0,5 do 10 gramů. Na základě tohoto testu byla vybrána optimální navážka, která byla následně použita v ostatních kádinkových testech.
Kinetický test měl za úkol porovnat rychlost odstraňování fosforu z roztoku při různém pH. Optimální navážka sorbentu byla v Erlenmeyerových baňkách společně s 100 ml roztoku o koncentraci 10 mgP/l a při šesti různých hodnotách pH (5,5; 6; 6,5; 7; 7,5; 8) umístěna na třepačku. Po zahájení třepání (100 ot/min) byly odebírány vzorky po 5, 15, 30, 60, 180, 360 minutách a 24 hodinách a měřena zbytková koncentrace fosforu. Pro jednotlivé sorbenty byla na základě výsledků stanovena doba poklesu koncentrace fosforu na polovinu při optimálním pH (nejrychlejší průběh).
Stanovení maximální sorpční kapacity na základě adsorpční izotermy bylo provedeno při optimálním pH a navážce sorbentu známých z předchozích testů. Na laboratorní třepačku byly umístěny Erlenmeyerovy baňky s navážkou sorbentu a 100 ml modelového roztoku o koncentracích 1, 10, 50, 100, 500, 1000, 2000, 3500 a 5000 mgP/l. Po 24 hodinovém kontaktu a třepání při 100 ot/min byla stanovena zbytková koncentrace fosforu ve všech baňkách. Adsorpční izoterma popisuje závislost adsorbovaného množství látky na povrchu sorbentu na její rovnovážné koncentraci v roztoku za konstantní teploty. Ke kvantitativnímu popisu se používají v jednoduchých případech Freundlichova či Langmuirova izoterma, na jejíž základě bylo následně vypočteno adsopční maximum, tedy maximální adsorpční kapacita.
Ke stanovení doby průniku a sorpční kapacity testovaných materiálů byl proveden také kolonový test s kontinuálním dávkováním umělé nebo reálné odpadní vody. Skleněná kolona s fritou byla naplněna známým množstvím sorbentu tak, aby výška sorbentu v koloně dosahovala zhruba poloviny celkové výšky kolony. Do kolony byla pomocí laboratorního peristaltického čerpadla kontinuálně přiváděna testovaná voda o známé koncentraci (umělá odpadní voda 4 mgP/l) a při konstantním povrchovém zatížení. Koncentrace fosforu byla stanovena každých 24 hodin a to na přítoku i odtoku z kolony a to tak dlouho, dokud nedošlo u úplnému nasycení sorbentu v koloně (koncentrace vstupní a výstupní se vyrovnaly). Cílem toho testu bylo získat průnikovou křivku, která má typický esovitý tvar a vyjadřuje závislost poměru výstupní a vstupní koncentrace adsorbátu (c/c0) v závislosti na čase. Sorpční kapacita byla vypočtena na základě údajů o vstupní a výstupní koncentraci při známém konstantním průtoku.
Koncentrace fosforu byla stanovena pro všechny experimenty spektrofotometrickou metodou s molybdenanem amonným podle ISO 6878 2004. Při testování s reálnou odpadní vodou budou stanovovány a porovnávány také jednotlivé frakce fosforu uvedené v této normě.
Na základě laboratorních testů jsme schopni porovnat potenciál jednotlivých materiálů vázat na sebe fosfor a vybrat ty nejlepší pro testování v pilotním měřítku se skutečnou odpadní vodou. Srovnání přírodních, modifikovaných a komerčních sorbentů je důležitým krokem pro další etapy projektu.

Výsledky a diskuze

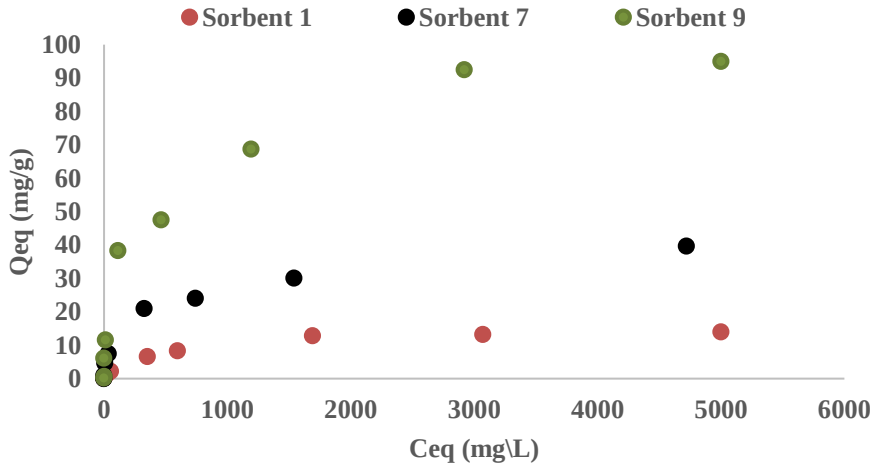
Tabulka 1 uvádí souhrn výsledků získaných v laboratoři, porovnání maximálních sorpčních kapacit na základě testu adsorpční izotermy, sorpční kapacitu získanou z průnikové křivky a u některých komerčních sorbentů sorpční kapacitu uváděnou výrobcem.
Sorbent 1 a Sorbent 2 jsou vyráběny a prodávány primárně pro sorpci fosforu. Při srovnání rychlosti odstraňování je patrné, že přírodní sorbenty vyžadují několikanásobně delší dobu kontaktu s testovanou vodou pro dosažení účinné sorpce, na což ovšem výrobce předem upozorňuje. Naše výsledky maximální sorpční kapacity z testu adsorpční izotermy u přírodních sorbentů odpovídaly kapacitám deklarovaným výrobci. Oba sorbenty byly také testovány na průnikové křivce s reálnou odpadní vodou. Sorpční kapacity získané na základě těchto testů byly v porovnání s max. sorpční kapacitou z adsorpčních izoterem výrazně nižší. Důvodem byla zřejmě krátká doba kontaktu, kdy u kolonového testu nebylo možné zajistit doporučované doby zdržení a také možná kompetice s jinými ionty. Například výrobce Sorbentu 1 udává minimální sorpční kapacitu 2 mgP/g sorbentu, ovšem podmínkou je dodržení doby kontaktu alespoň 1 hodinu.

Tab. 1 – Souhrn výsledků jednotlivých sorbentů v laboratorním měřítku

	Sorbent	$t_{1/2}$ (min) *	pH	navážka (g)	max. sorpční kapacita (mgP/g) - adsorpční izoterma**	sorpční kapacita (mgP/g) ***	sorpční kapacita (mgP/g) – kolonový test
Přírodní	Sorbent 1	360,4	7,5	2	13,8	2 – 12	0,85
	Sorbent 2	215,4	7	5	5,8	6	2,6
Průmyslové	Sorbent 3	3,6	7,5	0,5	40,6	-	5,26
	Sorbent 4	9,7	7,5	0,5	83,1	-	-
	Sorbent 5	27,1	8	0,5	31,6	-	-
	Sorbent 6	114,9	5,5	0,5	79,3	12 - 16	7,57
	Sorbent 7	61,3	7	1	40,5	-	44,1
Modifikované	Sorbent 8	-	6,5	2	198,7	-	-
	Sorbent 9	22	6,5	1	95,2	-	-
	Sorbent 10	36	6,5	1	73,0	-	-

* $t_{1/2}$ – doba poklesu koncentrace fosforu na polovinu při optimálním pH
** experimentální výsledky – adsorpční izoterma
*** sorpční kapacita uvádána výrobcem

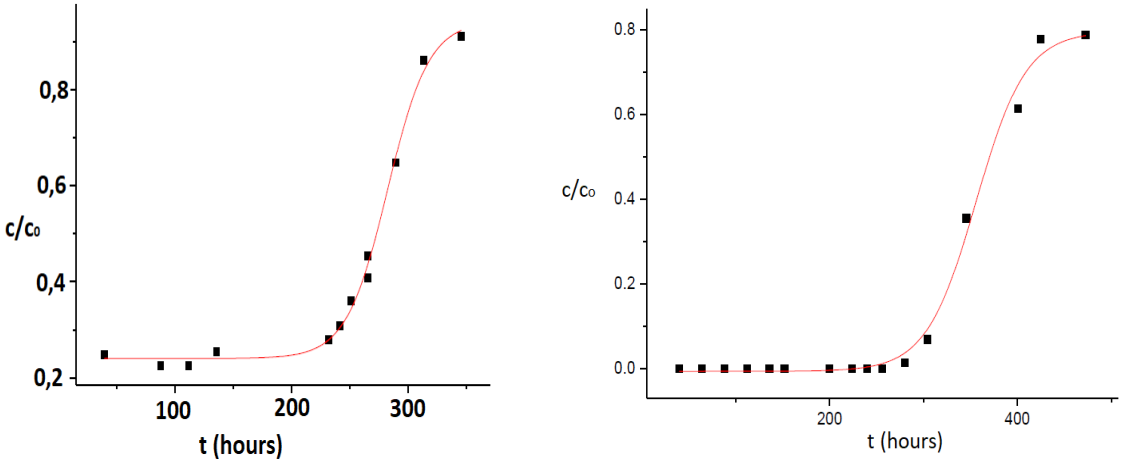
Max. sorpční kapacita na základě adsorpční izotermy Sorbentu 6 byla více než 5krát vyšší, než uvádí výrobce a to pravděpodobně kvůli absenci konkurenčních iontů v modelovém roztoku. Tento sorbent byl také testován na koloně s kontinuálním přítokem umělé odpadní vody - výsledky ukazují sorpční kapacitu 7,57 mgP/g. Jak již bylo řečeno, především průmyslové sorbenty nejsou specifické pro sorpci fosforu, proto se předpokládá, že se na ně budou sorbovat i další látky obsaženy ve vodě a sorpční kapacita vůči fosforu se za reálných podmínek sníží.



Obr. 1 – Porovnání adsorpčních izoterem Sorbentů 1, 7 a 10

Obrázek 1 ukazuje srovnání adsorpčních izoterm tří vybraných sorbentů. Adsorpční izoterma popisuje závislost adsorbovaného množství látky na povrchu sorbentu na její rovnovážné koncentraci v roztoku za konstantní teploty.

Veškeré modifikované sorbenty zařazené do tohoto srovnání vykazují na základě izotermy vysoké sorpční kapacity, které by mohli konkurovat všem testovaným komerčním sorbentům. Z hlediska rychlosti odstranění se řadí k těm sorbentům, které pro účinnou sorpci nevyžadují dlouhé doby kontaktu. Je třeba ovšem zmínit, že tyto výsledky byly získány se sorbenty v práškovém stavu. Pro testování na kolonách a poloprovozní jednotce bude potřeba jejich granulace či peletizace, což pravděpodobně povede k výraznému snížení sorpční kapacity.



Obr. 2 - Ukázka průnikových křivek - vlevo Sorbent 1, vpravo Sorbent 3

Průnikové křivky udávají závislost relativní koncentrace na čase. Slouží především k určení doby průniku a vypočtení konstant Šilovovy rovnice, které budou zapotřebí pro následný scale-up.

Závěr

Porovnání sorpčních charakteristik více než deseti sorbentů z řad přírodních, průmyslových a modifikovaných materiálů potvrdilo, že průmyslové sorbenty mají obecně lepší sorpční schopnosti vůči fosforu než materiály na přírodní bázi. Je u nich ovšem vyšší riziko sorpce konkurenčních iontů a těžkých kovů. Navíc sorbenty na přírodní bázi mají do budoucna větší potenciál pro uplatnění se v zemědělství jako alternativní zdroj fosforu. Oba testované přírodní sorbenty jsou ovšem velmi limitovány pro testování v průtokových kolonách, kde je velmi složité zajistit potřebnou dobou kontaktu a to jak za laboratorních tak za poloprovozních podmínek. Modifikované materiály vzniklé během našeho výzkumu budou dále granulovány a znovu otestovány ve snaze získat materiál vhodný pro kolonové použití, který ale neztratí většinu své kapacity.
Vybrané sorbenty budou v pilotním měřítku testovány pro získání údaje o jejich adsorpční kapacitě, potenciálu regenerace sorbentu a možnost aplikace nasyceného sorbentu na zemědělskou půdu.
Technologie sorpce je v pilotním měřítku zároveň srovnávána s chemickým srážením fosforu síranem železitým a následnou separací ve formě flokulace a sedimentace, pískové a membránové separace.

Poděkování

Projekt FV30034 – Dosažení nízkých odtokových koncentrací fosforu na čistírnách odpadních vod za použití nanočástic modifikovaných materiálů je řešen s finanční podporou Technologické agentury České republiky. Na projektu řešeném v letech 2018 - 2021 se vedle společnosti ASIO TECH, spol. s r.o. podílí také Univerzita Palackého v Olomouci.

Literatura

ZÁBRANSKÁ, Jana. *Laboratorní metody v technologii vody*. Praha: VŠCHT, 1997. ISBN 978-80-7080-272-4.

ZVÝŠENIE STABILITY EKOLOGICKÉHO OXIDAČNÉHO ČINIDLA – ŽELEZANU ENKAPSULÁCIOU V PRÍRODNÝCH ZEOLITOCH

Emília Mališová, Michaela Benköová, Ján Híveš, Andrea Červenková, Daniela Pavúková, Lucia Fašková

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Oddelenie anorganickej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
emilia.malisova@stuba.sk

Úvod

Železany, zlúčeniny železa vo vysokom oxidačnom stupni +VI, sa radia medzi najsilnejšie oxidačné činidlá. Okrem oxidačných vlastností pôsobia vo vodnom prostredí navyše aj ako koagulačné a dezinfekčné činidlo zároveň. Vďaka týmto vlastnostiam sa javia ako ideálne pre použitie v oblasti čistenia a dočisťovania vôd. Sú schopné veľmi rýchlo redukovať široké spektrum mikropolutantov, pričom sa v dôsledku reakcie samé oxidujú na netoxické, v prírode bežne sa vyskytujúce zlúčeniny. Z toho dôvodu sú železany označované aj ako zelené oxidačné činidlá. Pre ich vysokú reaktivitu je však problémom ich pomerne nízka stabilita. Tá spôsobuje nepríjemnosti v reálnych prevádzkach, hlavne z pohľadu ich dlhodobého skladovania bez straty požadovanej čistoty. Pre priemyselné použitie týchto látok je potrebné vyriešiť problémy so skladovaním železanov tak, aby si zachovali požadovanú mieru čistoty po dobu aspoň niekoľkých týždňov [1,2].

Veľmi zaujímavou možnosťou zvýšenia stability železanov je ich kapsulácia. V súčasnosti sa viaceré vedecké skupiny zameriavali len na kapsuláciu pomocou obalových materiálov, ako napríklad parafín [3-5], či rôzne polymérne materiály [6]. V našej práci sme sa sústredili na kapsuláciu železanov ich tabletovaním spolu so zeolitmi. Z chemického hľadiska sa zeolity zaraďujú medzi hydratované hlinitokremičitany. Ich trojrozmerná štruktúra pozostáva z tetraédrov SiO_4 a AlO_4, ktoré sa ako primárne stavebné jednotky spájajú cez kyslíkové mostíky tak, že vytvárajú rôzne typy sekundárnych stavebných jednotiek. Priestorovým spájaním jednotlivých typov sekundárnych stavebných jednotiek a ich kombináciami sa vytvára trojrozmerná štruktúra, charakteristická pre každú zeolitovú štruktúru. Trojrozmerná mriežka zeolitov obsahuje pravidelne sa opakujúce otvory, ktorých rozmery zodpovedajú veľkosti od 0,3 nm po približne 0,8 nm. Tieto otvory sa môžu spájať, prelínať, križovať a vytvárať tak kanáliky, v ktorých sú adsorbované katióny alebo molekuly a môžu predstavovať až 50 % objemu štruktúry zeolitu. Zeolity sú vlastne molekulové sitá, ktoré môžu selektívne adsorbovať molekuly na základe ich veľkosti, tvaru alebo elektrického náboja. Navyše vďaka svojim ióno-výmenným a katalytickým vlastnostiam majú široké možnosti využitia [7,8].

Cieľom danej práce bolo nájsť ekologicky prijateľné možnosti zvýšenia stability práškového železanu draselného. Samotné oxidačné činidlo bolo vyrábané elektrochemickým spôsobom, čiže v porovnaní s inými možnosťami prípravy sa jedná o jednokrokovú syntézu s minimálnym množstvom environmentálne nepríjemných vedľajších produktov. Následne sa pripravené železany kapsulovali pomocou zeolitov do rôznych tabliet.

Výsledky a diskusia

Práškový železan draselný bol pripravený elektrochemickým spôsobom na Oddelení anorganickej technológie FCHPT STU v Bratislave. Čistota takto pripravovaného železanu draselného sa stanovovala pomocou UV-Vis spektrofotometrie, pri vlnovej dĺžke 500 nm a predstavovala približne 30 hm. %. Zeolity, ZeoCem Micro s veľkosťou zŕn 0,2 mm, používané na tabletovanie boli od firmy ZEOCEM. Samotné tabletovanie sa realizovalo na elektromechanickom lise Kistler, pričom sme pre tabletovanie homogénnej práškovej zmesi železanu a zeolitu stanovili ako najvhodnejšiu rýchlosť stláčania 1 $mm.s^{-1}$ a tlak 10 kN pre tabletku s priemerom 13 mm a 8 kN pre tabletu priemer 6 mm.

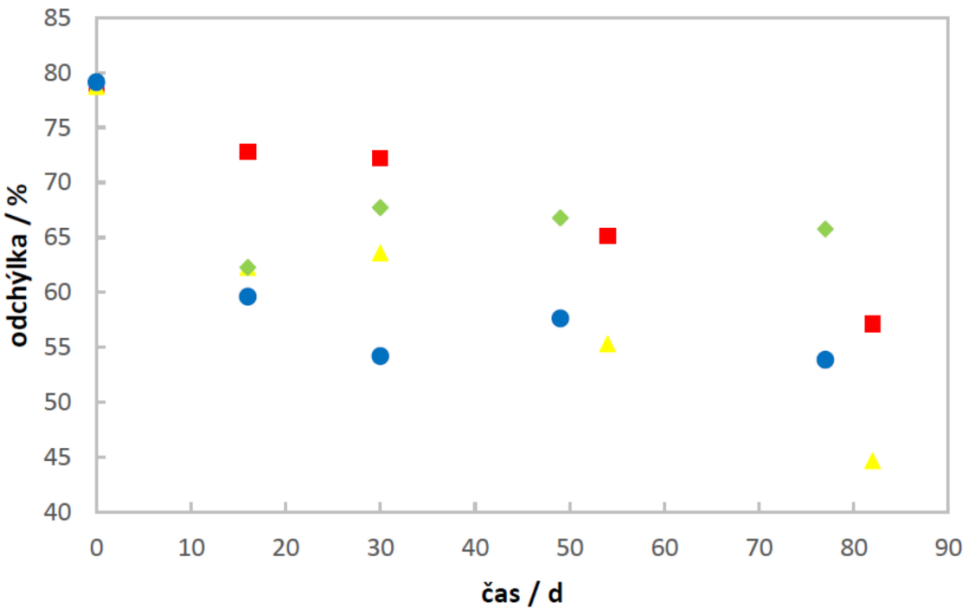
Pre dlhodobé sledovanie stability železanu v tabletkách zeolitu sa pripravili dve série tabliet. Prvú sériu tabletiek sme pripravovali zo zmesi s pomerom zeolit:železan 97:3. V celkových 80 g zmesi sa tak nachádzalo 0,672 g čistého železanu draselného. V prvej sérii sa pripravovali tabletky s priemerom 13 mm a hmotnosťou 0,8 g, pričom koncentrácia čistého železanu v jednej tabletke bola 6,72 $mg.l^{-1}$. Druhá séria tabliet sa pripravovala v pomere zeolit:železan 95:5. Použitý bol železan s rovnakou čistotou (28,03 %), a teda 50 g zmesi obsahovalo 0,7 g čistého železanu. Pripravovali sa menšie tabletky s priemerom 6 mm a hmotnosťou 0,2 g, koncentrácia železanu v jednej tabletke bola 2,8 $mg.l^{-1}$.

Homogenita tabliet

Pomocou spektrofotometrickej analýzy sa najskôr stanovila homogenita železanu nachádzajúceho sa v jednotlivých sériách pripravených tabliet. V prvej sérii tabliet sa množstvo aktívnej látky v jednej tabletke (6,72 mg), pravdepodobne, v dôsledku neúplnej homogenity zmesi a nepresností vzniknutých pri navažovaní v jednotlivých tabletkách líšilo v priemere o 8,43 %, čo predstavuje 0,57 mg. Pre druhú sériu tabliet bola odchýlka od homogenity o čo si nižšia. Množstvo čistého železanu v tabletkách (2,8 mg v jednej tablete) sa líšilo v priemere o 5,91 %, teda o 0,17 mg.

Dlhodobé sledovanie stability

Priebežné merania čistoty železanu v jednotlivých tabletkách sa pre obe série tabliet realizovali po 2, 4, 8 a 12 týždňoch. Časť tabliet z každej série sa skladovala bez prístupu vzduchu, uzavretá v exikátore a druhá časť bola skladovaná voľne na vzduchu, obe v teplotne a svetelne prirodzenom laboratórnom prostredí (denné svetlo a stabilná teplota okolo 20 °C). Následné merania sa robili pre každú skupinu, aby bolo možné posúdiť aj vplyv prostredia a skladovania na stabilitu železanov tabletovyných so zeolitmi.
Obe série tabliet sa vzájomne porovnali z hľadiska dlhodobej stability železanu kapsulovaného spolu so zeolitom v tabletovej forme. Cieľom bolo dokázať, že zeolit napomáha spomaliť prirodzenú degradáciu železanu s časom. Zo získaných výsledkov odchýlok čistoty železanov nameraných v jednotlivých týždňoch (v grafoch sú zobrazené spriemerované hodnoty viacerých opakovaných meraní) je zrejmé, že s pribúdajúcim časom klesal nameraný podiel železanu oproti jeho pôvodnému množstvu v tabletke, a teda dochádzalo k prirodzenej degradácii železanu s časom (Obr. 1). Môžeme povedať, že pri tabletkách skladovaných voľne na vzduchu bol tento jav výraznejší pre obe série tabletiek.



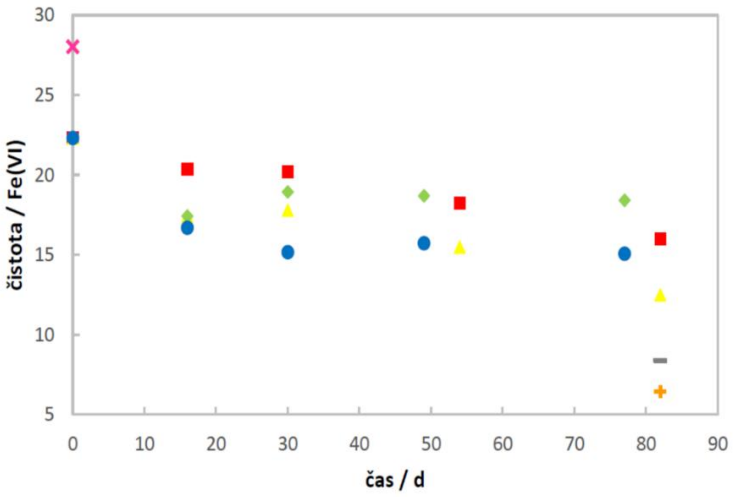
Obr.1. Odchýlky UV-VIS analýzy v závislosti od času pre: ■1. sériu-exikátor, ▲ 1. sériu-vzduch,♦ 2. sériu exikátor a ● 2. sériu-vzduch

Pre posúdenie stability železanu, sa pomocou nameranej absorbancie a hmotnosti vypočítanej z návažku spätne dopočítavala skutočná čistota železanu v čase merania. Jednalo sa nám o jednoznačné stanovenie poklesu čistoty železanu s časom v prípade kapsulácie tohto oxidačného činidla spolu so zeolitom. Okrem vzájomného porovnávania rozkladu železanu s časom pre prvú a druhú sériu tabliet, sa porovnávali aj rozklad Fe^{VI} pri vzorkách čistého, nezakapsulovaného železanu, z ktorého boli tablety pripravované. Kontrolne bol čistý železan analyzovaný po dvoch a po dvanástich týždňoch dlhodobého experimentu, kedy bola časť železanu uskladňená, rovnako ako tablety, v exikátore bez prístupu vzduchu a na vzduchu. Jednotlivé namerané hodnoty absorbancií a z nich prepočítané koncentrácie čistého nezakapsulovaného železanu v rôznom čase merania a rôznom prostredí sú uvedené v tabuľke 1.

Tab.1. Stanovenie čistoty Fe^{VI} používaného na tabletovanie pomocou UV-VIS spektrofotometrickej analýzy v čase tabletovania, po 2 a 12 týždňoch

čas	prostredie	$m_{Fe(VI)}$ (mg)	V_{NaOH} (ml)	A ($mg.l^{-1}$)	$čistota_{Fe(VI)}$ (%)
v čase taletovania	vzduch	16,5	10	935,00	28,33
		13,5	10	749,40	27,76
		11,8	10	660,53	27,99
po 2 týždňoch	vzduch	9,5	10	409,12	21,53
		10,6	10	506,80	23,91
		9,2	20	240,48	26,14
		11,1	20	282,44	25,45
po 12 týždňoch	exikátor	68,4	20	641,85	9,38
		117,7	20	869,96	7,39
	vzduch	85,6	20	675,74	7,89
		171,2	20	854,35	4,99

V rámci sledovania dlhodobého zlepšenia stability železanu v zeolite sa výsledky spektrofotometrických analýz pre čistý železan a pre tabletky oboch sérií vzájomne porovnali (Obr. 2). V čase tabletovania bola stanovená počiatočná čistota železanu na 28,03 %. Zo spektrofotometrickej analýzy definujúcej skreslenie čistoty železanu v dôsledku vysokého nadbytku zeolitu v tabletke bolo stanovené, že spektrofotometrická analýza spôsobí pri zeolitových tabletách skreslenie čistoty Fe^{VI} na 79,67 % oproti skutočnému množstvu. Najvyššia čistota, ktorú po prepočte bolo možné namerať pri tabletkách, dosiahla hodnotu 22,33 % (pre nás hodnota 0 na obr. 2). Po 12 týždňoch skladovania klesla čistota nezakapsulovaného železanu v exikátore v priemere na 8,39 % a na vzduchu v priemere na 6,44 %. V porovnaní s pôvodnými 28,03 % predstavujú tieto čísla pokles v čistote železanu o približne 70 % v exikátore a o takmer 80 % pre vzduch. Pri tom istom železane, ktorý bol zatabletovaný v zeolite sledujeme po 12 týždňoch jednoznačne miernejšiu stratu čistoty. Pri prvej sérii bola nameraná čistota železanu v exikátore na hodnote 16 % a na vzduchu to bolo 12,5 %. Ak vezmeme do úvahy navyše fakt, že čistota bola skreslená absorpciou časti železanových iónov v zeolite, počítame pokles čistoty Fe^{VI} z hodnoty 22,33 %. V porovnaní s týmto číslom je teda pokles čistoty železanu v tabletkách prvej série po 12 týždňoch približne 28,3 % pre skladovanie v exikátore a 44 % pre skladovanie na vzduchu. Pri druhej sérii tabliet bola nameraná po 11 týždňoch strata čistoty železanu v exikátore na hodnote 18,4 % a na vzduchu to bolo 15,1 %. V porovnaní s pôvodnou prepočítanou čistotou počiatočného železanu 22,33 % predstavuje pokles čistoty železanu v tabletkách druhej série po 11 týždňoch približne 17,6 % pre skladovanie v exikátore a 32,4 % pre skladovanie na vzduchu. Môžeme teda povedať, že skladovanie železanov, či už v zatabletovanej alebo čistej forme, vykazuje pomalšiu degradáciu pri skladovaní v stabilnej atmosfére, bez prístupu vonkajšej vlhkosti vo vzduchu a prítomnosti CO_2. Veľmi dôležitým výsledkom je však fakt, že zeolit výrazne pozitívne ovplyvnil stabilitu železanu, spomalil jeho degradáciu v akomkoľvek prostredí a pre jeho skladovanie a následnú aplikáciu je tabletovanie zmysluplný krok.



Obr.2. Dlhodobé sledovanie stability K_2FeO_4 v čase pre: ■ 1. sériu exikátor, ▲ 1. sériu vzduch, ♦ 2. sériu exikátor a ● 2. sériu vzduch, x Fe^{VI} na začiatku, - Fe^{VI} exikátor po 12 týždňoch, + Fe^{VI} vzduch po 12 týždňoch

Záver

Železany ako ekologické oxidačné, dezinfekčné a koagulačné činidlá zároveň majú obrovský potenciál pre použitie v oblasti čistenia a dočisťovania priemyselných, odpadových, povrchových i podzemných vôd. Ich hlavnou nevýhodou v rámci priemyselnej aplikácie je zachovanie požadovanej čistoty týchto látok v čase. Veľmi zaujímavou možnosťou zvýšenia stability železanou sa javí prírodný zeolit, ktorý sa aj samostatne používa na dočisťovanie vôd, ako selektívne adsorpčné činidlo. Kapsuláciou železanov v zeolitoch a ich následným zlisovaním sa pripravili dve série tabliet so vzájomným pomerom zeolit:Fe^{VI} 97:3 a 95:5 a rôznymi rozmermi. Pomocou UV-Vis analýzy sme posudzovali homogenitu týchto tabliet a tiež dlhodobú stabilitu železanov kapsulovaných v tabletách i nezakapsulovaného, čistého železanu draselného. Z porovnania po približne troch mesiacoch sme zistili, že čistota železanov zatabletovaných v zeolite poklesla približne len o (20-30) % v prostredí exikátora a o približne (30-40) % v prostredí na vzduchu. Degradácia čistoty samotného nezakapsulovaného železanu za rovnaký čas predstavovala až 70 %, respektíve 80 % v závislosti od prostredia. Kapsulácia železanov v zeolite teda predstavuje jednoznačne vhodný spôsob zlepšenia stability týchto silných oxidačných činidiel s časom. Navyše, následná aplikácia takýchto tabliet do vzoriek vôd znečistených rôznymi mikropolutantmi potvrdila minimálne rovnako vysokú degradačnú účinnosť pre sledované znečisťovatele, aká sa dosahovala aplikáciou samotného práškového železanu.

Poďakovanie

Táto práca vznikla vďaka podpore Ministerstva Školstva, Vedy, Výskumu a Športu SR v rámci projektu VEGA 1/0343/19, Agentúrou pre podporu výskumu a vývoja APVV-17-0183 a vďaka Grantovej schéme na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov v podmienkach STU v Bratislave (ElCapFe).

Literatúra

1. Eng Y., Sharma V.K., Ray K.: Ferrate(VI): Green chemistry oxidant for degradation of cationic surfactant. Chemosphere 63, pp.1785-1790 (2006).
2. Mura S., et al.: Ferrates for water remediation. Rev. Environ. Sci. Bio. 16, pp.15-35 (2017).
3. Yuan B.L., Ye M.R., Lan H.C.: Preparation and properties of encapsulated potassium ferrate for oxidative Remediation of Trichloroethylene Contaminated Groundwater. Am. Chem. Soc. pp.378-388 (2008).
4. Wang H.L., Liu S.Q., Zhang X.Y.: Preparation and application of sustained release microcapsules of potassium ferrate(VI) for dinitro butyl phenol (DNBP) wastewater treatment. J. Hazard. Mater. 169, pp.448-453 (2009).
5. Mikolic-Bujanovic L., et al.: Encapsulation of micro-sized barium ferrate(VI) and its effectiveness in removing clomazone pesticide from water, J. Mater. Sci. 55, pp.7295-7303 (2020).
6. Czolderova M., et al.: 3D printed polyvinyl alcohol ferrate(VI) capsules: Effective means for the removal of pharmaceuticals and illicit drugs from wastewater. Chem. Eng. J. 349, pp.269-275 (2018).
7. Hudec P.: Zeolity-od mineralogickej rarity po sofistikované adsorbenty a katalyzátory. WTS news. ISSN1339-570X, pp.9–13 (2015).
8. Foldesova M., Hudec P., Dillinger P.: Štúdium povrchov prírodných sorbentov fyzikálnou adsorpcioudusíka. Zborník: 8. Banskoštiavnické dni, pp.27-32 (2006).

ANALÝZA ZRÁŽKOVÝCH ÚHRNOV NA SLOVENSKU V KONTEXTE NÁVRHU SYSTÉMOV NA HOSPODÁRENIE SO ZRÁŽKOVÝMI VODAMI

Adam Repel[1], *Martina Zeleňáková*[1], *Helena Hlavatá*[2], *Zuzana Vranayová*[1]

[1] Stavebná fakulta TUKE, Vysokoškolská 4, 04001 Košice
[2] Regionálne pracovisko SHMÚ Košice, Ďumbierska 26, 041 17 Košice

Abstrakt
Jednou z dôležitých častí stokovania je hospodárenie s dažďovou vodou. Hospodárenie s dažďovou vodou pozostáva zo zachytávania a spoľahlivého odvedenia dažďovej vody v urbanizovanom prostredí. Pre návrh systémov pre hospodárenie so zrážkovými vodami, vrátane dažďovej kanalizácie je najdôležitejším dimenzačným parametrom dažďová intenzita, teda kvantitatívne vyjadrenie dažďových udalostí. V súčasnej dobe sa do popredia dostávajú hypotézy a rôzne názory odbornej ale i laickej verejnosti o zmenách časového a priestorového rozloženia zrážok na území Slovenska v kontexte klimatických zmien. Príspevok sa zaoberá analýzou dlhodobých zrážkových úhrnov z viacerých zrážkomerných staníc na Slovensku za účelom overenia hypotézy, že v posledných rokoch dochádza k zmenám v zrážkach. Súčasťou príspevku je taktiež čiastková analýza dimenzačných parametrov používaných na Slovensku a overenie ich vhodnosti pre používanie v súčasnosti.

Úvod
Klimatické zmeny a ich vplyv na oblasť vodného hospodárstva môže byť charakterizovaný najmä ako zmena v teplote a zmena v zrážkach [1]. Pre návrh systémov na hospodárenie so zrážkovými vodami (dažďová kanalizácia, vsakovacie a retenčné systémy a pod.) je najdôležitejším parametrom kvantitatívna zložka atmosférických zrážok. Podľa pôvodu môžeme dažde rozdeliť na: dažde z tepla (konvekčné), orografické a cyklonálne. Na základe trvania dažďa a jeho výdatnosti, poprípade podľa podielu týchto dvoch charakteristík zvaných intenzita, delíme dažde na normálne a extrémne. Pri návrhu systémov na hospodárenie so zrážkovými vodami sú dôležité práve dažde extrémne [2]. Intenzita dažďa je najdôležitejším návrhovým parametrom, pretože vyjadruje maximálne množstvo vody, ktoré je potrebné počas dažďovej udalosti zachytiť [3]. Na výpočet návrhového odtoku sa používa návrhový dážď s intenzitou návrhového dažďa. Návrhový dážď prezentuje intenzitný profil dažďa charakterizovaný štatisticky vyjadrenou periodicitou (pravdepodobnosťou výskytu) [4]. Návrhový dážď je charakterizovaný intenzitou I (výška vrstvy vody, ktorá dopadne na zemský povrch za určitý čas), dobou trvania dažďa T a periódou opakovania v rokoch [3]. Návrhový dážď sa používa najmä v urbánnom prostredí pre návrh dažďovej kanalizácie a rôznych systémov pre odvádzanie zrážkových vôd či pre hospodárenie so zrážkovými vodami.

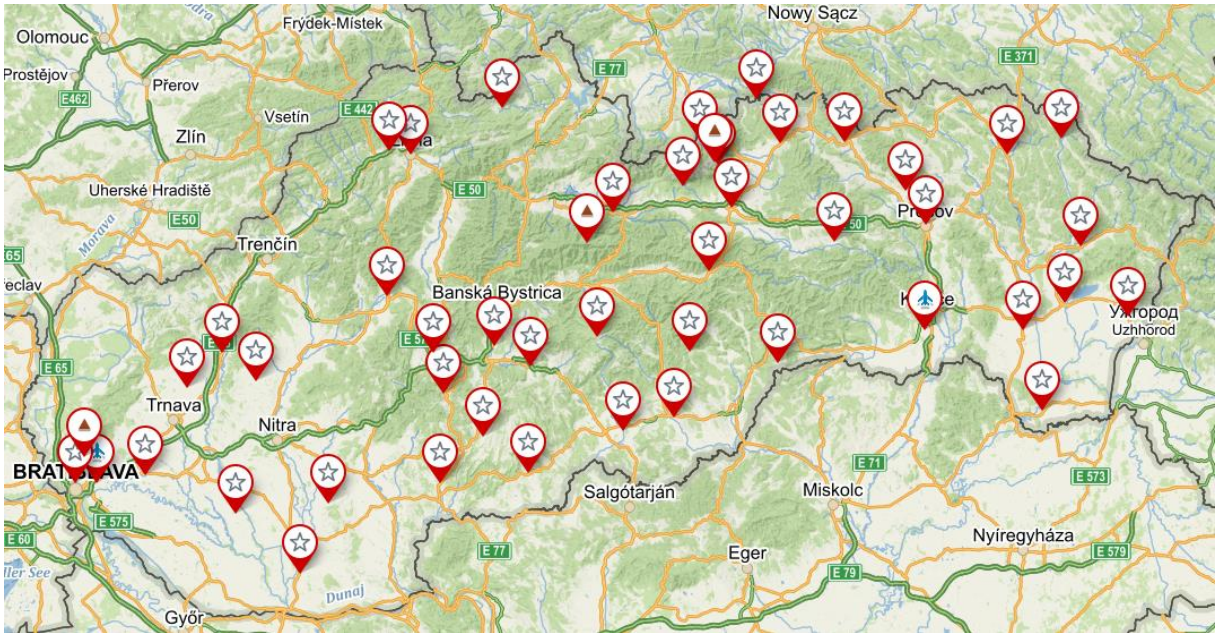
V súčasnej dobe sa stále častejšie spomína vplyv klimatickej zmeny na časové a priestorové rozloženie zrážok. Existuje viacero štúdií, ktoré analyzujú potenciálny vplyv zmeny klímy na vodný a klimatický režim na Slovensku. Do roku 2075 sa očakáva nárast teploty vzduchu na území Slovenska o 2 °C až 4 °C [5] a zmena zrážkových úhrnov v závislosti od lokality v rozsahu -15% až 10% [6]. Existuje viacero štúdií, ktoré analyzovali trendy v dlhodobom odtoku zrážkovej vody z územia, ktoré dokumentujú pokles odtoku z územia. Trendová analýza zrážkových úhrnov v horských oblastiach Slovenska nepreukázala žiaden výrazný trend v pozorovaných úhrnoch [7]. V regióne pod Vysokými Tatrami bol zdokumentovaný pozitívny trend v počte dní s úhrnom dažďa viac ako 40 mm [8]. Na území Slovenska však neexistujú ucelené analýzy nameraných zrážkových úhrnov z celého územia, ktoré by dokumentovali zmeny v zrážkových úhrnoch, ktoré by súviseli s klimatickou zmenou.

Nakoľko vývoj zrážok a ich samotná charakteristika výrazným spôsobom vplýva na odvádzanie zrážkových vôd, ale taktiež na takmer všetky odvetvia vodného hospodárstva, je potrebné sa analýze dlhodobých údajov o zrážkach venovať. Hlavným cieľom prekladaného príspevku je analýza denných zrážkových úhrnov zo zrážkomerných staníc na území celého Slovenska za rôzne doby pozorovania a vyhodnotenie trendov jednotlivých charakteristík. Cieľom článku je taktiež overenie hypotézy, či v skutočnosti dochádza v súčasnosti k výrazným zmenám v zrážkach vplyvom klimatických zmien, alebo súčasné extrémne prejavy (povodne a suchá) sú spôsobené inou antropogénnou činnosťou. V závere článku je taktiež vyhodnotenie súčasných parametrov pre návrh intenzity návrhového dažďa pre systémy na hospodárenie so zrážkovou vodou.

Metodológia a použité dáta

Príspevok dokumentuje komplexnú analýzu denných zrážkových úhrnov na území Slovenska z celkovo 48 zrážkomerných staníc rozložených na celé územie Slovenska. Doba pozorovania zrážkových úhrnov je pre každú stanicu rôzna, pohybuje sa v rozmedzí od 34 rokov do 119 rokov. Vstupné údaje bolí získané zo Slovenského hydrometeorologického ústavu. Vstupné údaje sú tvorené dennými zrážkovými úhrnmi z klimatických staníc za pozorované obdobie. Všetky časové série dát boli bez chýbajúcich údajov. Pre následné hodnotenie časových sérií boli pre každú stanicu vyhodnotené počty dní bez dažďa (suché dni) v jednotlivých rokoch pozorovania, celkové ročné úhrny pre každý rok pozorovania a taktiež maximálne denné úhrny v každom roku. Tieto parametre boli následne analyzované, za použitia štatistického testu (Mann Kendall test) boli vyhodnotené trendy pre každý parameter.

Poloha jednotlivých staníc v rámci územia Slovenska je uvedená Obrázku 1.



Obr.1. Poloha hodnotených zrážkomerných staníc v rámci územia Slovenska

Vyhodnocované zrážkomerné stanice sa nachádzajú na celom území Slovenska, zastúpené sú horské aj nížinné oblasti s rozdielnymi zrážkovými pomermi, ktoré sú prezentované najmä rozdielmi v celkových ročných úhrnoch či vo výraznom rozdiele v priemerných denných úhrnoch v závislosti od polohy jednotlivej zrážkomernej stanice. Nadmorská výška pozorovaných staníc je od 109 m n.m. (Somotor) až po 2634 m n.m. (Lomnický štít). Na západnom Slovensku sa nachádza 12 hodnotených zrážkomerných staníc, na strednom Slovensku 17 hodnotených zrážkomerných staníc a na východnom Slovensku 19 hodnotených zrážkomerných staníc.

Výsledky a diskusia

Analýza zrážkových úhrnov v tomto príspevku pozostáva z trendovej analýzy počtu dní bez zrážok v každom roku pozorovaného obdobia, z trendovej analýzy celkového ročného úhrnu pre každý rok pozorovaného obdobia a taktiež z trendovej analýzy maximálnych denných úhrnov pre každý rok. Pre trendovú analýzu bola použitá metóda Mann Kendall trend test. Výsledky trendovej analýzy boli vyhodnocované na úrovni významnosti 5%.

Výsledky trendovej analýzy sú uvedené v Tabuľke 1. na nasledujúcej strane. Tabuľka pozostáva z názvu stanice, doby pozorovania pre každú stanicu vrátane celkového počtu rokov, priemerného ročného úhrnu zrážok pre každú stanicu a následne vyhodnotenia trendovej analýzy pre všetky tri pozorované parametre. Zrážkomerné stanice sú v tabuľke rozdelené na stanice na západnom, strednom a východnom Slovensku. Stanice sú pre jednotlivé regióny Slovenska zoradené abecedne.

Výsledky trendovej analýzy sú prezentované symbolmi 0, P a N, pričom 0 prezentuje žiaden potvrdený trend, P prezentuje pozitívny (rastúci) trend v časovej sérii a N prezentuje negatívny (klesajúci) trend v časovej sérii. Výsledky sú taktiež z dôvodu lepšej prehľadnosti v tabuľke znázornené taktiež farebne.

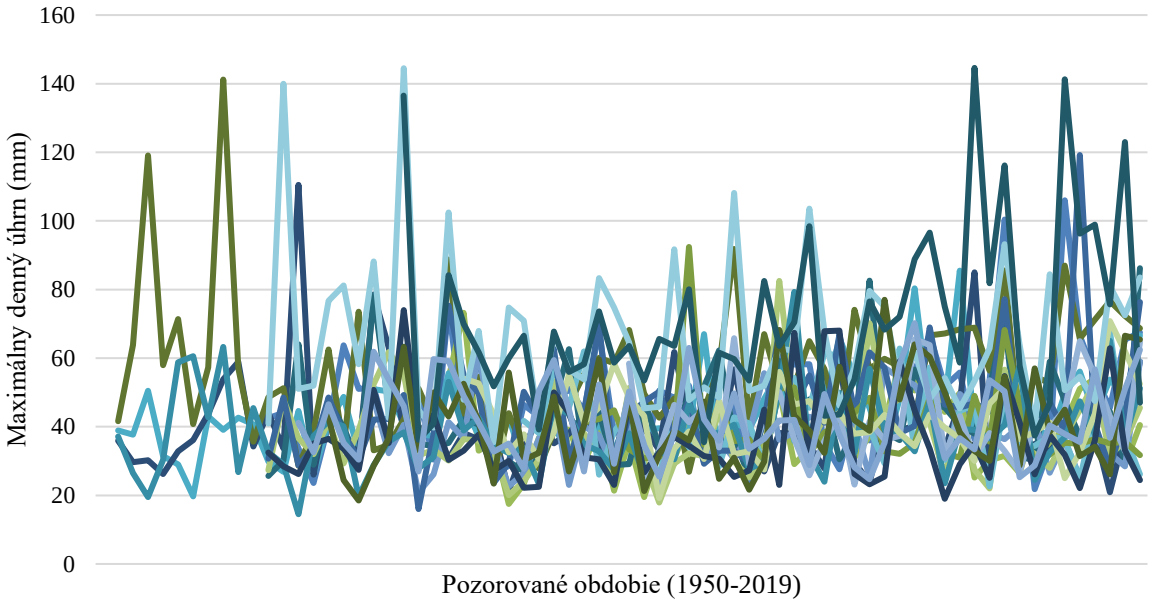
Tab.1. Výsledky trendovej analýzy

Zoznam staníc	Doba pozorovania	Počet rokov	Priemerný ročný úhrn	Počet dní bez dažďa	Celkový ročný úhrn	Max. denný úhrn
ZÁPADNÉ SLOVENSKO						
Bratislava-koliba	1950-2019	69	673,3 mm	0	0	0
Bratislava-letisko	1951-2019	68	572,7 mm	P	0	0
Dudince	1977-2019	42	592,5 mm	0	0	0
Hurbanovo	1900-2019	119	565,7 mm	P	0	0
Jaslovské Bohunice	1961-2019	58	555,7 mm	0	0	P
Kráľová pri Senci	1961-2019	58	522,7 mm	N	0	0
Malý Javorník	1982-2019	37	768,9 mm	0	0	0
Piešťany	1951-2019	68	577,5 mm	0	0	0
Podhájska	1961-2019	58	557,9 mm	0	0	0
Prievidza	1973-2019	46	655,5 mm	0	0	0
Veľké Ripňany	1966-2019	53	553,1 mm	N	0	0
Žihárec	1961-2019	58	573,8 mm	P	0	0
STREDNÉ SLOVENSKO						
Banská Štiavnica	1970-2019	49	752,0 mm	N	0	P
Boľkovce	1951-2019	68	596,1 mm	0	0	0
Bzovík	1978-2019	41	615,2 mm	N	P	0
Dolné Plachtince	1965-2019	54	615,8 mm	N	0	0
Dolný Hričov	1976-2019	43	737,2 mm	0	0	0
Chopok	1955-2019	64	1134,0 mm	N	0	0
Liptovský Hrádok	1950-2019	69	688,3 mm	N	P	0
Lom nad Rimavicou	1980-2019	39	883,9 mm	P	P	P
Oravská Lesná	1951-2019	68	1125,7 mm	0	P	P
Ratková	1968-2019	51	725,2 mm	0	0	0
Rimavská Sobota	1951-2019	68	620,2 mm	N	0	0
Sliač	1951-2019	68	698,0 mm	0	0	0
Štrbské Pleso	1951-2019	68	1011,9 mm	0	P	0
Telgárt	1951-2019	68	860,1 mm	0	0	0
Vígľaš – Pstruša	1972-2019	47	621,0 mm	N	0	0
Žiar nad Hronom	1984-2019	35	658,6 mm	0	0	0
Žilina	1981-2019	38	761,5 mm	0	0	0
VÝCHODNÉ SLOVENSKO						
Červený Kláštor	1961-2019	58	803,7 mm	N	P	P
Jakubovany	1973-2019	46	637,7 mm	0	0	0
Kamenica nad Cirochou	1951-2019	68	724,1 mm	0	0	P
Košice – letisko	1951-2019	68	615,8 mm	0	0	0
Lomnický štít	1951-2019	68	1574,2 mm	N	P	P
Medzilaborce	1961-2019	58	846,6 mm	0	0	0
Michalovce	1968-2019	51	635,4 mm	0	0	0
Milhostov	1961-2019	58	560,8 mm	0	0	0
Orechová	1978-2019	41	692,3 mm	P	0	0
Plaveč	1961-2019	58	709,0 mm	N	P	0
Podolínec	1982-2019	37	724,1 mm	0	0	0
Poprad	1951-2019	68	602,8 mm	0	P	0
Prešov	1985-2019	34	648,4 mm	0	0	0
Silica	1974-2019	45	709,6 mm	N	0	0
Skalnaté pleso	1961-2019	58	1374,8 mm	0	P	0
Somotor	1961-2019	58	557,7 mm	N	0	0
Spišské Vlachy	1965-2019	54	620,0 mm	N	P	0
Tatranská Javorina	1970-2019	49	1336,1 mm	N	P	P
Tisinec	1963-2019	56	679,1 mm	0	0	0

Pri väčšine zrážkomerných staníc sa nevyskytuje žiaden pozorovaný trend. Klesajúce trendy sa vyskytujú len pri počte dní bez dažďa, v niekoľkých staniciach boli pozorované rastúce trendy v celkovom ročnom úhrne a maximálnych denných úhrnoch.
Z uvedených výsledkov je zrejmý výrazný rozdiel v ročných zrážkových úhrnoch medzi západným Slovenskom a ostatnými časťami krajiny. Priemerný ročný úhrn zrážok zo všetkých staníc na západnom Slovensku je 597,44 mm, na strednom Slovensku je to 770,86 mm a na východnom Slovensku je to 792,22 mm. Ročný zrážkový úhrn na východnom a strednom Slovensku výrazne zvyšujú najmä horské oblasti. Medzi najdaždivejšie oblasti patrí oblasť Vysokých Tatier (stanice Lomnický štít, Tatranská Javorina, Skalnaté pleso) ale taktiež oblasť severovýchodného Slovenska (Oravská Lesná). Najnižšie úhrny zrážok sú pozorované na juhozápade Slovenska (Kráľová pri Senci, Podhájska) a na krajnom juhovýchode Slovenska (Somotor). Rozdiely medzi najdaždivejšími a najmenej daždivými oblasťami sú výrazné, rozdiel v priemernom ročnom úhrne je viac ako dvojnásobný. Ň

Výsledky trendovej analýzy sú rozdielne v závislosti od konkrétnej zrážkomernej stanice ale taktiež od pozorovanej veličiny. V prípade počtu dní bez dažďa bol pozitívny trend preukázaný pri 10,4% pozorovaných staníc, negatívny trend pri 33,3% pozorovaných staníc a žiaden trend bol preukázaní pri 56,3% pozorovaných staníc. Z uvedeného je zrejmé že počet dní bez dažďa sa vo vyše polovici pozorovaných staníc nemení. Pri tretine pozorovaných staníc bol pozorovaný negatívny, teda klesajúci trend počtu dní bez dažďa. V týchto staniciach dochádza k poklesu dní bez dažďa a nárastu daždivých dní. Tento parameter je nutné porovnať taktiež s ročným úhrnom zrážok. V zrážkomerných staniciach, kde nedochádza k trendu v celkovom ročnom úhrne, ale zároveň tu klesá počet dní bez dažďa je možné skonštatovať, že zrážkové udalosti sú rozložené rovnomernejšie ako v minulosti a teda nedochádza až k takým extrémnym dažďom ako tomu bývalo v minulosti.
Dlhodobý ročný úhrn sa neznížuje v žiadnej pozorovanej zrážkomernej stanici, žiaden trend v ročných úhrnoch sa nepreukázal v 75,0% pozorovaných staníc a negatívny trend bol preukázaný pri 25,0% pozorovaných staníc. Na západnom Slovensku nebolo preukázané zvyšovanie ročného úhrnu, na strednom a východnom Slovensku sa stúpajúci trend priemerných ročných úhrnov preukázal pri niekoľkých staniciach.

Narastajúci trend maximálnych denných úhrnov sa preukázal len pri niekoľkých staniciach na Slovensku, ide o 16,7% pozorovaných staníc. V ostatných staniciach nebol preukázaný žiaden trend v maximálnych denných úhrnoch pozorovaných za jednotlivé roky. Na grafe na Obrázku 2 je znázornený priebeh maximálnych denných úhrnov za pozorované obdobie vo všetkých staniciach východného Slovenska.



Obr.1. Priebeh maximálnych denných úhrnov za pozorované obdobie vo staniciach východného Slovenska.

Z uvedeného grafu je zrejmé, že extrémne udalosti s vysokým denným úhrnom sa vyskytovali v minulosti rovnako ako aj v dnešnej dobe.
Pre každú zrážkomernú stanicu boli taktiež vyhodnotené tri najextrémnejšie zrážkové udalosti, ktoré boli na stanici namerané za pozorované obdobie. Cieľom bolo zistiť či v súčasnosti dochádza k nárastu extrémnych prejavov

počasia, a teda k zvyšovaniu početnosti výskytu dní s vysokým denným úhrnom zrážok. Z výsledkov tejto analýzy je zrejmé, že extrémne zrážkové udalosti sa nevyskytujú len za posledné roky, rovnako boli zastúpené aj v minulosti. Maximálny denný úhrn zo všetkých staníc za celé pozorovacie obdobie bol zaznamenaný v roku 1970 v stanici Oravská Lesná, kde úhrn zrážok za celý deň dosiahol hodnotu 163,2 mm. V poradí druhý a tretí najvyšší denný úhrn boli dosiahnuté v rokoch 1970 a 2008, v staniciach Skalnaté Pleso a Tatranská Javorina. Všetky spomínané stanice sú stanice umiestnené v horskom prostredí. Výskyt extrémnych daždivých udalostí v minulosti taktiež dokumentujú údaje zo stanice Hurbanovo, kde najvyšší úhrn za celú dobu pozorovania bol zaznamenaný v roku 2015 (90,2 mm) a druhý najvyšší úhrn bol zaznamenaný v roku 1918 (88,8 mm). Rovnaké výsledky sú pozorované aj v ostatných staniciach, kde sa maximálne úhrny taktiež vyskytujú v celom rozsahu pozorovaného obdobia a teda nie je možné konštatovať nárast početnosti a intenzity extrémnych zrážkových udalostí. Na grafe na Obrázku 2 je znázornený priebeh maximálnych denných úhrnov za pozorované obdobie vo všetkých staniciach východného Slovenska.

Záver

Extrémne hydrologické riziká (suchá a povodne) sú náhodnými prírodnými javmi, ktorých tendencia sa zvyšuje v závislosti od zmeny klímy. Poznanie výskytu historických udalostí umožňuje bližšie študovať ich prejavy v čase a priestore, a tiež aj ich dopady na prírodu a spoločnosť.

Analyzované vybrané charakteristiky atmosférických zrážok potvrdili aj v študovanom vyše 60 ročnom období, že zrážky podliehajú veľkej časovej variabilite a priestorovej premenlivosti. Je to typická vlastnosť tohto meteorologického prvku a jeho charakteristík v našich geografických podmienkach. Preukázalo sa, že severnejšie regióny a horské oblasti východného Slovenska sú bohatšie na zrážky ako nížiny na juhu a juhovýchode. Zrážkové trendy boli podrobené neparametrickému štatistickému Mann-Kendallovmu testu, rovnako preukázali veľkú variabilitu. Usporiadanie jednotlivých pohorí a ich poloha voči prúdeniu vzduchu má dosť výrazný vplyv na vytváranie náveterných a záveterných efektov, ktoré podporujú, resp. redukujú podmienky pre padanie zrážok. Búrky spojené so silnými lejakmi a viacdenné výdatné dažde môžu vyústiť do povodní, ktoré spôsobujú veľké škody. Rovnako nebezpečné je sucho, vznikajúce menej nápadne, s postupne sa presadzujúcimi obdobiami s minimálnymi zrážkami alebo úplne bez zrážok.

Touto prácou sme chceli poukázať na variabilitu klimatologických podmienok Slovenska, kde je veľkým problémom najmä vznik povodní. Tie sú najčastejšie spôsobované výlevom vody z koryta riek v dôsledku napadnutia veľkého množstva zrážok za krátke časové obdobie. Rovnako aj dlhodobé sucho predstavuje negatívny dopad na krajinu, pretože nedostatok vody môže spôsobiť škody na poľnohospodárskej kultúre, zhoršenie vlastností pôdy, obmedzenie pri využívaní vody ako zdroju energie alebo ako spôsob zavlažovania. Dosiahnuté výsledky môžu byť podkladom pre vypracovanie plánov manažmentu povodí, ktoré sa v rámci posudzovania rizika budú zaoberať prevenciou, ochranou, pripravenosťou vrátane predpovede a systémov včasného varovania s prihliadnutím na charakteristiky jednotlivých povodí. Je potrebné obmedziť riziko nepriaznivých dôsledkov, najmä pre ľudské zdravie a život, životné prostredie, kultúrne dedičstvo, hospodársku činnosť a infraštruktúru spojených s extrémnymi hydrologickými javmi v povodiach vodných tokov. Avšak aby opatrenia na zníženie týchto rizík boli účinné, musia byť, pokiaľ možno, koordinované v celom povodí.

Sledovanie a meranie množstva napadnutých zrážok a výskytu sucha resp. mokra môže viesť k navrhnutiu vhodných opatrení, či už pri návrhu protipovodňových opatrení v problémových oblastiach alebo k návrhu efektívneho využívania a hospodárenia s vodou.

Poďakovanie

Článok vznikol pri riešení projektu APVV-18-0360 Aktívna hybridná infraštruktúra pre špongiové mesto a VEGA 1/0217/19 Výskum hybridnej modrej a zelenej infraštruktúry ako aktívnych prvkov 'špongiového' veľkomesta

Literatúra

1. Al-Dokhayel, A. A.: Regional rainfall frequency analysis for Qasim, BS Project. Civil Engineering Department, King Saud University, Riyadh (KSA) (1986).
2. Dub, O., & Němec, J. a kol.: Hydrologie. Nakladatelství technické literatury, Praha (1969).
3. Te Chow, Ven.: Applied hydrology. Tata McGraw-Hill Education (2010).
4. Fadhel, Sherien, Miguel Angel Rico-Ramirez, and Dawei Han. "Uncertainty of intensity–duration–frequency (IDF) curves due to varied climate baseline periods." Journal of hydrology 547: 600-612 (2017)
5. Lapin, M., et al. "New climate change scenarios for Slovakia based on global and regional general circulation models." Acta Met. Univ. Comen 37: 25-74 (2012).
6. Hlavcova, Kamila, et al. "Hydrological scenarios of future seasonal runoff distribution in Central Slovakia." IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. Vol. 4. (2008).

7. Faško, P., and P. Šťastný. "Trends in atmospheric precipitation in the mountainous regions of Slovakia." National climatological program of SR 10: 54-81 (2001).
8. Bičárová, Svetlana, and Ladislav Holko. "Changes of characteristics of daily precipitation and runoff in the High Tatra Mountains, Slovakia over the last fifty years." Contributions to Geophysics and Geodesy 43.2: 157-177 (2013).

EKOTOXICITA ALACHLÓRU A JEHO DEGRADAČNÝCH PRODUKTOV

Oľga Čižmárová, Martin Vrabeľ, Ján Derco

Slovenská technická univerzita, FCHPT, OEI, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

Abstrakt
V predkladanom príspevku sa venujeme posúdeniu ekotoxicity alachlóru a jeho degradačných produktov vykonaním vybraných ekotoxikologických testov. Herbicíd alachlór bol degradovaný troma rôznymi procesmi s využitím ozónu, a to ozonizáciou pri pH=7, ozonizáciou pri pH=10 a ozonizáciou kombinovanou s UV žiarením, pričom posledné dva uvedené procesy radíme k AOPs (Advanced Oxidation Processes) postupom. Procesom ozonizácie pri pH=7 nebol alachlór degradovaný, avšak pri AOPs procesoch bol degradovaný úspešne. Inhibičný vplyv alachlóru a jeho degradačných produktov bol následne testovaný na horčici bielej a cibuli kuchynskej. Z výsledkov týchto testov bolo možné vyhodnotiť menší inhibičný vplyv na rozvoj koreňov sledovaných organizmov spôsobený prítomnosťou degradačných produktov alachlóru oproti pôvodnému pesticídu. Pozorovaný bol aj vplyv týchto látok na MO aktivovaného kalu, kde sme nepozorovali zmenu v inhibičných účinkoch samotného pesticídu a jeho oxidačných produktov.

Kľúčové slová
alachlór; ekotoxicita; inhibícia MO; procesy s využitím ozónu

Úvod

Pesticídy spolu s hnojivami zohrávajú v poľnohospodárstve dôležitú úlohu a prispievajú k zvyšovaniu celosvetovej výroby potravín, majú však aj výrazne negatívny vplyv na životné prostredie. Pesticídy spôsobujú vážne poškodenia vodných ekosystémov. Viac ako 98 % aplikovaných insekticídov a 95 % herbicídov nezasiahne cieľového škodcu ale prechádza ďalej a poškodzuje prostredie, vodné ekosystémy, vzduch, pôdu a necieľové organizmy často opeľovače, užitočné vtáky, pôdne organizmy a pod. Hoci EÚ má limity pre rezíduá pesticídov v potravinách a vode, pri ich definovaní sa doteraz nezohľadňujú dôležité skutočnosti: dlhodobý vplyv a kombinačný efekt viacerých chemikálií a stresových faktorov, ktoré sú bežné v súčasných potravinách a každodennom živote (Sousa et al., 2018).

Alachlór (2-chloro-N-(2,6-dietylfenyl)-N-(metoxymetyl)acetamid), ktorý patrí medzi chlóracetanilidové herbicídy sa používa pri kontrole tráv a buriny v kukurici, arašidoch, sóji a iných plodinách. Alachlór patril k najčastejšie používaným herbicídom v USA. V roku 1990 bolo použitých vyše 22 000 ton tohto pesticídu. Herbicídne účinky alachlóru sa prejavujú dvoma mechanizmami: alachlór obmedzuje schopnosť rastliny produkovať rastové proteíny, a tiež narúša nárast dĺžky koreňov (Xu et al., 2001). Alachlór patrí do Zoznamu nebezpečných látok relevantných pre SR, ktorý bol vypracovaný v rámci Programu znižovania znečistenia vôd škodlivými a obzvlášť škodlivými látkami, a tiež patrí k pozorovaným látkam uvedením v smernici 2015/495/EU a prioritným látkam uvedeným v smernici 2013/39/EU. V roku 2017 bol „Štátnim zdravotnim ústavem cíleného šetření pitných vod“ uskutočnený monitoring zameraný na vybraný okruh 21 pesticídnych látok a ich metabolitov v reprezentatívnej vzorke viac než 170 vodovodov vo všetkých krajoch ČR. Limitné hodnoty boli prekročené v 18 prípadoch (jar) a v 13 prípadoch (jeseň), pričom limitná koncentrácia alachlóru (1 μg·l−1) bola pri väčšine odberov niekoľkonásobne prekročená (Kotal et al., 2017). V roku 2002 spotreba alachlóru v SR predstavovala 80 297 kg. Alachlór je potenciálny ľudský karcinogén. Aj keď presné účinky alachlóru nie sú známe, potvrdené sú jeho účinky ako karcinogénu u zvierat. Početné štúdie na laboratórnych zvieratách preukázali, že po konzumácii alachlóru sa objavili žalúdočné a nosné nádory a nádory štítnej žľazy. Priamy kontakt s alachlórom sa u ľudí prejavil alergickou kožnou reakciou, ktorá prerástla do senzibilizácie kože. Alachlór je taktiež preukázateľne toxický pre ryby a môže zanechávať dlhodobé zmeny vo vodných ekosystémoch, a okrem toho sa kumuluje vo vegetatívnych častiach rastlín (Tsaboula et al., 2016).

Ozón reaguje s anorganickými a organickými zložkami rôznymi mechanizmami: priamou ozonizáciou molekulárneho ozónu alebo nepriamo, produkciou radikálových intermediátov. Hydroxylový radikál (HO•) má vyšší redoxný potenciál (2,8 V) než ozón (2,07 V), a so znečistením reaguje neselektívne, za vysokých reakčných rýchlostí. Okrem hydroxylového radikálu sú produkované aj iné reaktívne kyslíkové intermediáty: superoxidové

radikálové anióny $O_2^{\bullet -}$, hydroperoxylové radikály $HOO^{\bullet}$ a organické peroxylové radikály $ROO^{\bullet}$, ktoré sa tiež podieľajú na nepriamych reakciách pri ozonizácií a AOPs procesoch na báze ozónu (Beltrán, 2003).
Úlohou testov toxicity je zistenie alebo odhad možného toxického vplyvu testovaných látok na živé organizmy. Ekotoxikologické testy sú nešpecifické, čo znamená, že zachytávajú celkové toxické účinky všetkých látok prítomných v testovaných vzorkách bez bližších informáciách o ich zložení alebo chemickej štruktúre.
Respirometrické merania sú predovšetkým využívané na stanovenie okamžitej biologickej rozložiteľnosti organických zlúčenín alebo na stanovenie vybraných kinetických a stechiometrických konštánt aktivovaného kalu.
V tejto práci sme sa venovali aplikácii oxidačných metód na báze ozónu na degradáciu chlóracenalidiového herbicídu alachlóru. Pri alachlóre a jeho degradačných produktoch sme následne testovali ekotoxictu na vybraných suchozemských organizmoch, taktiež sme sledovali vplyv týchto látok na respiračnú aktivitu mikroorganizmov aktivovaného kalu.

Materiál a metódy

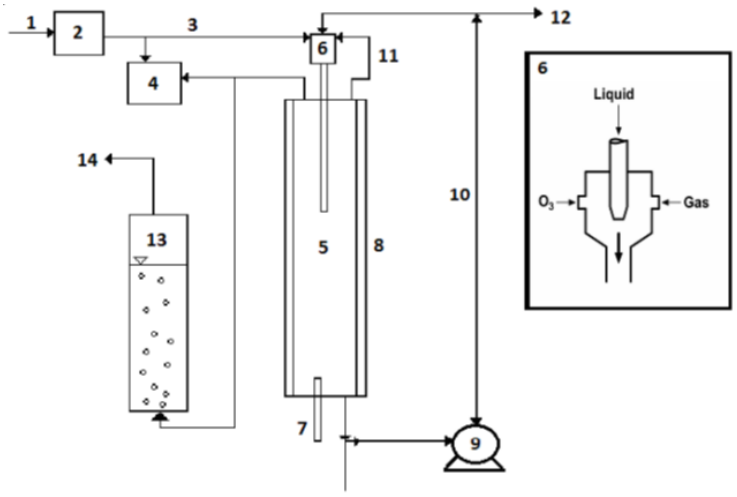
Proces ozonizácie (O_3), ozonizácie pri zvýšenom pH (O_3/pH=10) a modifikovanej ozonizácie (O_3/UV) prebiehal v ozonizačnom reaktore s vonkajšou recirkuláciou reakčnej zmesi s objemom 3,5 l a výškou 1 m, s recirkuláciou 150 $l \cdot h^{-1}$. Použitý generátor ozónu bol značky LifeTech, s maximálnou produkciou ozónu 5 $g \cdot h^{-1}$, nastavený na 50 % maximálnej produkcie. Prietok kyslíka na produkciu ozónu bol 40 $l \cdot h^{-1}$, laboratórna teplota bola 20 °C. Čas ozonizácie bol 180 a min. Sledovaným parametrom, ktorý indikoval účinnosť procesu ozonizácie bola koncentrácia chloridov a účinnosť využitia ozónu v reaktore. Koncentácia chloridov bola stanovená argentometrickou titráciou.
Za účelom vyhodnotenia reakčnej kinetiky vykonaných experimentov sme experimentálne údaje spracovali pomocou rovníc nultého(1), prvého (2) a druhého (3) poriadku:

$$S_t = S_0 - k_0 t \quad (1)$$

$$S_t = S_0 \exp(-k_1 t) \quad (2)$$

$$S_t = \frac{S_0}{(1+S_0 k_2 t)} \quad (3)$$

kde :
S_t (g/m^3) – hodnota koncentrácie sledovanej zlúčeniny v čase t,
S_0 (g/m^3) – hodnota koncentrácie sledovanej zlúčeniny v čase 0,
k_0($g/m^3 \cdot h^1$); k_1(1/h); k_2($1/g \cdot m^3 \cdot h$) sú rýchlostné konštanty pre kinetiku nultého, prvého a druhého rádu.



Obr. 1: Schéma ozonizačného reaktora s vonkajšou recirkuláciou reakčnej zmesi. 1 – prívod kyslíka, 2 – generátor ozónu, 3 – zmes kyslíka a ozónu, 4 – detektor koncentrácie ozónu v plynnej fáze, možnosť merania vstupu, alebo výstupu z reaktora, 5 – ozonizačný reaktor, 6 – Venturiho ejektor, na pravej strane detailný pohľad, 7 - UV lampa, 8 – temperovací plášť, 9 – čerpadlo, 10 – vonkajšia recirkulácia reakčnej zmesi, 11 – recirkulácia plynu z hlavy reaktora, 12 – vzorkovanie, 13 – kolóna na deštrukciu nezreagovaného ozónu naplnená roztokom KI, 14 – výstup plynnej zmesi

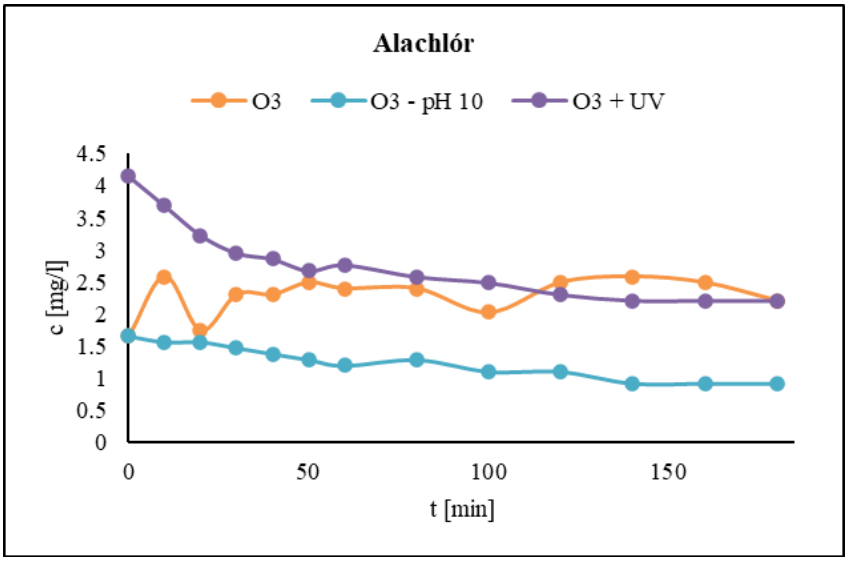
Testy sub-akútnej toxicity na horčici bielej (Sinapis alba) boli vykonané podľa metódy, ktorá je popísaná v OECD Guidelines 208: „Terrestrial plants, Growth tests“ (OECD 208, 2003). Testy boli realizované v plastových Petriho miskách s priemerom 10 cm v troch paralelách. Do Petriho misky sme pipetovali 5 ml roztoku riediacej vody a

pozorovanej látky v pomere 1 : 1, ktorý bol upravený na pH = 7. Následne sme vložili filtračný papier, na ktorý sme poukladali 30 semien horčice bielej. Po 72 hodinách sme odmerali dĺžku korienkov každej rastliny.
Na test toxicity na cibuli bielej (Allium cepa) sme pre každú vzorku použili 6 skúmaviek, kde sme umiestnili cibuľky s naklíčenými korienkami tak, aby boli ponorené v skúmanom roztoku. Cibuľky sme nechali klíčiť 7 dní na svetlom mieste pri laboratórnej teplote. Po skončení experimentu sme zmerali dĺžky narastených korienkov s presnosťou na 1 mm a úbytok biomasy sušenej pri teplote 105 °C.
Pre posúdenie vplyvu alachlóru na proces aktivácie boli vykonané respirometrické merania s mikroorganizmami (MO) aktivovaného kalu. Respirometrické merania boli realizované v respirometrickej cele s aktivovaným kalom odobratým z laboratórneho modelu (miešaný reaktor s časovou segragáciou nitrifikácie/denitrifikácie) s nastaveným vekom kalu 10 d, sušinou kalu Xc = 3,5 mg/l a zatažením kalu 0,3 kg/kg.d. Tento kal bol pre potreby respirometrických meraní 2x riedený. Po prevzdušnení nariedenej aktivačnej zmesi sme pozorovali endogénnu respiráciu, po nástreku substrátu, až po jeho vyčerpanie exogénnu respiráciu a následne druhú endogénnu fázu. Zo získaných respirogramov sme určili endogénnu, celkovú a exogénnu respiračnú rýchlosť a podľa rovnice 4 (kde referenčné meranie bolo realizované len s nástekom ľahko rozložiteľného substrátu – octanu sodného a všetky ostatné merania obsahovali v násterku okrem octanu aj rôzne koncentrácie alachlóru) sme následne stanovili substrátovú inhibíciu MO aktivovaného kalu.

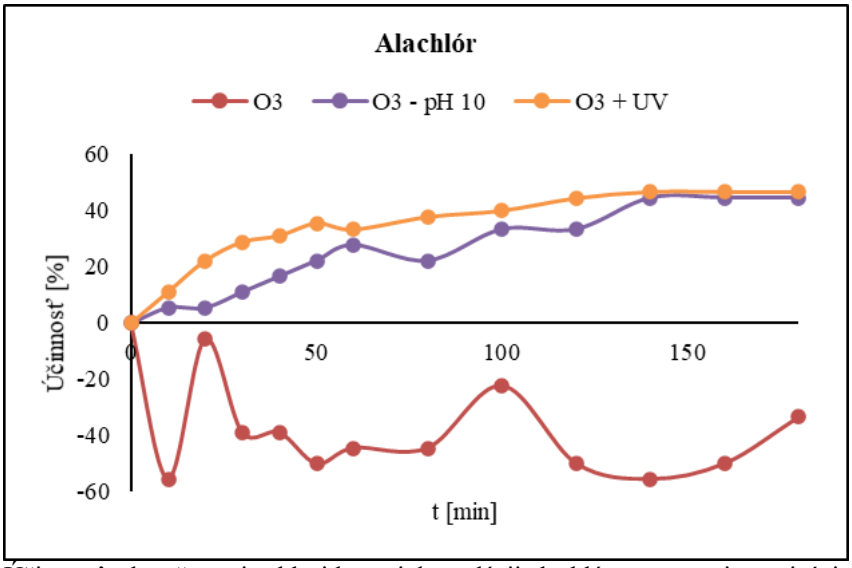
$$Inhibícia\ (MO) = 1 - \frac{r_{X,exp}}{r_{X,ref}} * 100\ \% \qquad (4)$$

Výsledky a diskusia

Z výsledkov vyplýva, že pri degradácii alachlóru bola, spomedzi sledovaných, najúčinnejším procesom ozonizácia pri pH=10 (Obr. 2 a 3), kde bol predpokladaný mechanizmus degradácie alachlóru nepriamou ozonizáciou, t.j. za produkcie radikálových intermediátov. Degradácia alachlóru systémom O_3/(pH=10) prebiehala podľa druhého poriadku reakčnej kinetiky (Tab. 1). Druhým najúčinnejším procesom bola ozonizácia kombinovaná s UV žiarením. V prípade ozonizácie nebol pozorovaný pokles koncentrácie chloridov počas 180 minút reakcie, a tiež nebolo možné vyhodnotiť reakčnú kinetiku tohto procesu. Predpokladom je, že alachlór nebol procesom ozonizácie degradovaný, fluktuácia koncentrácie chloridov mohla byť spôsobená obmedzenou rozpustnosťou alachlóru vo vode.

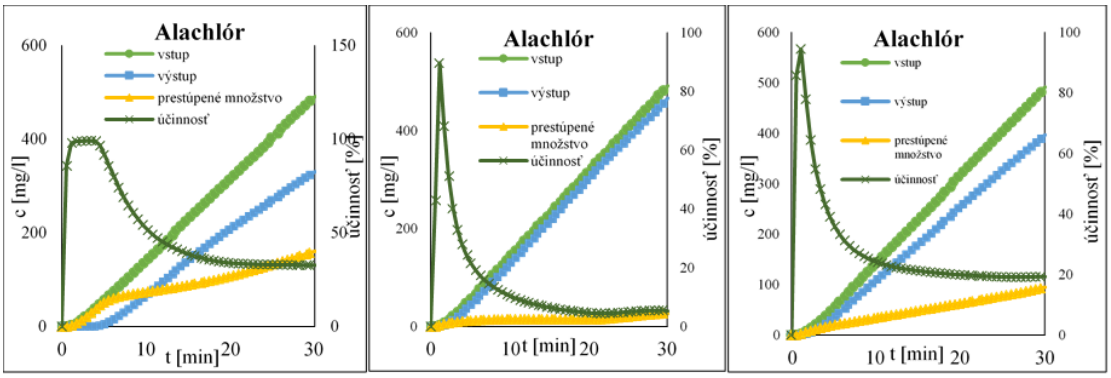


Obr. 2: Stanovené koncentrácie chloridov pri degradácii alachlóru procesmi ozonizácie (O_3), ozonizácie pri zvýšenom pH (O_3/pH=10) a modifikovanej ozonizácie (O_3/UV).



Obr. 3: Účinnosť odstraňovania chloridov pri degradácii alachlóru procesmi ozonizácie (O_3), ozonizácie pri zvýšenom pH (O_3/pH=10) a modifikovanej ozonizácie (O_3/UV)

Účinnosť procesov, použitých pre degradácii alachlóru, bola vyhodnotená aj z hľadiska využitia dodaného ozónu (Obr. 4). Najvyššiu účinnosť využitia dodaného ozónu (33%) sme pozorovali pri procese ozonizácie (O_3), čo však nekoreluje s účinnosťou procesu, stanovenou nepriamo cez koncentráciu chloridov. Účinnosť využitia ozónu pri procese (O_3/pH=10) bola len 5% a pri procese O3/UV 20%. Pozorované nízke účinnosti využitia ozónu súvisia aj s nízkou koncentráciou (1 mmol/L) degradovaného alachlóru v roztoku.

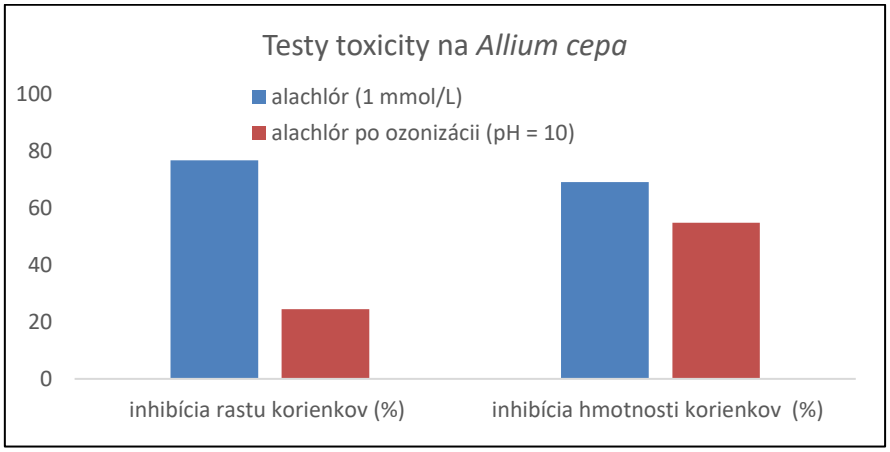


Obr. 4: Vstupné a výstupné hodnoty koncentrácie ozónu, prestúpené množstvo ozónu a účinnosť využitia ozónu pri degradácii alachlóru procesmi O_3; O_3/pH=10 a O_3/UV.

Tab.1: Hodnoty koeficientov korelácie a kinetických konštánt pri degradácii alachlóru procesmi ozonizácie pri zvýšenom pH (O_3/pH=10) a modifikovanej ozonizácie (O_3/UV).

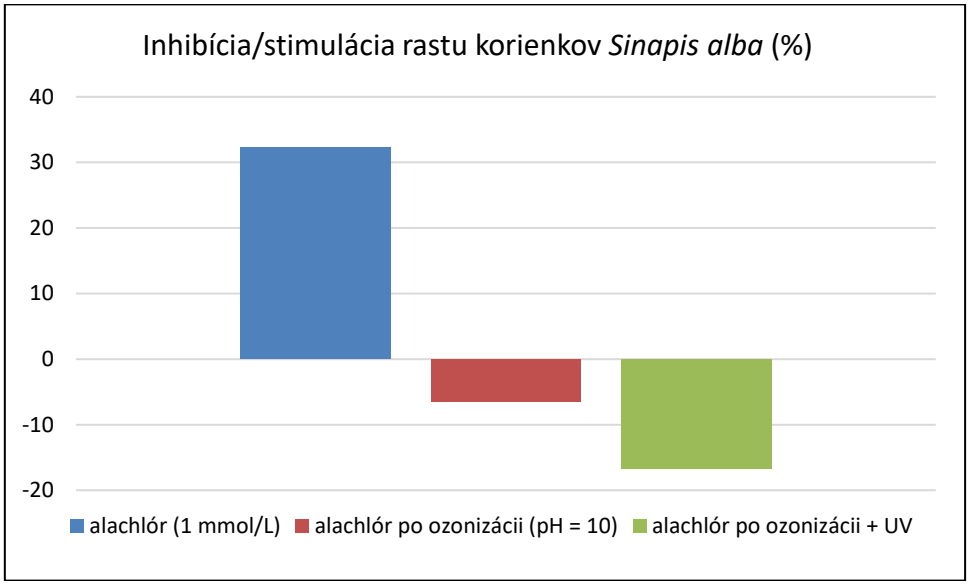
	k_0 (g/m^3·h)	R_{yx}	k_1 (1/h)	R_{yx}	k_2 (1/g·m^3·h)	R_{yx}
ozonizácia (pH = 10)	*0,291*	*0,964*	*0,228*	*0,976*	***0,175***	***0,982***
ozonizácia/UV	*0,873*	*0,870*	*0,309*	*0,915*	***0,107***	***0,949***

Ekotoxicitu herbicídu alachlóru a získaných degradačných produktov sme vyhodnotili testami na horčici bielej a cibuli kuchynskej. Test toxicity na cibuli kuchynskej (Allium cepa) je založený na pozorovaní inhibície rastu korienkov po 7dňovej expozícii cibuliek skúmanou látkou v porovaní s kontrolou (bez prítomnosti toxikantu). Získané výsledky (Obr. 5) indikujú, že toxicita degradačných produktov procesu ozonizácie pri pH 10 (inhibícia rastu korienkov 24%; úbytok biomasy 54%) je nižšia než toxicita pôvodnej látky (inhibícia rastu korienkov 77%; úbytok biomasy 69%).



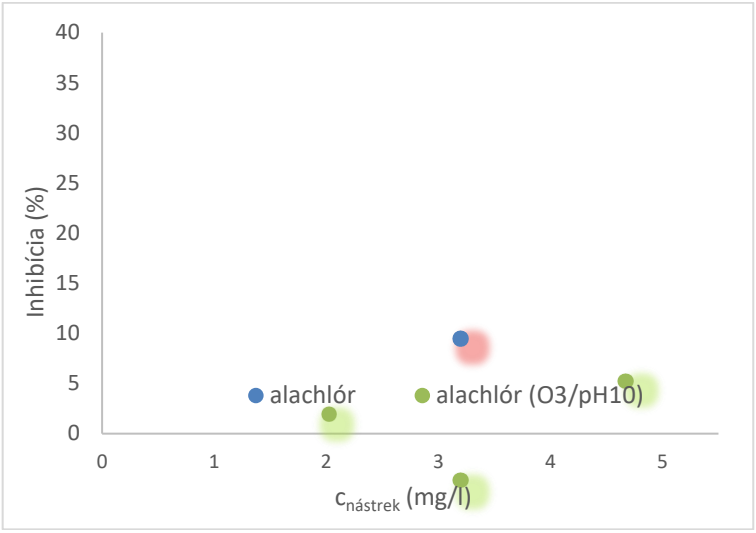
Obr. 5: Inhibícia rastu korienkov cibule kuchynskej (%) a úbytok biomasy (%), pozorované pri testoch toxicity roztokov alachlóru (1 mmol/L) a produktov degradácie alachlóru procesom O_3/pH = 10.

Test toxicity na horčici bielej (Sinapis alba) je založený na pozorovaní inhibície klíčivosti semien, resp. rastu korienkov po 3 dňovej expozícii semien horčice skúmanou látkou v porovnaní s kontrolou (bez prítomnosti toxikantu). Získané výsledky (Obr. 6) ukazujú, že pôvodný pesticíd alachlór má inhibičný vplyv (32%) na klíčivosť semien a rast korienkov a degradačné produkty nepriamej ozonizácie alachlóru majú stimulačný efekt na rast korienkov a klíčivosť semien horčice bielej. Produkty procesu O_3/pH = 10 vykazujú 6% stimuláciu a produkty procesu O_3/UV 17% stimuláciu klíčivosti semien a rastu korienkov horčice bielej v porovnaní s kontrolou.



Obr. 6: Inhibícia resp. stimulácia rastu korienkov horčice bielej (%) pozorovaná pri testoch toxicity roztokov alachlóru (1 mmol/L) a produktov degradácie alachlóru procesmi O_3/pH = 10 a O_3/UV.

Respirometrické merania s aktivovaným kalom boli realizované s referenčnou látkou octanom sodným, a následne s octanom sodným (rovnaká koncentrácia ako pri referenčnom meraní) za prídavku rôzneho množstva alachlóru, resp. produktov ozonizácie (O_3/pH10) alachlóru. Sledovali sme zmenu exogénnej a celkovej respiračnej rýchlosti v závislosti od týchto prídavkov. Výsledok experimentu je zobrazený na Obr. 7, z ktorého je možné vyhodnotiť, že inhibičný vplyv alachlóru (12 – 33%) je porovnateľný s inhibičným vplyvom produktov ozonizácie (O_3/pH10) alachlóru (16 – 36%).



Obr.7: Inhibičný účinok alachlóru a produktov ozonizácie (O_3/pH10) alachlóru na MO aktivovaného kalu.

Záver

Alachlór je perzistentný chlórovaný mikropolutant, je toxický pre vodné ekosystémy a je potenciálny ľudský karcinogén. Alachlór nebol procesom ozonizácie degradovaný ani po troch hodinách reakcie. Najvyššia účinnosť odstránenia alachlóru bola pozorovaná pri AOPs postupoch, využívajúcich ozón (O_3/UV; η = 43% a O_3/pH10; η = 45%). Predpokladaný je nepriamy mechanizmus ozonizácie, teda radikálové reakcie. Reakcie degradácie alachlóru prebiehali podľa druhého rádu reakčného poriadku. V prípade testov toxicity na *Allium cepa* a *Sinapis alba* bol pozorovaný pokles toxicity ozonizovanej vzorky oproti štandardu. Pri pozorovaní inhibičného vplyvu alachlóru a jeho oxidačných produktov na aktivitu MO sme nepozorovali zmenu v inhibícii.

Literatúra

1. BELTRÁN F.J. (2003) *Ozone Reactions Kinetics for Water and Wastewater Systems*. Vydal: Lewis Publishers, Boca Raton, FL. ISBN 978-15-66706-29-2.
2. KOTAL, F.; VAVROUŠ, A.; MOULISOVÁ, A. A KOL. (2017) *Výsledky první etapy národního monitorování pesticidů a jejich metabolitů v pitné vodě v České republice*. In: Sýkora, V. a Kujalová, H. (eds.) Sborník 7. konference HYDROANALYTIKA (Hradec Králové, 12.–13. 9. 2017). Vydal CSlab s.r.o., Praha 2017. Str. 69–76.
3. SOUSA J.C.G., RIBEIRO A.R., BARBOSA M.O., PEREIRA M.F.R., SILVA A.M.T. (2018) *A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines.* Journal of Hazardous Materials 344: 146–162. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.09.058.
4. TSABOULA A., PAPADAKIS E.N., VRYZAS Z., KOTOPOULOU A., KINTZIKOGLOU K., PAPADOPOULOU-MOURKIDOU E. (2016) *Environmental and human risk hierarchy of pesticides: a prioritization method, based on monitoring, hazard assessment and environmental fate*. Environ. Int. 91: 78–93.
5. XU J., STUCKI J.W., WU J., KOSTKA J., SIMS G.K. (2001) *Fate of atrazine and alachlor in redox-treated ferruginous smectite*. Envi. Tox. & Chem. 20: 2717–2724.

ODSTRAŇOVANIE MIKROPOLUTANTOV PROCESMISMI S VYUŽITÍM OZÓNU

Ján Derco, Jozef Dudáš, Oľga Čižmárová, Martin Vrabeľ[1]

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

Abstrakt
Každodenným používaním chemikálií, vrátane mikropolutantov a tzv. novo vynárajúcich sa látok, sú tieto látky v životnom prostredí všadeprítomné. Problémom nie sú iba ich rozmanitosť a ich škodlivé a toxické účinky, ale aj ich nízke koncentrácie v životnom prostredí a skutočnosť, že väčšina týchto látok je biologicky rezistentná. Z inžinierskeho a technologického hľadiska však táto výzva nie je jednoduchá. Tieto kontaminanty je problematické odstrániť z komplexných zmesí látok konvenčnými metódami používanými pri čistení odpadových a pitných vôd. Komunálne čistiarne odpadových vôd (ČOV) sú najväčšími bodovými zdrojmi ich vypúšťania do životného prostredia z dôvodu nízkej účinnosti odstraňovania. V súčasnosti sa iba asi polovica z celkového množstva týchto znečisťujúcich látok eliminovaná v komunálnych ČOV ich odstraňovaním alebo sorpciou na aktivovanom kale. Ozonizácia odpadových vôd z ČOV je považovaná za sľubnú technológiu na zníženie ich emisií. Ozón je silné oxidačné činidlo, ktoré je schopné inaktivovať inhibičné a toxické zlúčeniny prostredníctvom molekulárneho alebo radikálového mechanizmu. Kombinácie ozonizácie s homogénnou alebo heterogénnou katalýzou zvyšujú produkciu hydroxylových radikálov. Ozonizácia a pokročilé oxidačné procesy (AOP) na báze ozónu sú akceptovanými procesmi degradácie rezistentných látok alebo aspoň zlepšenia ich biologickej odbúrateľnosti.
Cieľom tohto príspevku je predstaviť výskumné trendy zamerané na riešenie problémov pri navrhovaní, riadení, modelovaní a aplikáciách procesov na báze ozónu pri odstraňovaní mikropolutantov z odpadových vôd, minimalizácii produkcie prebytočného kalu a znižovaní emisií prchavých látok, reakčných produktov a medziproduktov, čím sa predíde ich uvoľňovaniu do povrchových vôd, pôdy a podzemnej vody a uľahčí sa opätovné použitie odpadových vôd a kalov. Stručne sú vymedzené prioritné látky, mikropolutanty a nové objavujúce sa látky ("emerging pollutants"), legislatívne aspekty a trendy v oblasti výskumu a využitia procesov a technológií ich transformácie a odstraňovania. Sú uvedené niektoré výsledky, získané počas riešenia výskumných projektov, ktoré sú zamerané na odstraňovanie vybraných prioritných/relevantných látok, resp. syntetických špecifických látok procesmi s využitím ozónu. Bola študovaná kinetika a efektívnosť procesov a reaktorov aj z hľadiska využitia ozónu. Boli študované integrované procesy znižovania produkcie kalu a degradácie mikropolutantov.

Kľúčové slová: biologická rozložiteľnosť, integrované procesy, kombinované procesy, mikropolutanty, odpadové vody, oxidačné procesy s využitím ozónu, prioritné nebezpečné a prioritné látky, reaktory, toxicita.

Úvod

Prijatie Rámcovej smernice o vodách [1] vytvára nástroj, ktorý vymedzuje a umožňuje udržateľnú ochranu vodných zdrojov. Rozhodnutím Európskeho parlamentu a Rady [2] bol ustanovený zoznam 33 prioritných látok alebo skupín látok vrátane prioritných nebezpečných látok, ktoré predstavujú významné riziko pre znečistenie vody alebo vodné prostredie vrátane rizík pre vody používané na odber pitnej vody. V dcérskej smernici [3] bol rozšírený zoznam prioritných látok na 45. Táto smernica zároveň zdôrazňuje potrebu vývoja nových technológií na úpravu vody a čistenia odpadových vôd na riešenie problému znečistenia prioritnými a špecifickými znečisťujúcimi látkami pre povodia. Tieto prioritné látky sú implementované aj v legislatívach ČR [4] a SR [5].
K závažným problémom patrí rozsiahly výskyt a prítomnosť mikropolutantov (MP) a nových objavujúcich sa látok, tzv. „emerging pollutants“ (EP) vo vodnom prostredí [6]. Mikropolutanty sú charakteristické tým, že napriek relatívne nízkym koncentráciám ($\mu g \cdot l^{-1}$ až $ng \cdot l^{-1}$) majú výrazné negatívne účinky na ekosystémy i človeka. Tieto účinky môžu zahŕňať akútnu i chronickú toxicitu, bioakumuláciu a biokoncentráciu v potravinových reťazcoch, genotoxicitu či endokrinné účinky [7].
Do vodného prostredia sa mikropolutanty dostávajú najmä z čistiarní odpadových vôd, keďže konvenčné čistiarenské technológie nie sú na odstránenie týchto látok dostatočne účinné. Do komunálnych odpadových vôd (OV) sa mikropolutanty dostávajú pri kúpaní, upratovaní či praní, z toaliet a prostredníctvom nepoužitých farmaceutík a liečiv. Vzhľadom na závažné negatívne účinky na životné prostredie, nízke koncentrácie

a v mnohých prípadoch zložitú chemickú štruktúru predstavuje problematika odstraňovania MP naliehavú a aktuálnu výzvu k výskumu čistiarenských technológií, skúmaniu vplyvov na vodné prostredie a prieniku do podzemných vôd [8].

Objavujúce sa znečisťujúce látky sú definované ako syntetické alebo prirodzene sa vyskytujúce chemikálie, ktoré nie sú bežne monitorované v životnom prostredí, ale ktoré majú potenciál vstúpiť do životného prostredia a spôsobiť známe alebo predpokladané nepriaznivé ekologické a/alebo zdravotné účinky [9]. V niektorých prípadoch je pravdepodobné, že uvoľňovanie nových znečisťujúcich látok do životného prostredia prebiehalo už dlhší čas, ale nebolo ich možné rozpoznať, kým neboli vyvinuté nové metódy detekcie. Nové zdroje objavujúcich sa znečisťujúcich látok môže vytvárať syntéza nových chemikálií alebo zmeny v používaní a likvidácii existujúcich chemikálií [10]. MP a EP nie sú v súčasnosti zahrnuté do rutinných monitorovacích programov a ich osud, správanie a ekotoxikologické účinky sa často nedajú dobre poznať. Môžu sa uvoľňovať z bodových zdrojov znečistenia, napr. z ČOV z mestských alebo priemyselných oblastí alebo z difúznych zdrojov prostredníctvom atmosférickej depozície alebo z rastlinnej a živočíšnej výroby. EP sú zaradené do viac ako 20 tried súvisiacich s ich pôvodom [10]. V roku 2012 bolo na európskom trhu zaregistrovaných približne 143 000 zlúčenín, z ktorých mnohé v určitom bode ich životného cyklu skončia vo vodnom prostredí. Väčšina z nich nie je odstraňovaná v konvenčných ČOV, vo vodnom prostredí môže pretrvávať či vytvárať nové produkty reakciami s humínovými látkami a slnečným žiarením, môžu byť bioaktívne a bioakumulatívne [11-17].

Zatiaľ neexistuje právna regulácia pre odstraňovanie MP a EP v ČOV. Existujú však niektoré právne predpisy, ktoré stanovujú imisné limity pre niektoré látky, ktoré majú špecifické vlastnosti MP, napr. pesticídy, lindan, nonylfenol a syntetické hormóny [3-5,12] vo vode. Napriek tomu je MP venovaný intenzívny výskum v laboratórnom, poloprevádzkovom aj v prevádzkovom meradle. Zoznam 242 chemikálií je obsiahnutý v projekte [18], z ktorého približne 70 % tvoria farmaceutické výrobky a výrobky osobnej starostlivosti a 30 % sú priemyselné produkty, vrátane perfluórovaných zlúčenín, pesticídov, herbicídov a potravinárskych prídavkov. Asi 70 % liekov v OV pochádza z domácností, 20 % z chovu dobytka, 5 % z nemocničných OV a zvyšných 5 % z bližšie nešpecifikovaných zdrojov [19]. Pre vypúšťanie viacerých MP do životného prostredia boli v posledných rokoch vydané niektoré nariadenia [20]. V rozhodnutí [21] je uvedený zoznam ("watch list") sledovaných látok na monitorovanie v celej Európskej únii. Okrem látok, ktoré boli predtým odporúčané na zahrnutie do smernice 39/2013/EÚ (diklofenak a syntetický hormón 17-alfa-etinylestradiol (EE2) a prirodzený hormón 17-betaestradiol (E2)), prvý zoznam 10 látok/skupín látok tiež odkazuje na tri makrolidové antibiotiká (azitromycín, klaritromycín a erytromycín) iný prírodný hormón (estrón (E1)), niektoré pesticídy (metiokarb, oxadiazon, imidakloprid, thiacloprid, thiamethoxam, clothianidin, acetamiprid a trialát), UV filter (2-etylhexyl-4-metoxycinamát) a antioxidant (2,6-diterc-butyl-4-metylfenol) bežne používaný ako prídavná látka v potravinách. V roku 2016 vstúpil do platnosti nový švajčiarsky zákon o ochrane vôd s cieľom znížiť vypúšťanie MP z čistiarní odpadových vôd [22].

Luo et al. [8] sumarizujú výskyt MP vo vodnom prostredí. Účinnosť odstraňovania vybraných MP z OV v 14 krajinách/regiónoch sa pohybuje od 12,5 do 100 %. Biologickým čistením je možné odstrániť polárne perzistentné mikropolutanty. Účinnosť týchto procesov možno zvýšiť zmenou technologických a prevádzkových parametrov (vek kalu, hydraulická doba zdržania, teplota a oxidačno-redukčné podmienky, hybridné systémy). Aj keď pokročilé procesy, ako napr. adsorpcia s aktívnym uhlím, AOP, nanofiltrácia, reverzná osmóza a membránové bioreaktory môžu dosiahnuť vyššie a konzistentnejšie odstraňovanie MP, majú vysoké prevádzkové náklady a niektoré vytvárajú vedľajšie produkty a koncentrované odpady.

Deblonde et al. [23] monitorovali údaje o koncentráciách a účinnostiach odstraňovania 50 farmaceutických zlúčenín, šiestich ftalátov a bisfenolu A na prítokoch a odtokoch v ČOV. Účinnosť odstránenia ftalátov je pre väčšinu študovaných zlúčenín vyššia ako 90%. Miera odstraňovania antibiotík je asi 50 % a pre bisfenol A 71 %. Analgetiká, protizápalové lieky a beta-blokátory sú najviac rezistentné voči odstraňovaniu (30 - 40 % účinnosti odstránenia).

Singh et al. [24] publikovali výsledky z poloprevádzkovej ozonizácie po sekundárnom čistení komunálnych odpadových vôd v Kanade pre 41 cieľových EP pri dvoch dávkach ozónu (0,46 a 0,72 mg O_3 / mg DOC). Pri oboch dávkach ozónu boli pre sedem EP (bisfenol A, karbamazepín, diklofenak, indometacín, linkomycín, sulfametoxazol a trimetoprim) pozorované účinnosti odstraňovania viac ako 80 %. Pri dávkach ozónu okolo 0,7 mg O_3/g DOC po sekundárnom čistení komunálnych odpadových vôd bola dosiahnutá súčasná dezinfekcia a transformácia mnohých EP.

Medzi publikáciami zameranými na praktické aplikácie technológií odstraňovania MP dominujú práce zamerané na rozšírenie existujúcich komunálnych ČOV o ďalšie terciárne procesy [25]. Dôvodom tohto riešenia je, že komunálne ČOV sú najväčšími bodovými zdrojmi MP v jednotlivých zložkách vodného ekosystému, môžu však slúžiť ako primárne bariéry proti šíreniu MP.

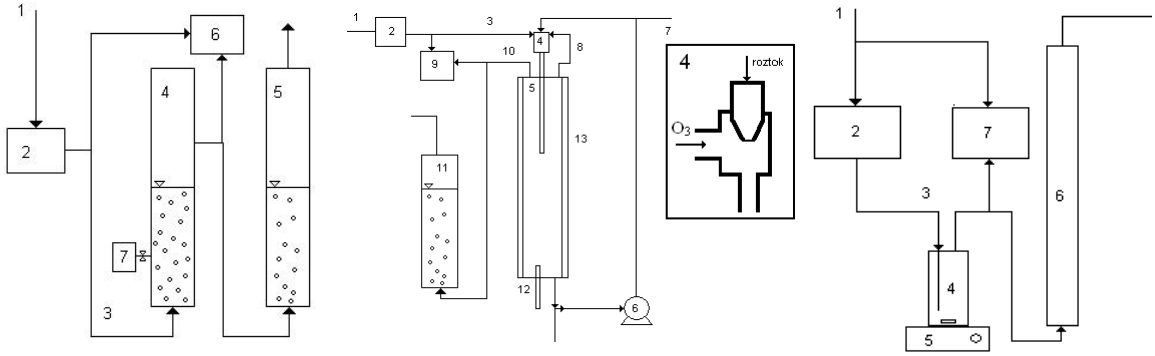
Ako perspektívne metódy eliminácie MP sú uvádzané technológie membránovej filtrácie (reverzná osmóza, nanofiltrácia) [26-27], ako aj proces ozonizácie [12]. Pre obe technológie sú charakteristické vyššie prevádzkové

náklady. Nevýhodou membránových procesov je vytváranie koncentrátov odseparovaných znečisťujúcich látok (retentát), ktoré je potrebné ďalej riešiť. Výhodou chemických oxidačných procesov je možnosť celkovej mineralizácie organických látok na CO_2 a vodu, alebo transformácie hydrofóbnych organických látok na polárnejšie zlúčeniny [28].
Z hodnotenia aplikovaných pokročilých oxidačných metód na odstraňovanie prioritných látok [6], ktoré sú definované v Direktíve EÚ [3] vyplýva, že samotný ozón podporuje parciálnu oxidáciu polutantov a zvyšuje ich biologickú rozložiteľnosť, avšak ich úplná mineralizácia je problematická. Tento nedostatok možno riešiť kombináciou s homogénnymi a heterogénnymi katalyzátormi (katalyzovaná/adsorpčná ozonizácia), prídavkom H_2O_2 či inými AOP (napr. fotokatalýzou). Ďalšou cestou zníženia prevádzkových nákladov aplikáciou postupov s využitím ozónu je jeho využitie vo viacerých uzloch technologickej linky ČOV, teda zvýšenie účinnosti využitia dodaného ozónu.
Hollender et al. [12, 29] študovali účinnosti odstraňovania 220 mikropolutantov v reálnej ČOV, ktorá bola rozšírená o terciálnu ozonizáciu, za ktorou bol zaradený pieskový biofilter. Počas ozonizácie boli pri dávke ozónu 0,47 g O_3 / g DOC eliminované zlúčeniny s aromatickým jadrom, amino skupinami a dvojitými väzbami, napr. sulfametoxazol, diklofenak a carbamazepin. Odolnejšie zlúčeniny, ako napr. atenolol a benzotriazol boli účinnejšie odstraňované až pri väčšej dávke ozónu (~0.6 g O_3/g DOC). Iba niekoľko mikropolutantov (napr. triazin herbicídy) pretrvalo vo väčšom rozsahu. Spotreba energie pre terciálnu ozonizáciu predstavovala okolo 0,035 $kWh \cdot m^{-3}$, čo zodpovedá 12 % zo spotreby energie v typickej strednej ČOV s odstraňovaním nutrientov [12].
ČOV Neugut (1 050 000 EO) bola prvou vo Švajčiarsku, ktorá zaviedla dlhodobú ozonizáciu. V tejto prevádzke bola stanovená špecifická dávka ozónu 0,55 g O_3 / g DOC na zabezpečenie priemerného zníženia koncentrácie dvanástich vybraných indikátorových látok o 80 %. Následné monitorovanie 550 látok potvrdilo vysokú účinnosť tejto dávky. Po ozonizácii je potrebné dodatočné biologické spracovanie na odstránenie možných ekotoxických účinkov spôsobených biologicky odbúrateľnými produktmi transformácie a vedľajšími produktmi oxidácie [22].
Akumuláciou a biosorpciou hydrofóbnych organických látok aktivovaným kalom dochádza k ich odstráneniu z odpadovej vody. Zneškodnenie kontaminovaného kalu ale predstavuje nový environmentálny problém, najmä ak sú znečisťujúce látky viazané reverzibilne. Jedným zo súčasných trendov v nakladaní s kalom je výskum integrovaných biologických a chemických procesov s cieľom minimalizovať produkciu nadbytočného kalu a uskutočniť simultánnu transformáciu/degradáciu mikropolutantov sorbovaných na aktivovanom kale [30].

Ozonizačné reaktory

Pre procesy v homogénnom prostredí (ozonizácia, homogénna katalyzovaná ozonizácia) je možné využiť jednoduchú ozonizačnú kolónu (obr. 1a) a v ejektorovom reaktore s vonkajšou recirkuláciou (1b) reakčnej zmesi. Výhodou reaktora s vonkajšou recirkuláciou reakčnej zmesi je vyššia účinosť využitia ozónu a väčšia homogenita reakčných podmienok. Pre tento reaktor bol navrhnutý a testovaný aj reaktor pre reakcie v plynnej fáze. V prípade heterogénnyc reakcií (adsorpčná ozonizácia, heterogénna katalyzovaná ozonizácia, integrovaný proces deštrukcie kalu a degradácie sorbovaných mikropolutantov) sa nám osvedčili zmiešavací reaktor (1c) a reaktor s vonkajšou recirkuláciou (1b). Ozón bol generovaný z čistého kyslíka s využitím laboratórneho generátoru ozónu fy. LifeTech. Obsah ozónu v plynnej fáze bol analyzovaný pomocou UV detektora fy. LifeTech.

1a, 1b, 1c,



Obr. 1. Ozonizačné zariadenia a reaktory (1a - ozonizačná kolóna; 1b - ejektorový reaktor, 1c - miešaný reaktor).

Adsorpčná ozonizácia

Zvýšenú efektívnosť procesov možno dosiahnuť adsorpciou znečisťujúcich látok a ozónu na povrchu zeolita/aktívneho uhlia, ich zakoncentrovaním a následne väčšími reakčnými rýchlosťami. Procesy O_3/ZEO a O_3/GAC sme študovali s modelovými a reálnymi odpadovými vodami s obsahom benztiazolu (BT) a jeho

derivátovou, organochlorovaných látok, BTEX, a s reálnymi OV s obsahom alkylfenolov a ich etoxylátov. V porovnaní so samotnou ozonizáciou boli dosiahnuté o 10 až 15 % väčšie účinnosti. Kombinovaným procesom O_3/GAC sme dosiahli väčšiu rýchlosť odstránenia BT, vyššiu účinnosť odstránenia CHSK a vyšší stupeň mineralizácie. Ozón reagoval selektívne, vytvoril viac parciálne oxidovaného podielu ($\alpha CHSK_{parcoxi}$) a podstatne vyššie koncentrácie $BTSO_3$. Ozonizácia je teda vzhľadom na účinnejšiu parciálnu oxidáciu vhodnejšia na detoxikáciu a zvýšenie polarity rozkladných produktov BT v surovej OV. Proces O_3/GAC je vhodnejší ako terciárny stupeň ČOV na dosiahnutie limitných hodnôt CHSK [32].

Integrované procesy

Jedným zo skúmaných a v určitom rozsahu aj aplikovaných procesov zníženia produkcie prebytočného aktivovaného kalu je využitie ozónu. Cieľom výskumu v tejto oblasti je štúdium možností využitia ozónu na integrovaný proces rozkladu mikropolutantov po ich adsorpcii na aktivovanom kale a simultánnu dezintegráciu buniek mikroorganizmov prebytočného kalu s cieľom zníženia jeho produkcie.

Počas laboratórneho výskumu integrovaného procesu bola po 20 minútach ozonizácie pozorovaná 99 % účinnosť odstránenia 2-MBT z aktivovaného kalu. Napriek približne rovnakým účinnostiam odstraňovania 2-MBT pri rozdielnych hodnotách reakčného času (20 a 60 minút) bol vplyv vzoriek na respiračnú aktivitu aktivovaného kalu významne odlišný. So zvyšovaním času ozonizácie boli pozorované nižšie inhibičné účinky ozonizovanej vzorky aktivačnej zmesi a 2-MBT na aktivitu mikroorganizmov aktivovaného kalu, väčšia tolerancia týchto MO voči vyšším koncentráciám substrátu a väčšie hodnoty špecifickej respiračnej rýchlosti s ozonizovaným substrátom (ozonizovanou aktivačnou zmesou s prítomným 2-MBT). Integrovaný prístup k viacúčelovému využitiu procesu ozonizácie umožňuje zvýšiť jeho environmentálnu aj ekonomickú efektívnosť [32].

Efektívnosť procesov a reaktorov

Efektívnosť využitia ozónu možno zvýšiť vytvorením vhodných podmienok pre rýchlejší priebeh reakcii. Výskum bol zameraný aj na testovanie ozonizačných reaktorov a zvyšovanie efektívnosti využitia ozónu. S týmto zámerom boli študované kombinované procesy O_3 s UV, H_2O_2, Fe^{3+}, nanočasticami $Fe^0_{(nano)}$ ako aj adsorpčná ozonizácia s granulovaným aktívnym uhlím a zeolitom. Tieto procesy boli aplikované na dva druhy modelových odpadových vôd s obsahom špecifických syntetických organochlórovaných látok a BTEX zložiek. Najväčšie rýchlosti boli namerané s kombinovanými procesmi O_3/UV a UV/ H_20_2. Efektívnou sa javí homogénna katalytická ozonizácia s novo-vyvinutým katalyzátorom na báze Fe^{3+}, a to z hľadiska procesu ako aj z hľadiska prevádzkových nákladov. Z porovnania procesov s $Fe^0_{(nano)}$, O_3 a $O_3/Fe^0_{(nano)}$ vyplývajú podstatne vyššie reakčné rýchlosti nanoželeza v porovnaní s ostatnými procesmi a významná selektívna afinita voči lindánu [36]. Zvýšenie efektívnosti oxidačných procesov možno dosiahnuť aj zaradením rúrkového reaktora pre reakcie v plynnej fáze, čo umožňuje zníženie emisií prchavých znečisťujúcich zložiek .

Záver

Oxidačné procesy s využitím ozónu predstavujú perspektívne postupy, ktoré umožňujú odstraňovanie prioritných látok a mikropolutantov. Umožňujú znížiť toxicitu OV, čo napr. vytvára podmienky pre následné biologické čistenie odpadovej vody. Riadenou ozonizáciou možno zvýšiť biologickú rozložiteľnosť, čo vytvára predpoklady pre mineralizáciu organických látok biologickými procesmi.

Pre organochlórované látky je významný intenzifikačný potenciál kombinovaného procesu adsorpčnej ozonizácie (O_3/GAC). Väčšie hodnoty reakčných rýchlosti kombinovaného procesu ozónu v porovnaní so samotnou ozonizáciou indikujú katalytický účinok oxidov železa, príp. aj iných zložiek nanočastíc Fe^0.

Z výsledkov nášho výskumu vyplýva možnosť využitia integrovaného procesu odstraňovania 2-MBT a minimalizácie produkcie čistiarenských kalov ich deštrukciou ozónom pred ich ďalším spracovaním. Obdobné konštatovanie platí aj pre integrovaný proces transformácie/degradácie alkylfenolov adsorbovaných na aktivovanom kale, zvýšenie biologickej rozložiteľnosti kalu a produkcie bioplynu aplikáciou ozónu.

Najväčšiu afinitu voči BTEX zložkám vykazovali procesy O_3/UV a $O_3/(Fe^{2+}, Mn^{2+})$. Bol navrhnutý, zhotovený a je testovaný rúrkový reaktor pre reakcie ozónu s prchavými látkami v plynnej fáze ako súčasť hybridného systému pre reakcie v kvapalnej a plynnej fáze.

Z výsledkov overovania ozonizačných reaktorov vyplývajú v tomto štádiu výskumu ako najvhodnejšie pre odstraňovanie prioritných látok a MP alternatívne kombinácie recirkulačného reaktora s ejektorom alebo zmiešavacieho reaktora s rúrkovým reaktorom v plynnej fáze.

Poďakovanie

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-0656-12.

Literatúra

1. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for community action in the field of water policy, Off. J. Eur. Communities, L 327/1.
2. Decision No. 2455/2001/EC of the European Parliament and of the Council establishing the list of priority substances in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC, 2001. Off. J. Eur. Union, OJ L pp. 1–5.
3. Directive 2013/39/EU of the European Parlament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. Off. J. Eur. Union L226, 1–17.
4. Nařízení vlády č. 401/2015 Sb. Nařízení vlády o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech
5. Nariadenie vlády SR z 8. júla 2015 o environmrentálnych normách kvality v oblasti vodnej politiky. Z.z. č. 167/2015.
6. Ribeiro AR, Nunes OC, Pereira MFR., Silva AMT. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. Review. Environment International. 2015; 75**:** 33-51.
7. Baronti C, Curini R, D'Ascenzo G, Di Corcia A, Gentili A, Samperi R. Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in a receiving river water. Environmental Science & Technology. 2000;34(24):5059–66
8. Luo Y, Guo W, Ngo HH, Nghiem LD, Hai FI, Zhang J, Liang S, Wang XC. A review on the occurrence of micropollutants in the aquaticenvironment and their fate and removal during wastewater treatment. Science of the Total Environment 2014; 473–474: 619–641.
9. Geissen V, Mol H, Klumpp E, Umlauf G, Nadal M, van der Ploeg M, van de Zee SEATM, Ritsema CJ. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. International Soil and Water Conservation Research. 2015;3:57–65.
10. Norman. Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances. http://www.norman-network.net
11. Das S, Ray NM, Wan J, Khan A, Chakraborty T, Ray MB. Micropolutants in Wastewater: Fate and removal processes. InTech. 2017; 74-107. http://dx.doi.org.10.5772/65644
12. Hollender J, Zimmermann SG, Koepke S, Krauss M, McArdell CS, Ort C, Singer H, Gunten UV, Siegrist H. Elimination of organic micropollutants in a municipal wastewater treatment plant upgraded with a full-scale post-ozonation followed by sand filtration. Environmental Science & Technology. 2009;43(20):7862–9.
13. Ternes TA. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. Water Research. 1998;32(11):3245–60.
14. Fromme H, Küchler T, Otto T, Pilz K, Müller J, Wenzel A. Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment. Water Research. 2002;36(6):1429–38.
15. Heberer T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. Toxicology Letters. 2002;131(1):5–17.
16. Kreuzinger N, editor. Occurrence of highly discussed pollutants in the stretch of the Austrian Danube related to the Catchment Area. Oral Presentation at SETAC Europe 12th Annual Meeting, Vienna, Austria, 2002.
17. Eggen RI, Hollender J, Joss A, Schärer M, Stamm C. Reducing the discharge of micropollutants in the aquatic environment: the benefits of upgrading wastewater treatment plants. Environmental Science & Technology. 2014;48(14):7683–9.
18. Schüth PDC. Demonstrating Managed Aquifer Recharge as a Solution to Water Scarcityand Drought: An EU FP7 Project. http://www.marsol.eu/files/marsol_d14-1_list-ofmicropollutants.
19. Gerly H, Relevant studies related to the presence of micropollutants in the environment, Published date: May 18, 2016. http://micropollutants.com/About-micropollutants.
20. Barbosa MO, Moreira NFF, Ribeiro AR, Pereira MFR, Silva AMT. Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495. Water Research 2016; 94:257-279. http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.047
21. Commission implementing decision (EU) 2015/495 of 20 March 2015 establishing a watch list of substances for Union-wide monitoring in the field of water policy pursuant to Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council. Off. J. Eur. Commun., L 78/40.
22. Bourgin M, Beck B, Boehler M, Ewa Borowska, Julian Fleiner, Elisabeth Salhi, Rebekka Teichler, Urs von Gunten, Hansruedi Siegrist, Christa S. McArdell, 2018, Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of

transformation products and oxidation by-products. Water Research 129 (2018) 486 - 498. https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.036
23. Deblonde T, Cossu-Leguille TC, Hartemann P. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. International Journal of Hygiene and Environmental Health 2011; 214:442– 448.
24. Singh S, Seth R et al. Oxidation of emerging contaminants during pilot-scale ozonation of secondary treated municipal effluent. Ozone: Science & Engineering 2015; 37:1–7.
25. Soarez A, Guieysse B, Jefferson B, Cartmel E, Lester JN. Nonylphenol in the environment: A critical review on occurence, fate, toxicity and treatment in wastewaters. Environmental International 2008; 34: 1033-1049
26. Jones OAH, Green PG et al. Questioning the excessive use of advanced treatment to remove organic micropollutants from wastewater. Environ. Sci.Techol. 2007; 41: 5085-5089.
27. Cases V, Alonso V, Argandoña V, Rodriguez M, Prats D. Endocrine disrupting compounds: A comparison of removal between conventional activated sludge and membrane bioreactors. Desalination 2011; 272: 240-245.
28. Kralchevska R, Premru A, Tišler T, Milanova M, Todorovsky D & Pintar A. In CD ROM of Full Texts of19th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2010.
29. Hollender J, Escher B. Eliminating micropollutants: efficiency assessment. Eawag News 67e/October 2009.
30. Marce M, Palacios O, Bartolomé A et al. Application of Ozone on Activated Sludge: Micropollutant Removal and Sludge Quality, Ozone: Science & Engineering 2017; 39(5): 319-332,
31. Kassai A. Využitie oxidačných postupov na odstraňovanie rezistentných látok z vôd. PhD dizertačná práca, FCHPT STU, Bratislava, 2010.
32. Derco J, Melicher M. Odstraňovanie benztiazolových derivátov z vôd procesmi s využitím ozónu. 1. vyd. Bratislava: Nakladateľstvo STU, 2015,108 s. ISBN 978-80-227-4477-5.
33. Derco J, Šimovičová K, Dudáš J, Valičková M. Removal of BTX Contaminants with O_3 and O_3/UV Processes. In Physico-Chemical Wastewater Treatment and Resource Recovery. 1. vyd. Rijeka : InTech, 2017, S. 3-18.
34. Derco J, Králik M, Dudáš J, Balážová Pijáková I, Šimovičová K. The Prevention, Removal and Assessment of Oil Substances on Aquatic Environments. In Petroleum Refining and Oil Well Drilling: Problems, Processes and Industry Prospects. 1. vyd. New York: Nova Science Publishers, 2017. S. 161-221, ISBN 978-1-53612-124-7.
35. Derco J., Dudáš J., Valičková M., Sumegová L., Murínová S. Removal of Alkylphenols from Industrial and Municipal Wastewater. In Chemical and Biochemical Engineering Quarterly. 2017;31(2):179-185. ISSN 0352-9568.
36. Derco J., Dudáš J., Valičková M., Šimovičová K., Kecskés J. (2015). Removal of micropollutants by ozone based processes. In Chemical Engineering and Processing. Vol. 94, Sp. iss., s. 78-84. ISSN 0255-2701.

ZHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ DLOUHODOBÉHO PROVOZU TERCIÁRNÍHO FILTRU NA ČOV – ODSTRANĚNÍ PPCPS Z ODPADNÍ VODY

Miroslav Váňa, Anna Kólová, Pavel Dobiáš[1], Simona Kubíčková[1]

Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, v. i. i., Podbabská 2582/30, 160 00 Praha 6 – Dejvice
[1]ENVI-PUR s.r.o., Na Vlčovce 13/4, 160 00 Praha 6 – Dejvice

Úvod

V souvislosti s probíhající klimatickou změnou a změnami v distribuci srážek se zvyšuje potřeba na rozumné hospodaření se všemi zdroji, včetně hospodaření s vodou. Jedním ze způsobů, jak lokální nedostatek vody řešit je možnost využívat vyčištěnou odpadní vodu. Samozřejmě je zásadní, jak znečištěná odpadní voda přichází na ČOV, jaká je použita technologie čištění odpadní vody a k jakému účelu bychom vyčištěnou odpadní vodu chtěli používat. Před využíváním vyčištěné odpadní vody je třeba vodu zbavit i reziduí látek, které patří do skupiny PPCPs (Pharmacetical and Personal Care Products). Tyto látky pocházejí z lidské činnosti.
Lze předpokládat, že náklady na odstraňování těchto látek budou výrazně převyšovat stávající náklady na čištění odpadních vod. Z tohoto důvodu je vhodné speciální technologie na jejich odstraňování zařazovat v místech, ve kterých je významný zájem na vysokou kvalitu vyčištěných odpadních vod (odtoky do vodárenských nádrží, vliv na chráněné a ohrožené druhy fauny a flory, ochrana zdrojů podzemní vody apod.). Odstraňovat tyto látky ze všech ČOV je v současné době nereálné jak z finančních důvodů, tak i obecně z důvodů vodohospodářských. Dosud neexistuje platná legislativa, která by něco takového nařizovala, takže zájem provozovatelů VaK na zavedení této technologie do praxe nelze příliš očekávat. Do doby, než se dořeší odtoky z dešťových oddělovačů, kdy při stále častějším střídání suchých období s přívalovými srážkami dochází k vyplavení usazeného materiálu do recipientu, ztrácí nákladné dočištění odtoku z ČOV smysl.
Současné běžné způsoby čištění mechanicko-biologických ČOV nejsou na odstraňování látek ze skupiny PPCPs uzpůsobeny. Pro odstranění tohoto typu látek se používají způsoby terciárního čištění jako je adsorpce na granulovaném aktivním uhlí, nanofiltrace, ozonizace apod. Další možností je využití AOP procesů jako je kombinace UV záření a peroxidu vodíku [1].
V rámci řešení výzkumného projektu TAČR TH02030227 (Technická a ekonomická optimalizace terciárních technologií pro odstraňování PPCPs z odpadních vod) jsme se zabývali adsorpcí na granulovaném aktivním uhlí. Toto řešení navazovalo na předcházející projekty a jeho cílem byl vývoj prototypu pokročilého terciárního filtru, který by umožnil dočištění odpadní vody separací látek ze skupiny PPCPs.

Vzhledem k tomu, že látky ze skupiny PPCPs jsou podobné ne svými fyzikálně chemickými vlastnostmi či strukturou látek, ale použitím (léčivo, k hygieně apod.), může docházet u různých látek k různému stupni adsorpce. Vliv struktury vybraných specifických polutantů v odpadní vodě na jejich adsorpci na granulované aktivní uhlí (GAU) byl v rámci projektu také řešen (výsledky jsou uvedeny v příspěvku prezentovaném na konferenci VODA 2019 [2]). Zásadním požadavkem pro odstraňování specifických mikropolutantů na GAU filtrech je co nejdokonalejší odstranění nerozpuštěných látek např. použitím membránové separace nebo použitím vícevrstvých (sendvičových) pomalých filtrů při kombinaci písek/GAU [3].

Metodika řešení

V rámci řešení projektu byl sestrojen poloprovozní terciární filtr, který byl více než rok testován v provozu reálné ČOV (zařízení bylo v provozu od 1. 10. 2018 – 15. 11. 2019). Poloprovozní filtr byl připojen za technologickou linku mechanicko-biologické čistírny s membránovou separací aktivovaného kalu. Tato technologie zajišťovala minimalizaci množství nerozpuštěných látek v odtoku z ČOV, a tedy i nátoku na poloprovozní zařízení. Vyšší koncentrace nerozpuštěných látek by způsobovaly kolmataci zařízení a snižování jeho účinnosti.
Poloprovozní zařízení se skládalo ze tří samostatných kolon, což umožnilo testovat tři různé druhy granulového aktivního uhlí – GAU 1, GAU 2, GAU 3. Vybrané vlastnosti používaného aktivního uhlí jsou uvedeny v tabulce 1. Převážnou část testování byly kolony provozovány v paralelním režimu zapojení, v závěrečné etapě testování byl režim zapojení změněn na sériové uspořádání.

Výška filtrační náplně byla 0,8 m, filtrační rychlost a doba kontaktu je uvedena v tabulce 2. Filtrační náplň se v průběhu testování neměnila, pouze docházelo, v závislosti na tlakové ztrátě, k praní filtrů vodou a vzduchem a následně pouze vodou. Aby nedocházelo ke kontaminaci filtrů při praní vyčištěnou odpadní vodou, byla pro praní používána pitná voda.
V průběhu celého provozu poloprovozního filtru byly pravidelně odebírány vzorky vody na laboratorní analýzy a bylo prováděno terénní měření vybraných ukazatelů (pH, teplota vody, elektrická konduktivita, koncentrace rozpuštěného kyslíku). Laboratorně byly stanovovány ukazatele základního chemického rozboru (absorbance při 254 nm (1 cm), barva vody, $CHSK_{Cr}$, celkový dusík a fosfor) a dále koncentrace vybraných látek ze skupiny PPCPs metodou kapalinové chromatografie s hmotnostní detekcí. Vzorky byly odebírány při různých hodnotách průtoku.

Tab. 8. Druhy použitého GAU a jejich charakteristika

Charakteristika	**GAU A**	**GAU B**	**GAU C**
Zrnitost (mm)	0,7 - 1,7	0,9	0,5 - 2,5
Koeficient stejnozrnnosti	1,2	1,7	-
Jodové číslo	1000	975	850
Plocha povrchu (m^2/g)	1100	1100	975
Hustota (kg/m^3)	450	445	430
Hmotnost použitého množství (kg)	32,4	32	31
Výroba GAU	extrudované z černého uhlí	aglomerované z černého uhlí	reaktivované

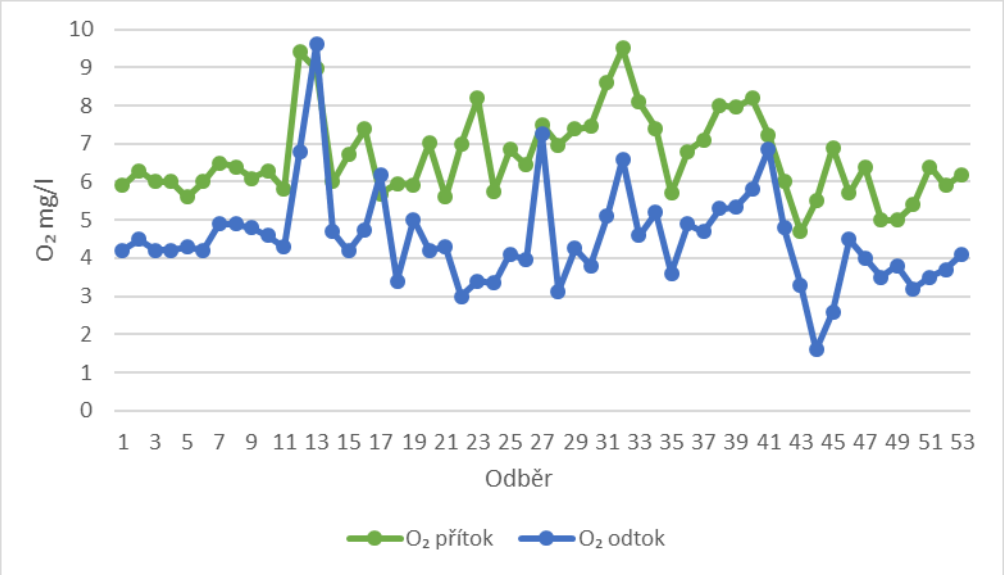
Tab. 2. Výkon filtračního zařízení

Q (m^3/h)	**V_f (m^3/h)**	**EBCT (min)**
4,32	48	1
0,86	9,6	5
0,43	4,8	10
0,22	2,4	20
0,14	1,6	30

Výsledky a diskuse
V rámci řešení projektu bylo stanovováno asi 80 látek ze skupiny PPCPs, včetně jejich meziproduktů, s tím, že do tohoto příspěvku bylo vybráno několik zástupců stanovovaných látek, které se vyskytovaly ve všech vzorcích odebraných na přítoku do zařízení ve významných koncentracích.
V tab. 3 jsou uvedeny fyzikálně-chemické ukazatele vody na přítoku do zařízení a po odtoku ze zařízení. Výsledky demonstrují, jak se mění charakter dočišťované vody po průchodu poloprovozním zařízením s filtry s GAU. Hodnoty ukazatelů pH, elektrické konduktivity a teploty vody se průchodem zařízení výrazněji nemění. Variabilita teploty vody (minimum a maximum) je dána změnou teploty prostředí během roku. Nejnižší teplota byla naměřena v lednu (23. 1. 2019) a nejvyšší v srpnu (7. 8. 2019). Koncentrace rozpuštěného kyslíku byly kontinuálně nižší ve vzorcích v přítoku do poloprovozního zařízení oproti hodnotám z odtoku ze zařízení (podrobněji Obr. 1). Tyto výsledky naznačují, že je rozpuštěný kyslík v kolonách s GAU spotřebováván na přeměnu organických látek. Je pravděpodobné, že v kolonách s GAU probíhá biologická aktivita, která přispívá i k degradaci PPCPs.

Tab. 3. Charakter vody na přítoku a odtoku ze zařízení

		pH	teplota vody (°C)	konduktivita (µS/cm)	O_2 (mg/l)
Přítok do kolon	průměr	7,4	15,6	949	6,7
	medián	7,4	15,4	923	6,4
	minimum	6,7	10,0	750	4,7
	maximum	7,8	21,4	1265	9,5
Odtok z kolon	průměr	7,2	15,5	939	4,5
	medián	7,3	15,4	925	4,3
	minimum	4,7	9,6	663	1,6
	maximum	7,6	21,5	1261	9,6



Obr. 6. Rozdílné hodnoty rozpuštěného kyslíku na přítoku a po odtoku ze zařízení

Z výsledků základního chemického rozboru vyplývá (tab. 4), že voda odtékající z kolon s GAU má nižší hodnoty $CHSK_{Cr}$, barvy a absorbance A254, než je tomu ve vzorcích odebraných v přítoku do zařízení. Tyto hodnoty se snižují dočištěním vody o organické látky v průběhu filtrace a adsorpce na GAU. Oproti tomu u hodnot celkového dusíku a fosforu tento trend není příliš patrný a jejich hodnoty se průchodem zařízení příliš nesnižují. Pro zhodnocení byla použita data z celé doby provozu zařízení na ČOV (celkem bylo provedeno 53 odběrů vzorků na základní chemický rozbor a terénní měření). V souhrnné tabulce 4 jsou uvedeny výsledky pro každý ze tří filtrů GAU zvlášť.

Tab. 4. Přehled výsledků vybraných ukazatelů základního chemického rozboru

		A254	barva (mg/l Pt)	$CHSK_{Cr}$ (mg/l)	N celkový (mg/l)	P celkový (mg/l)
Přítok do kolon	**průměr**	0,17	55,06	22,30	8,88	1,30
	medián	0,16	54,00	18,20	8,05	1,14
GAU A	**průměr**	0,11	23,52	17,00	7,89	1,21
	medián	0,08	24,50	11,80	6,23	1,08
GAU B	**průměr**	0,11	32,92	19,59	8,85	1,17
	medián	0,11	35,00	14,20	7,94	1,00
GAU C	**průměr**	0,13	28,73	19,57	8,89	1,19
	medián	0,09	30,00	13,40	7,64	0,93

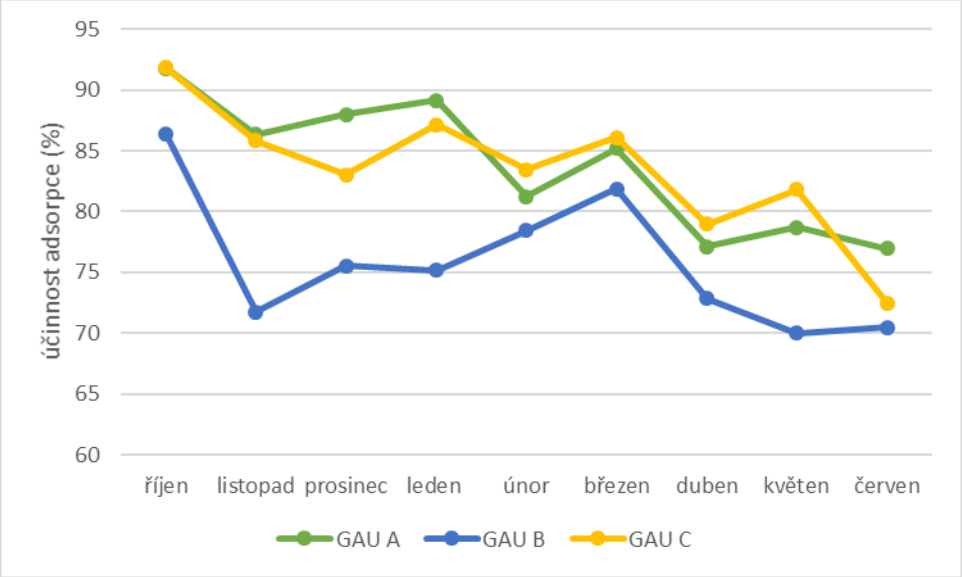
Pro zhodnocení účinnosti adsorpce během paralelního i sériového provozu kolon bylo vybráno 10 látek, jejichž koncentrace se vyskytovaly ve vzorcích ze všech odběrů nad mezí detekce (celkem bylo provedeno 41 odběrů PPCPs) a zároveň vykazovaly nejvyšší koncentrace ve vzorcích na přítoku do zařízení. V tabulce (tab. 5) je uvedena průměrná koncentrace těchto látek stanovená na přítoku do zařízení ve všech 41 odběrech. Dále je v tabulce uvedena účinnost adsorpce látek na všechny tři typy GAU v režimu paralelního zapojení a účinnost adsorpce těchto látek v režimu sériového zapojení. Nejhorší míry adsorpce z těchto vybraných látek dosahuje u všech tří druhů GAU i v režimu sériového zapojení antiepileptikum gabapentin. Z tabulky je také dobře patrné, že sériové zapojení kolon vede k vyšší účinnosti adsorpce. Voda prochází v tomto režimu postupně všemi kolonami a tím se značně zvyšuje doba zdržení čištěné vody v zařízení (zvyšuje se EBCT) a dochází tak k vyššímu účinku adsorpce.

Tab. 5 Účinnost adsorpce při paralelním a sériovém zapojení

PPCP	**mez detekce (ng/l)**	**průměrná koncentrace na přítoku (ng/l)**	**paralelní zapojení**			**sériové zapojení tří typů GAU (%)**
			GAU A (%)	**GAU B (%)**	**GAU C (%)**	
Diklofenak	<20	1199	95,7	76,0	90,2	98,8
Metoprolol	<10	778	98,7	97,8	99,3	99,3
Sulfapyridin	<10	590	97,5	91,3	96,3	99,2
Hydrochlorothiazid	<50	2278	98,8	97,5	98,9	98,4
Gabapentin	<10	925	52,3	56,9	61,9	64,3
Tramadol	<10	1237	99,3	92,8	99,0	99,6
Oxypurinol	<50	21426	98,3	99,3	99,7	98,9
Fexofenadin	<10	604	88,8	61,4	80,3	94,3
Lamotrigin	<10	599	98,5	96,6	99,0	99,3
Telmisartan	<20	6983	91,7	66,7	90,4	96,7

Výsledky ve formě grafů, které ilustrují jednak různou sorpční účinnost různě zvolených typů GAU a jednak vliv hodnoty EBCT na sorpční účinnost GAU pro léčiva rozřazená do skupin podle druhu fyziologického účinku jsou uvedeny v příspěvku prezentovaném na konferenci VODA 2019 [4].
V průběhu testování docházelo k postupné klesající účinnosti. V grafu (obr. 2) jsou uvedeny změny v účinnosti adsorpce od začátku provozu zařízení od října 2018 až do června 2019. Poté došlo ke změně zapojení z paralelního na sériové. Pro graf byly vypočteny hodnoty adsorpce třiceti pěti látek ze skupiny PPCPs a poté byly hodnoty

zprůměrovány. Výkyvy mezi jednotlivými stanoveními jsou obvykle dány rozdílností průtoku (vzorky byly odebírány za různých průtoků). Přitom platí, že při nižších průtocích dochází k vyšší adsorpci látek na GAU. Po více než půlroce nepřetržitého provozu zařízení neklesla u žádného z 3 testovaných GAU průměrná účinnost vybraných 35 PPCPs pod 70 %.



Obr. 7 Klesající průměrná účinnost adsorpce PPCPs na jednotlivé typy GAU během testování

Závěr

V rámci řešení projektu byl zkonstruován poloprovozní terciární náplňový filtr, ve kterém dochází k odstraňování látek ze skupiny PPCPs adsorpcí na GAU.

Účinnost adsorpce látek ze skupiny PPCPs je závislá na mnoha faktorech, z nichž zásadní jsou provozní podmínky (EBCT), typ GAU a fyzikálně-chemické vlastnosti odstraňovaných látek.

Při filtraci vyčištěné odpadní vody byl zjištěn úbytek koncentrace rozpuštěného kyslíku. Tento úbytek může naznačovat proces biodegradace, který může mít vliv na částečné odbourávání některých organických látek vedle fyzikální adsorpce na GAU. Tento proces však nebyl v tomto projektu podrobně zkoumán.

Provoz tohoto zařízení a analýzy odebraných vzorků vod přinesly důležité informace, které umožnily zhotovení prototypu a užitného vzoru zařízení.

Poděkování

Projekt je zpracováván s podporou Technologické agentury České republiky v rámci výzkumného grantu TAČR TH02030227 (Technická a ekonomická optimalizace terciárních technologií pro odstraňování PPCPs z odpadních vod).

Literatura

[1] Wang J and Wang S: Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review Journal of Environmental Management. 182 620–40 (2016).

[2] Kólová A., Váňa M., Dobiáš P. and Kubíčková S.: Vliv struktury vybraných specifických polutantů v odpadní vodě na jejich adsorpci na granulvané aktivní uhlí. Voda 1019 - sborník konference. ISSN: 2694-7013 (2019).

[3] Li J, Zhou Q and Campos L C: The application of GAC sandwich slow sand filtration to remove pharmaceutical and personal care products Science of The Total Environment. 635 1182–90 (2018).

[4] Dobiáš P., Kubíčková S., Váňa M., Kólová A., Smetanová L. and Kučera J.: Možnost využití granulovaného aktivního uhlí pro odstranění léčiv a produktů osobní péče z komunální odpadní vody - výsledky z poloprovozního testování. Voda 1019 - sborník konference pp. 218 - 225. ISSN: 2694-7013 (2019).

BIOPLYN ČI BIOMETAN? TO JE, OČ TU BĚŽÍ

Ondřej Beneš, Radka Rosenbergová, Pavel Chudoba, Petr Horecký[1], Dominik Andreides[2]

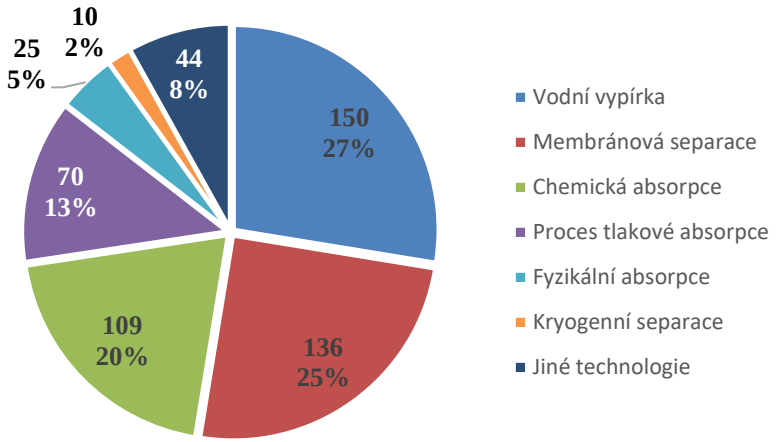
VEOLIA ČESKÁ REPUBLIKA, a.s., Na Florenci 2116/15, Nové Město, 110 00 Praha 1
[1]BIOTHANE, Tanthofdreef 21, 2623 EW Delft, The Netherlands
[2]VWS MEMSEP, s.r.o., Sokolovská 100/94, Karlín, 186 00 Praha 8

Úvod

V současnosti řada provozovatelů velkých komunálních čistíren odpadních vod (ČOV), popřípadě bioplynových stanic (BPS), přistupuje k zásadním změnám ve stávajících technologiích využití bioplynu. Právě produkovaný bioplyn na ČOV představuje majoritní energetický produkt, neboť je do něj transformována energie obsažená v odpadní vodě ve formě organických látek. Většina producentů bioplynu využívá kogenerační jednotky (KGJ) ke kombinované výrobě elektrické a tepelné energie. Nicméně, motiv provozovatelů změnit současnou technologii využití bioplynu spočívá v především ekonomickém motivu daného aktuální a budoucí legislativou. Jedná se o omezení provozní podpory pro KGJ na 15 let od uvedení do provozu, tak jak bylo stanoveno v rámci notifikace podpory obnovitelných zdrojů energie (OZE) od Evropské komise. Z tohoto důvodu anaerobní fermentace organických odpadů (čistírenského kalu a zemědělských odpadů) se stává klíčovou a udržitelnou technologií, která zajišťuje kontinuální produkci biometanu v Evropě [1]. Ačkoliv biometan ve srovnání s bioplynem poskytuje flexibilnější využití, neboť je kompatibilní se zemním plynem, je nutné brát v potaz ztrátu zdroje tepelné a elektrické energie z KGJ v areálu ČOV a BPS.

Metody zušlechtění bioplynu na biometan

Hlavní složkou bioplynu je metan (CH_4) a oxid uhličitý (CO_2). Kromě těchto dvou majoritních složek, se v bioplynu vyskytují i stopové koncentrace jiných polutantů, které mohou poškozovat technologická zařízení nebo mohou výrazně ovlivnit konečnou kvalitu produkovaného biometanu. Mezi hlavní zástupce těchto minoritních složek patří především sulfan (H_2S), vodní pára (H_2O), dusík (N_2), siloxany a těkavé organické látky (VOC). Z tohoto důvodu je nutné odlišit tzv. zušlechtění bioplynu neboli navýšení obsahu energeticky využitelného CH_4 a tzv. čištění bioplynu, které slouží k odstranění minoritních polutantů v něm obsažených. Je nutné poznamenat, že tyto dva procesy spolu významně souvisí, neboť zušlechtění bioplynu je spjato s jeho předčištěním [2]. Ačkoliv již v Evropě existuje celá řada implementovaných fyzikálně-chemických metod pro zušlechtění bioplynu (Obr. 1), vzhledem k provozní praxi, nutnosti předčištění bioplynu a cílům dlouhodobě udržitelné technologie přicházejí v úvahu pouze tři metody – technologie PWA, PSA a membránové separace.



Obr. 1. Nejvíce rozšířené technologie pro zušlechtění bioplynu v Evropě do roku 2017 – data převzata z [1].

Technologie PWA

Na základě Obr. 1, technologie vodní vypírky patřila mezi nejvíce implementovanou technologii pro zušlechtění bioplynu v Evropě roku 2017. Tento proces využívá mnohonásobně vyšší rozpustnosti CO_2 a H_2S ve vodě vůči

CH_4 při různé teplotě a tlaku na základě Henryho zákona (při tlaku 1 bar a teplotě 25 °C má CO_2 25 krát větší rozpustnost než CH_4). Zahájení absorpce probíhá dvoustupňovým stlačením bioplynu (6 – 10 bar) při teplotě 20 – 25 °C, který je přiváděn na dno kolony. Z horní části kolony je přiváděna prací kapalina a pomocí protiproudého vypírání dochází k odstranění CO_2, popř. H_2S, zatímco CH_4 prochází absorpční kolonou a dochází k navýšení jeho koncentraci na výstupu [3]. N_2 a O_2 absorpční kolonou procházejí a jejich koncentrace jsou tedy limitující pro výstupní kvalitu biometanu. Při průchodu pracovním prostředím za zvýšeného tlaku je procesní kapalina nasycena nežádoucími příměsi, zatímco CH_4 prochází a zvyšuje svůj podíl ve výstupním plynu až na 98 % CH_4. Ačkoliv technologie PWA existuje v mnoha modifikacích (vícestupňový proces, regenerace vypírací kapaliny, použití organických rozpouštědel na bázi polyetylen glykolu), tato technologie je na ústupu vzhledem k vysokým investičním a provozním nákladům, ekologické stopě procesu a prostorové náročnosti.

Technologie PSA

Technologie PSA využívá rozdílných molekulární vlastností jednotlivých znečišťujících složek bioplynu a afinitu pevného adsorbentu s vysokou porozitou. Mezi nejčastěji využívané adsorbenty patří aktivní uhlí či zeolity. Pracovní cyklus technologie PSA lze rozdělit do čtyř fází: 1) Adsorpce pod tlakem (4 – 10 bar); 2) Desorpce snížením tlaku v protiproudu; 3) Desorpce; 4) Nárůst tlaku surového plynu a produktu. Při adsorpci dochází k odstranění nežádoucích příměsí z bioplynu a při desorpci dochází k regeneraci adsorbentů uvolněním zachycených nečistot ve formě plynu. Tento plyn se většinou dále čistí v další adsorpční koloně vzhledem k tomu, že může obsahovat vysoké koncentrace CH_4. V rámci celého technologického řešení je nutné, aby paralelně fungovaly další adsorpční kolony a výroba biometanu probíhala kontinuálně. Nevýhodou této technologie je, že slouží především k odstranění CO_2 z bioplynu [3]. Pokud je v bioplynu obsažen H_2S, dochází k velkému nárustu provozních nákladů, neboť H_2S se ireverzibilně váže na adsorbent, což vede k časté výměně náplně. Produkovaný CH_4 může dosahovat až 98 %, nicméně ztráty CH_4 v odpadním plynu mohou být až 4 %. Takovýto odpadní plyn by bylo nutné termicky likvidovat, popřípadě dočistit, před vypuštěním do atmosféry.

Membránová technologie

Technologie membránové separace odděluje plynné složky z bioplynu v důsledku rozdílné rychlosti permeace pomocí membrány. Pro výrobu membrán jsou k dispozici různé materiály. Nejdůležitější skupinu materiálů představují polymerní materiály, jejichž intenzivní vývoj zařadil právě membránovou separaci mezi druhou nejrozšířenější technologii pro zušlechťování bioplynu v Evropě (Obr. 1). Ještě před několika lety byla tato technologie považována za předraženou. Nyní se membránová separace dostává do popředí díky levným a vysoce selektivním polymerním membránám. Prostup znečišťujících složek bioplynu přes membránu, seřazených od nejpomalejší k nejrychlejší permeaci, je následující: CH_4, N_2, H_2S, CO_2 a H_2O [4]. Z toho vyplývá, že CO_2, spolu s H_2S a H_2O, prochází snáze skrze membránu do proudu permeátu, zatímco CH_4 zůstává před membránou, v tzv. proudu retentátu. Podíl CH_4 v retentátu závisí na použitém materiálu membrány, jejím stáří a také na tlakové úrovni procesu. Za optimálních podmínek proces zušlechtění bioplynu probíhá při tlaku 5 – 16 bar a s výtěžností CH_4 až 96 – 99 %. Aby se zabránilo ke ztrátám CH_4 vlivem jeho možného prostupu do proudu permeátu a zároveň se docílilo vyšší míry výtěžnosti CH_4, zavádí se dvoustupňová, popř. vícestupňová membránová separace. Tato modifikace procesu zajišťuje vysokou kvalitu odpadního plynu, který obsahuje pouze CO_2 a lze ho tedy vypouštět do atmosféry. Ačkoliv technologie membránové separace umožňuje úpravu bioplynu s obsahem H_2S a H_2O, vysoké koncentrace těchto znečišťujících složek v bioplynu zvýší provozní náklady celé technologie. Ve srovnání s výše uvedenými metodami, membránová technologie poskytuje nízké ztráty CH_4 a jeho vysokou výtěžnost, vysokou kvalitu odpadního plynu a nízké prostorové nároky. Energetická náročnost procesu je srovnatelná s PWA a mírně vyšší ve srovnání s PSA.

CO_2 jako emisní plyn

Jako vedlejší produkt zušlechťovacích technologií bioplynu je odpadní plyn, jehož majoritní složkou je CO_2. Aby tento plyn mohl být vypouštěn do atmosféry, je nutné, aby obsahoval více než 99 % CO_2. Vzhledem k tomu, že CO_2 je hlavním skleníkovým plynem produkovaný antropogenní činností, je více než vhodné řešit tento environmentální problém využitím odpadního CO_2 jako cenného meziproduktu k dalším technologickým postupům [5]. Ačkoliv lze zachytávat a ukládat CO_2 (CCU), popřípadě ho katalyticky metanizovat, jedná se o velmi nákladné metody a pravděpodobně nerealizovatelné v areálu ČOV, popř. BPS. Jako vhodnou alternativou se jeví jeho biologická konverze pomocí externě dodávaného H_2 na CH_4 v anaerobním bioreaktoru, který obsahuje anaerobní kulturu hydrogenotrofních methanogenů. Následně produkovaný biometan by mohl být vtláčen do distribuční sítě zemního plynu [6]. Další možností je využití biotechnologie fotobioreaktorů, které obsahují mikrořasy. V tomto procesu mikrořasy fixují CO_2 během fotosyntézy, což vede k eliminaci emisí CO_2 do atmosféry za vzniku nové biomasy, kterou lze dále valorizovat k produkci enzymů či biopaliv [7]. V neposlední

řadě lze uvažovat o recirkulaci části odpadního plynu zpět do anaerobní fermentace ke stabilizaci pH a snížení obsahu amoniakálního dusíku v případě zpracování bílkovinných substrátů.

Legislativní labyrint

Vyhláška č. 459/2012 Sb. definuje kvalitativní parametry produkovaného biometanu, který je následně vtláčen do distribuční sítě zemního plynu. Vzhledem k velice nízkým limitům H_2S, org. sloučenin Si a VOC v ní uvedených, je vždy vhodné uvážit předčištění bioplynu před zušlechťovací technologií. Jeden kvalitativní parametr v uvedené vyhlášce se vymyká a tj. spalné teplo biometanu, jehož minimální přípustná hodnota je dána průměrnou hodnotou spalného tepla za předchozí měsíc v dané zóně připojení výrobny biometanu k distribuční síti. Spalné teplo zemního plynu distribuovaného distribuční soustavou je definováno ve vyhlášce č. 108/2011 Sb. Je nutné uvážit, že spalné teplo biometanu je vždy nižší, neboť zemní plyn obsahuje v řádech jednotek procent vyšší uhlovodíky. K navýšení spalného tepla biometanu slouží postup karburace, který kompenzuje obsah vyšších uhlovodíků obsažených v zemním plynu. Toto kondicionování biometanu lze docílit např. přidáním propanu v plynné fázi. Výsledkem je směs biometanu a vyšších uhlovodíků s identickým spalným teplem jako má zemní plyn v daném místě připojení výrobny biometanu.

Povinnost dodržet při vtláčení biometanu do plynárenské soustavy spalné teplo může být závažnou překážkou pro realizaci obdobných projektů, protože negativně ovlivňuje rentabilitu záměru. Lze odhadnout, že náklady na propanizaci biometanu činí 1 – 1,5 Kč/Nm^3 vyrobeného bioCNG. Zároveň Vyhláška 459/2012 omezuje přidání propanu na maximálně 3 % vyrobeného objemu biometanu. Mohou tak nastat případy, že i když výrobce přidá 3 % propanu k biometanu, stále nedosáhne požadovaného spalného tepla zemního plynu v dané lokalitě.

Umělá kompenzace absence vyšších uhlovodíků v biometanu snižuje ekologickou hodnotu biometanu a narušuje křehkou ekonomickou rovnováhu na miskách vah mezi kogenerací a zušlechťováním bioplynu. To si zjevně uvědomují i naši zákonodárci. V zahraničí není nutnost propanizace vyrobeného biometanu běžná a i u nás byly zahájeny k odstranění této bariéry. Konkrétně MPO připravilo novelu vyhlášky č. 459/2012 Sb., kde je požadavek na spalné teplo biometanu zcela vypuštěn. Z procesního hlediska však není možné tuto vyhlášku novelizovat. Legislativní postup má být tedy takový, že nejprve bude novelizován zákon 165/2012 Sb., o podporovaných zdrojích energie a následně bude vydána nová vyhláška upravující parametry biometanu. Novela zákona je v současné době projednávána Poslaneckou sněmovnou.

Přímá provozní podpora biometanu produkovaného z obnovitelných zdrojů je v ČR zatím stále diskutována, její výše však není známa, stejně jako termín jejího zavedení, což komplikuje nastavování ekonomických modelů pro řadu připravovaných projektů a oddaluje jejich realizaci. Přímou provozní podporu lze očekávat nejdříve v roce 2022.

V mnoha evropských zemích jako je Francie a Německo je výroba biometanu masivně podporována, což vedlo k rozvinutí mezinárodního obchodu s biometanem. Dosáhnout na tržní ceny biometanu tak lze i v České republice bez ohledu na národní legislativu. Tržní ceny biometanu se odvíjí od původu biometanu a jeho certifikace, ale i toho, je-li chápán jako nepodporovaný zdroj OZE (na projekt nebyla poskytnuta investiční podpora), v takovém případě lze získat výhodnější nabídku. Obecně lze shrnout, že výkupní cena biometanu se pohybuje v rozmezí cca 11 – 18 Kč/m^3.

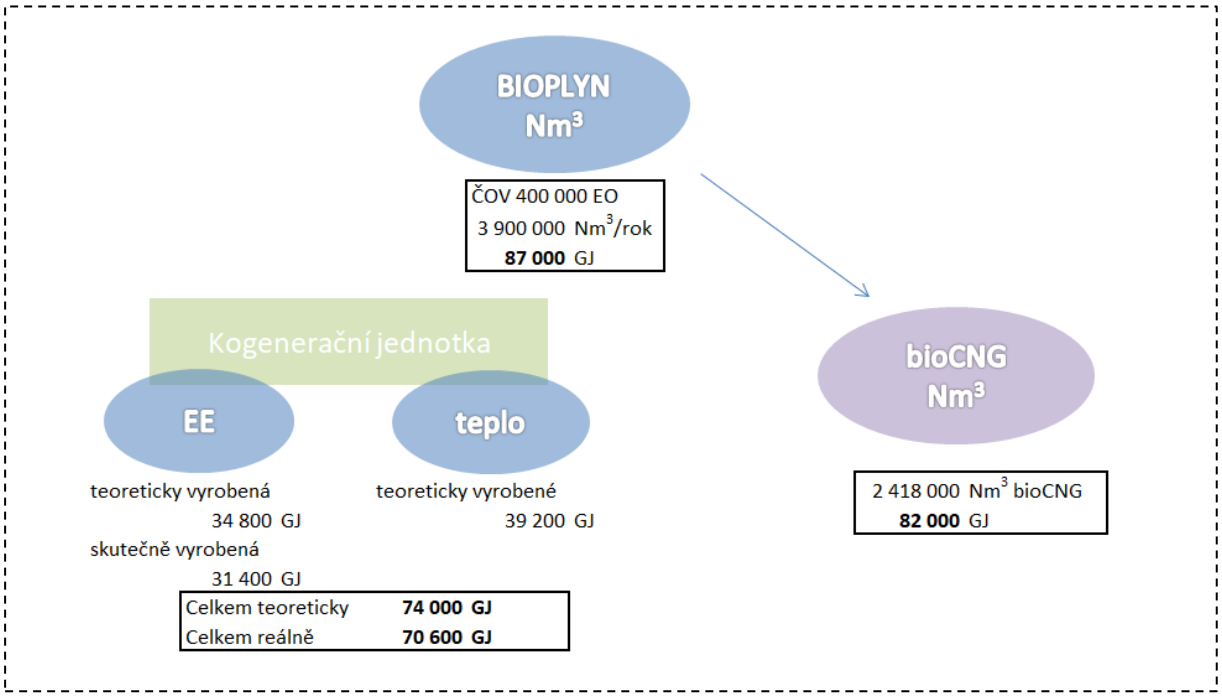
Na tomto místě je nutné konstatovat, že splnění cílů, které si Česká republika stanovila v oblasti náhrady standardních paliv v dopravě, a kterých lze dosáhnout díky bioCNG, není možné dosáhnout bez provozní podpory biometanu. Trh s uplatňováním záruk původu je v rámci EU otevřený a bez provozní podpory biometanu v ČR bude uplatňován v zahraničí.

Kogenerace nebo biometan?

Otázka, která z možností využití bioplynu je výhodnější, se stále vrací a jednoznačnou obecnou odpověď poskytnout nelze. V situaci, kdy řadě provozoven (ČOV i BPS) končí provozní podpora výroby elektřiny z bioplynu ve formě zelených bonusů a v situaci, kdy lze na českém získat zajímavé nabídkové ceny pro výkup biometanu a s ohledem na ceny elektrické energie a zemního plynu, je třeba si tuto otázku položit znovu, a to pro každou jednotlivou ČOV okolo 100 000 EO, tedy s produkcí bioplynu okolo 1 000 000 m^3.

Ve prospěch bioCNG hraje prostá energetická bilance, celkové ztráty využitelné energie jsou u kogenerace zhruba o 10 % větší než v případě výroby biometanu. Je to dáno samotnou účinností kogenerací, která dosahuje celkové účinnosti okolo 85 %. Těchto 85 % se dělí mezi elektrickou účinnost 36 – 41 % a tepelnou účinnost 44 – 49 %.

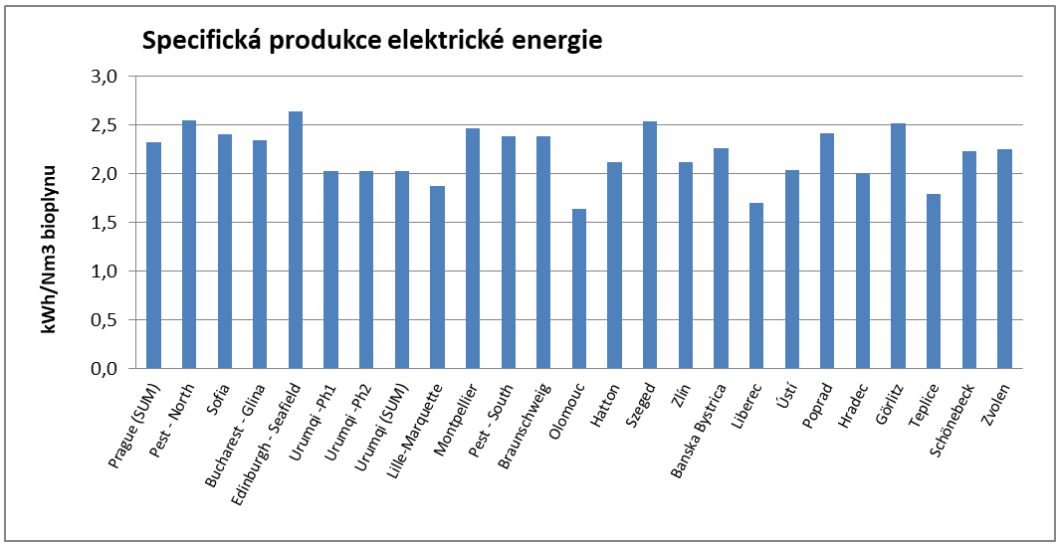
Obr. 2 porovnává možné využití bioplynu v kogeneracích a v úpravně na bioCNG a základní energetickou bilanci. Příklad je uveden pro standardní ČOV s mezofilním vyhníváním a kapacitou přibližně 400 000 EO. Výpočet pracuje s elektrickou účinností 40 % a tepelnou účinností 45 % a průměrnou koncentrací metanu v bioplynu 62 %.



Obr. 2. Bilance energie bioplynu

Ve schématu uvádíme jednak teoreticky vyrobenou elektrickou energii a jednak skutečně vyrobenou elektrickou energii. Jedna věc je totož štítková účinnost daného motorgenerátoru a druhá věc je reálný provoz. Výpočet pracuje s elektrickou účinností 40 % a tepelnou účinností 45 % a průměrnou koncentrací metanu v bioplynu 62 %.

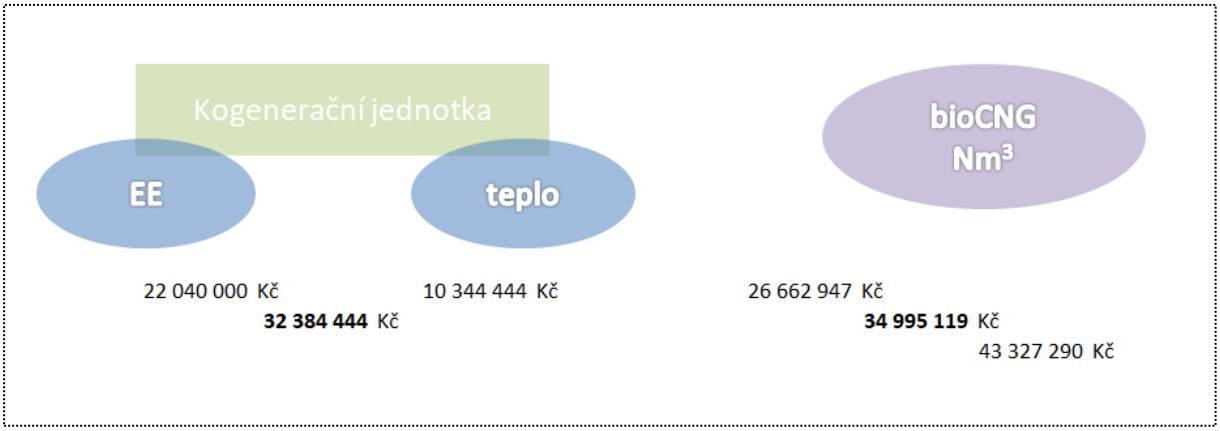
Z 1 Nm^3 bioplynu o průměrném obsahu metanu 62 % je v kogeneraci s elektrickou účinností 40 % teoreticky možno vyrobit 2,47 kWh elektrické energie. Reálně je však takových hodnot dosahováno spíše výjimečně, jak ukazuje následující graf představující specifickou výrobu elektrické energie v kWh/Nm^3 na velkých evropských ČOV.



Obr. 3. – Specifická výroba elektrické energie z 1 Nm^3 bioplynu (8)

Dalším velmi důležitým aspektem pro hodnocení možného využití bioplynu je využití tepla. Zejména provozovatelé takových ČOV, které jsou z pohledu tepla soběstačné nebo produkují tepla přebytek, by měli možnost výroby biometanu zvážit případně zaktualizovat, pokud bylo řešeno v minulosti.

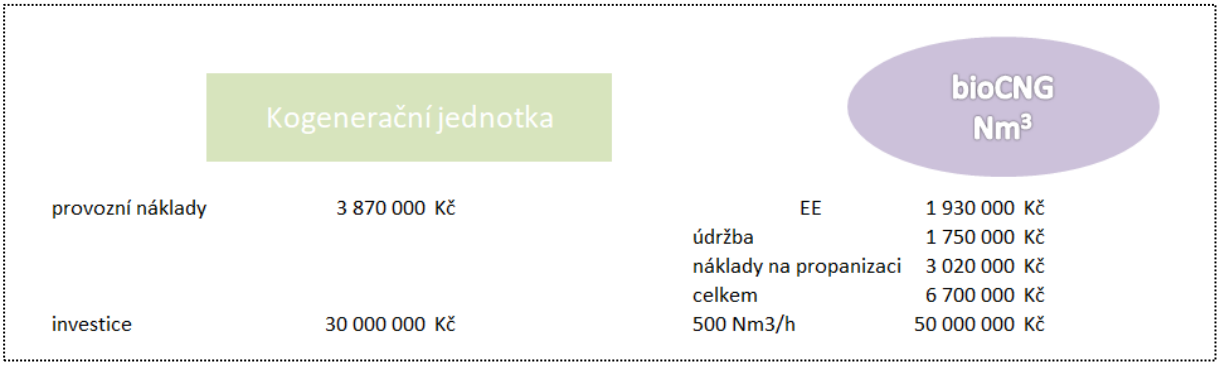
Finálním aspektem pro rozhodnutí jakou cestou využití bioplynu jít je samozřejmě ekonomika. Ceny komodit jakými jsou elektrická energie, zemní plyn a nově i biometan se poměrně dynamicky vyvíjejí a i relativně malé cenové výkyvy mohou posouvat ručičku vah směrem k biometanu nebo naopak směrem ke kogeneracím. Vrátíme-li se k obrázku 2 a doplníme hodnotu vyrobených zdrojů (cena EE 2,25 Kč/kWh, cena tepla 950 Kč/MWh, cena výkupu biometanu je stanovena jako minimální, střední a maximální dle aktuálních tržních cen), dojdeme k následujícímu srovnání. Již při střední výkupní ceně biometanu se dostáváme nad úroveň provozních výnosů z kogenerace, které navíc počítají s využitím veškerého produkovaného tepla, což není na našich ČOV úplně běžné, tzn., že pokud je část vyrobeného tepla na ČOV mařena, ručička vah se posouvá směrem k bioCNG. Naopak výpočet nezahrnuje provozní podporu výroby elektrické energie, jakýkoliv stále platný zelený bonus zvýhodňuje využití bioplynu v kogeneracích.



Obr. 4. – Porovnání možných výnosů KGJ a biometanu

Posledním aspektem ekonomického hodnocení jsou provozní náklady. Náklady na provoz kogenerací se liší podle typu stroje, smluvního servisu a také technického stavu dané jednotky. Pro účely tohoto porovnání používáme hodnotu 0,4 Kč/vyrobenou kWh, pro starší KGJ to může být i výrazně výše. V provozních nákladech na biometan dominují náklady na elektrickou energii, přičemž spotřebu elektrické energie lze odhadnout na 0,35 kWh/Nm^3 bioCNG. Zcela zásadní pak mohou být náklady na propanizaci, které mohou a nemusí být uplatňovány podle vývoje národní legislativy. Otázka propanizace bude v některých konkrétních případech rozhodovat o rentabiltě celého projektu.

Porovnání možných provozních nákladů představuje obrázek 5. Provozní náklady obou řešení bez propanizace jsou srovnatelné.



Obr.č. 5 - Odhad provozních nákladů a vstupních investic

Závěr:
Každá ČOV musí být posouzena individuálně, lokální podmínky, technologické uspořádání, systém vytápění, stav vyhnívacích nádrží, stávající systém nakládání s teplem, účinnost tepelných výměníků, stav a stáří kogeneračních jednotek, místně platné ceny elektrické energie a tepla, to vše hraje v ekonomickém hodnocení významnou roli. Společnost Veolia disponuje týmem expertů, kteří za vás prověří jednotlivé varianty nakládání s bioplynem a jejich možné kombinace, kterých může být celá řada. Vybere tu nejvýhodnější a navrhne i finální řešení úpravny biometanu, tam kde to bude technicky a ekonomicky vhodné.
Vtláčení biometanu do plynárenské soustavy je ekologickým řešením, díky kterému dojde zhruba čtyřnásobné emisní úspoře ve srovnání se zemním plynem. Za určitých podmínek se však může stává i ekonomicky plně odůvodněným řešením využití bioplynu na ČOV a BPS.
Rozumná diverzifikace využití bioplynu je řešením pro měnící se trh s cenami EE, plynu, bioCNG.

Literatura
1. EBA, *Statistical Report of the European Biogas Association 2018.* 2018: Brussels, Belgium.
2. Yousef, A.M.I., et al., *Upgrading biogas by a low-temperature CO2 removal technique.* Alexandria Engineering Journal, 2016. **55**(2): p. 1143-1150.
3. Angelidaki, I., et al., *Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives.* Biotechnology Advances, 2018. **36**(2): p. 452-466.
4. Bauer, F., et al., *Biogas upgrading-Review of commercial technologies*. 2013: Svenskt gastekniskt center.
5. Songolzadeh, M., et al., *Carbon Dioxide Separation from Flue Gases: A Technological Review Emphasizing Reduction in Greenhouse Gas Emissions.* The Scientific World Journal, 2014. **2014**: p. 828131.
6. Zabranska, J. and D. Pokorna, *Bioconversion of carbon dioxide to methane using hydrogen and hydrogenotrophic methanogens.* Biotechnol Adv, 2018. **36**(3): p. 707-720.
7. Toledo-Cervantes, A., et al., *Long-term photosynthetic CO2 removal from biogas and flue-gas: Exploring the potential of closed photobioreactors for high-value biomass production.* Science of The Total Environment, 2018. **640-641**: p. 1272-1278.
8. Benchmarking velkých ČOV (interní databáze Veolia)

ČISTÍRNY ODPADNÍCH VOD JAKO ZDROJ EMISÍ SKLENÍKOVÝCH PLYNŮ

Lenka Smetanová[1], Josef K. Fuksa[1], Anna Kólová[1], Miroslav Češpiva[2], Petra Zabloudilová[2]

[1] Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, v.v.i., Podbabská 2582/30, Praha 6
[2] Výzkumný ústav zemědělské techniky, v.v.i., Drnovská 507, Praha 6

Čistírny odpadních vod jsou obvykle hodnoceny zejména z hlediska vypouštění vyčištěných odpadních vod, tedy emisí znečišťujících látek do vodního prostředí, sledována a bilancována je i produkce kalů. Výkon ČOV je zaměřen zejména na získání kvalitního odtoku vyčištěné odpadní vody. V poslední době se pozornost obrací i k dalším aspektům provozu ČOV, zejména s ohledem na jejich ekonomickou udržitelnost a celkové dopady na životní prostředí, nejen vodní. Mnohé výzkumy ukázaly, že i otevřené (biologické) nádrže čistíren odpadních vod jsou významným zdrojem emisí skleníkových plynů přispívajících ke globální změně klimatu a znečištění ovzduší. V tomto příspěvku jsme se pokusili shrnout poznatky z výzkumů a studií provedených ve světě a výsledky měření, které jsme zatím provedli.

Úvod

Globální oteplování přímo souvisí se zvyšujícími se emisemi skleníkových plynů, které brání vyzařování tepla ze země zpět do atmosféry a způsobují ohřívání zemského povrchu. Mezi nejvýznamnější skleníkové plyny patří vodní pára, oxid uhličitý (CO_2), methan (CH_4) a oxid dusný (N_2O). Účinnost skleníkových plynů ve smyslu globálního oteplování se hodnotí ukazatelem GWP (Global Warming Potential). GWP je poměr tepla zachyceného jednotkou hmoty plynu ve srovnání s jednotkou hmoty CO_2 během daného období (typicky 100 let) - jeho hodnota určuje, kolikanásobně daný plyn přispívá ke skleníkovému efektu více než oxid uhličitý [1]. Například 1 kg oxidu dusného (N_2O) má stejný koeficient globálního ohřevu (GWP) jako 268 kg oxidu uhličitého (CO_2) a 1 kg methanu (CH_4) jako 86 kg oxidu uhličitého [2].

Provozování čistíren odpadních vod vede jednak k přímým emisím skleníkových plynů, tj. emisím z biologických procesů probíhajících v celé ČOV od primárního čištění po dosazovací nádrže, včetně všech procesů kalového hospodářství a nepřímým emisím, spojených s výrobou elektrické energie spotřebovávané na zajištění provozu i dalších spotřebovávaných energií (např. pohonné hmoty). Skleníkové plyny na ČOV vznikají zejména při následujících procesech [1]:

a) emise vznikající při biologickém čištění odpadních vod – oxidace organických látek, nitrifikace, denitrifikace, fermentace (CO_2, CH_4 a N_2O) – tj. přímé emise;
b) emise spojené s energetickými nároky ČOV – aerace, míchání, čerpání apod. (CO_2);
c) emise z procesů vlastního vyhnívání kalu - tvorba bioplynu (CH_4 a CO_2);
d) další emise z kalového hospodářství - emise výfukových plynů při odvozu kalu, emise spojené s mineralizací kalu (CO_2), emise z využití bioplynu (CH_4, CO_2);
e) emise spojené s chemickými látkami používanými na ČOV – výroba chemikálií, doprava.

Dále se budeme zabývat hlavně emisemi vznikajícími při vlastním biologickém čištění odpadních vod. Emise z procesů kalového hospodářství jsou u větších ČOV standardně řešeny, takže tato problematika není předmětem našeho příspěvku.

Přímá produkce oxidu uhličitého, methanu a oxidu dusného při biologickém čištění odpadních vod

Čištění komunálních odpadních vod je založeno na intenzifikaci biologických procesů (shromáždění a odstranění produktů rozptýleně žijícího obyvatelstva na ČOV), které jsou řízeny tak, aby primárně docházelo k odstranění organického znečištění a nutrientů. Skleníkové plyny, které ve významných množstvích vznikají při biologickém čištění odpadních vod, jsou CO_2, N_2O a CH_4.

Oxid uhličitý: Některé zdroje uvádějí, že oxid uhličitý vznikající přímo při čištění odpadních vod, je biogenní, tzn. je součástí přirozeného uhlíkového cyklu a potravního řetězce a nepočítá se tedy jako skleníkový plyn (IPPC). Soustředění biologických procesů degradace odpadů od jednotlivých subjektů připojených na kanalizaci v ČOV ovšem zavazuje ke kontrole všech emisí, tj. nejen vody a kalu, ale i plynů.

Během procesů čištění odpadních vod je znečištění (obecně charakterizované jako BSK nebo CHSK) buď inkorporováno do biomasy, sorbováno na kal nebo přeměněno na energii pro biosyntézu bakterií spojenou s produkcí CO_2 (popř. dalších produktů). Část biomasy je dále přeměněna na CO_2 a CH_4 endogenní respirací. [3]. Při aerobních procesech je CO_2 produkován při degradaci organických látek do jisté míry i při primárním čištění. Produkce oxidu uhličitého při čištění tedy závisí především na množství a koncentraci čištěné odpadní vody. Klíčovým provozním parametrem s ohledem na produkci CO_2 je stáří kalu udržované v systému. Provozování aktivačního systému s vysokými hodnotami stáří kalu obecně podporuje endogenní respiraci biomasy, zvyšuje se množství oxidovaného CHSK a snižuje se produkce kalu. Při vyšších hodnotách stáří kalu tedy roste produkce CO_2, z hlediska celkové bilance je ale třeba uvažovat, že snížená produkce kalu vede ke snížení produkce methanu [4].

Oxid dusný: Jako skleníkový plyn je téměř 300x účinnější než oxid uhličitý, proto se pozornost výzkumu v této oblasti v poslední době zaměřuje především na procesy, kde je N_2O produkován. To jsou v čistírnách odpadních zejména denitrifikace a nitrifikace. Obecně je denitrifikace vícekroková anoxická redukce (respirace) dusičnanu na plynný dusík heterotrofními mikroorganismy. Téměř vždy při tom vzniká také N_2O. Při nitrifikaci dochází k aerobní oxidaci amoniaku na dusičnan přes dusitan, proces je rovněž spojen s nezanedbatelnou produkcí N_2O. Mechanismus tvorby N_2O při těchto řízených procesech v čistírnách odpadních vod je velmi závislý na operačních podmínkách [5,6].
Provozním parametrem, který má pravděpodobně kritický vliv na produkci a emise oxidu dusného je koncentrace rozpuštěného kyslíku [7]. Koncentrace rozpuštěného kyslíku je při biologickém čištění cíleně řízena tak, aby bylo dosaženo co nejlepší účinnosti odstranění znečištění v odpadní vodě při přijatelných nákladech. Nedostatečný přísun rozpuštěného kyslíku při nitrifikaci může způsobit nekompletní nitrifikaci – v těchto podmínkách autotrofní bakterie oxidující amoniak redukují dusitan na oxid dusný (místo na dusičnan) [8]. K produkci oxidu dusného může docházet i při reakci hydroxylaminu (jako meziproduktu nitrifikace) s dusitanem, množství takto vznikajícího N_2O je vzhledem k celkové bilanci minimální [9], ovšem z hlediska produkce skleníkových plynů je to důležitý zdroj. Heterotrofní denitrifikace naopak vyžaduje anoxické podmínky. Přítomnost kyslíku může inhibovat denitrifikační enzymy, které se podílejí na přeměně oxidu dusného na plynný dusík [10]. Mechanismy vedoucí k produkci N_2O jsou v literatuře detailně popsány, kromě koncentrace rozpuštěného kyslíku jsou zmiňovány i další faktory ovlivňující tvorbu N_2O jako např. pH nebo složení a koncentrace substrátu (čištěné odpadní vody) nebo aktivovaného kalu. Nicméně jistý podíl oxidu dusného při čištění odpadních vod vzniká vždy.

Methan produkují methanogenní Archaea při fermentaci komplexních organických látek za anaerobních nebo i jen anoxických podmínek. Methan tedy vzniká v ČOV především v místech, kde je vysoká koncentrace organického uhlíku (CHSK, BSK) a nízká koncentrace kyslíku. Rozpuštěný methan je však přítomen v každé části ČOV a emise tohoto plynu tedy mohou vznikat v každém technologickém stupni [11]. V heterogenním systému ČOV se ovšem anoxické/anaerobní mikrozóny nutně vyskytují i v „aerobních“ částech.
Značný podíl methanu již do ČOV vstupuje kanalizačním systémem [12], jelikož rozpuštěný methan se vyskytuje v každé surové odpadní vodě [13]. Některé výsledky ukazují, že vysoké koncentrace methanu v odpadní vodě během zpracování postupně klesají, což naznačuje, že vysoké procento rozpuštěného methanu z kanalizační sítě je emitováno již během mechanického pohybu odpadní vody - v primárních usazovacích nádržích [14].

Emise plynů z čistíren odpadních vod jsou výrazně zvýšeny v důsledku intenzivní aerace, tj. stripovány z média přiváděným vzduchem. Oxid dusný je relativně dobře rozpustný ve vodě, pokud se aktivně nestripuje, může se akumulovat v poměrně velkém množství v kapalné fázi. Měření N_2O v plynné fázi na reálných ČOV ukázalo, že emise jsou řádově 2-3x vyšší v aerovaných zónách než v neprovzdušňovaných zónách [15,16]. Významná množství methanu mohou unikat i při aerobních procesech čištění odpadní vody [17]. Byly zaznamenány i výsledky, kdy z míst s vyšší koncentrací rozpuštěného methanu v anoxických nádržích byly naměřeny nižší emise než z míst s nižší koncentrací rozpuštěného methanu v aerobních nádržích (vliv stripování v důsledku aerace) [11].

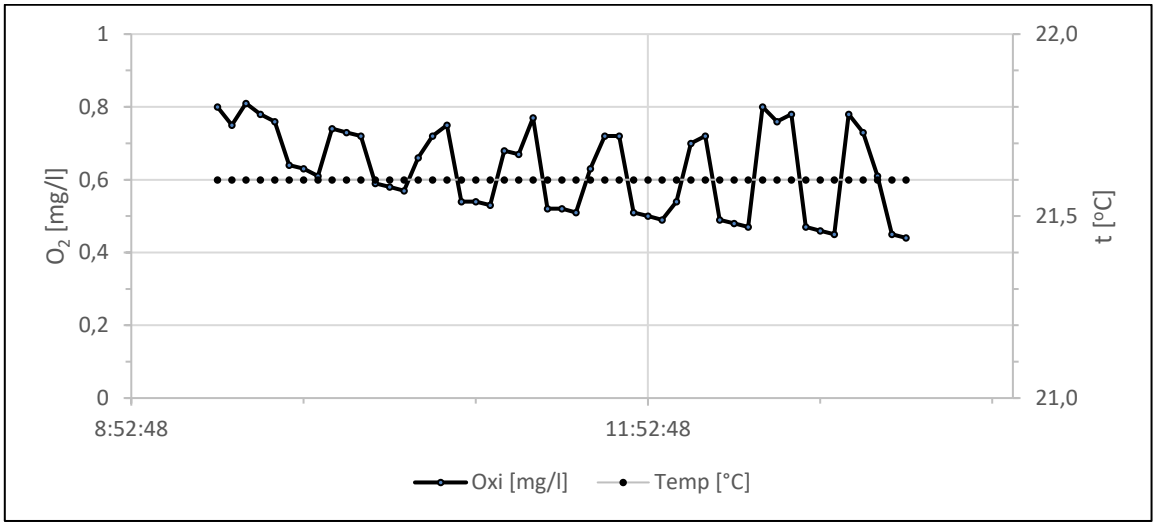
Možnosti snížení emisí skleníkových plynů z čistíren odpadních vod
Z podstaty biologických procesů využívaných při čištění odpadních vod vyplývá, že vedle produkce CO_2 při nich budou produkovány (a emitovány) i N_2O a CH_4. Ke snížení emisí těchto plynů mohou v zásadě vést dvě cesty:

- zachovat současné uspořádání ČOV a modifikovat operační podmínky nebo instalovat zařízení na zachycování a čištění plynů;
- změnit uspořádání ČOV a zavést nové procesy, při kterých se produkuje menší množství skleníkových plynů [18].

S ohledem na investiční náklady je úprava provozních podmínek při čištění odpadních vod pravděpodobně nejvhodnější. Obecně se ke snížení produkce/emisí skleníkových plynů doporučuje provozovat biologické čištění s vyššími hodnotami stáří kalu – snižuje se produkce N_2O, na druhé straně vzrůstá produkce CO_2, ale zároveň klesá celkové množství produkovaného kalu, takže se snižuje celková produkce CH_4 [9]. Dále zejména pro kontrolu emisí N_2O je to udržování vhodných podmínek při denitrifikaci a nitrifikaci (kyslíkové poměry, vhodný poměr CHSK/N). Obecně jsou výhodné velké objemy aktivačních nádrží, systém tak lépe odolává náhlým změnám koncentrací a množství čištěné odpadní vody.
Zachycování a následné čištění plynných emisí z ČOV je spojeno s vysokými investičními i provozními náklady. Účinná a dostupná technologie pro tuto aplikaci zatím neexistuje – jedná se o směs různých plynů s poměrně nízkými koncentracemi. Pro jednotlivé plyny existují technologie běžně užívané v průmyslových oborech – např. selektivní ne/katalytická redukce pro N_2O; použití biotechnologií pro N_2O, CO_2 a CH_4; chemická nebo fyzikální sorpce a membránové procesy pro CO_2. Pokud je čistírna odpadních vod vybavena zařízením na jímání a další zpracování plynů z kalového hospodářství, lze k nim (po určitých úpravách) přidat plyny zachycené nad biologickými nádržemi.
Druhou cestou ke snížení emisí skleníkových plynů vznikajících při biologickém čištění odpadních vod je zavedení nových procesů. V této oblasti probíhá v současné době výzkum. Nejčastěji zmiňovanou alternativou je použití částečné nitrifikace v kombinaci s Anammox procesy nebo využití mikrořas [19,20]. Aplikace těchto postupů v praxi vyžaduje další úpravy, např. stabilizaci přítoku na ČOV (stálé složení odpadních vod) v případě použití Anammox nebo vysoké nároky na plochu v případě použití mikrořas.

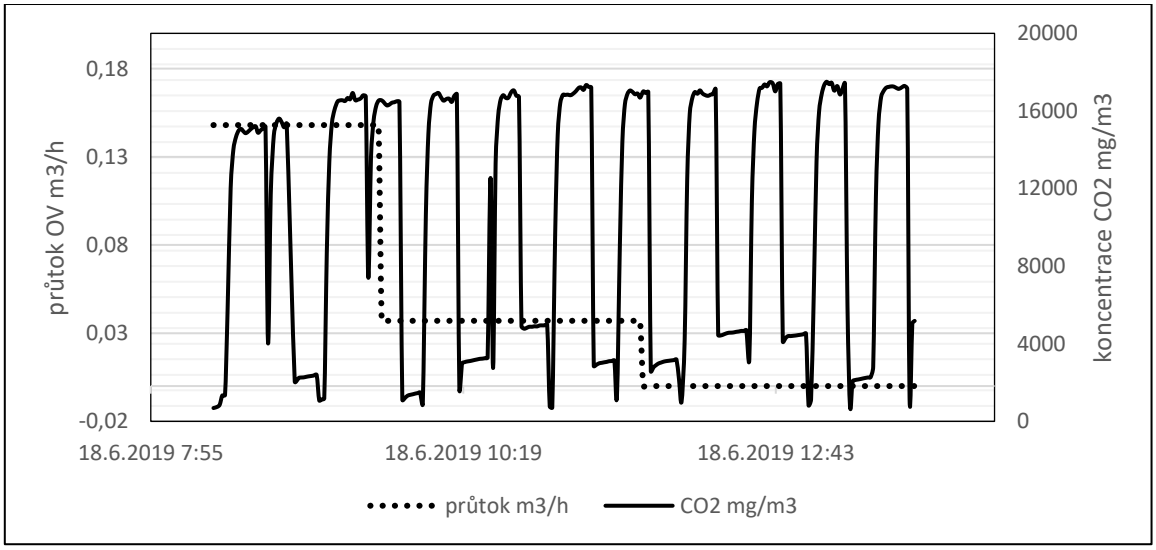
Měření produkce plynů na malé ČOV

K tomu, abychom mohli provádět další výzkum emisí skleníkových plynů z biologického čištění odpadních vod, musíme být především schopni změřit jejich koncentrace nad nádržemi. První měření jsme prováděli v průběhu roku 2019 a část výsledků uvádíme dále.
Měření jsme prováděli na typové domovní čistírně odpadních vod dimenzované pro cca 6-10 EO s kapacitou 1200 l/d. Jedná se o blokovou čistírnu s odděleným usazovacím prostorem, střídavě provzdušňovanou aktivační nádrží a odděleným dosazovacím prostorem. Odpadní voda se přivádí do usazovacího prostoru, mechanicky předčištěná odpadní voda natéká přepadem do aktivačního prostoru. Aktivace je provzdušňována jemnobublinnou aerací. Aktivační směs je následně odváděna do vertikálně osazené dosazovací nádrže a odtud čerpána do odtokového žlabu. Přebytečný kal je odčerpáván do kalového prostoru.
V době měření čistírna pracovala v režimu zkoušky podle normy Malé čistírny odpadních vod do 50 ekvivalentních obyvatel – Část 3: Balené a/nebo na místě montované domovní čistírny odpadních vod (ČSN EN 12566-3+A2, příloha B:2014, ČSN EN 12566-3, příloha B), tj. kvalita přitékající odpadní vody splňovala rozmezí pro předepsané parametry ($CHSK_{Cr}$, NL105, N-NH_4 a Pc) a průtok byl regulován tak, aby simuloval denní kolísání. Plyny byly jímány nad hladinou aktivační nádrže v komoře s otevřeným dnem. Komora byla na plovácích umístěna na hladině aktivační nádrže. Půdorys komory o objemu cca 8,5 litru byl 35 x 23 cm. Před každým jednotlivým měřením v rámci jednoho pokusu byla komora propláchnuta čistým vzduchem. Na protilehlých rozích komory byly připojeny hadičky propojené se vstupem a výstupem plynového analyzátoru. Vlastní vzduchové čerpadlo použitého analyzátoru z jednoho rohu komory nasávalo vzduch do analyzátoru a výstupní vzduch z analyzátoru byl vracen zpět do měřicí komory. Pro podporu co nejlepšího proplachování celého objemu komory byl uvnitř komory umístěn malý axiální ventilátor. Sledované plyny, emitované nad hladinu aktivační nádrže, zvyšovaly průběžně koncentraci plynů v odběrové komoře. Z rychlosti nárůstu koncentrací od počátku měření byla stanovena produkce sledovaných plynů. Pro kontinuální měření koncentrací CO_2, N_2O a CH_4 v měřicí komoře byl použit fotoakustický plynový analyzátor INNOVA 1312. Z velikosti plochy hladiny, uzavřené odběrovou komorou, jejího objemu a rychlosti nárůstu koncentrací plynů v komoře byla stanovena produkce plynů, vztažená na jednotku plochy a časový interval.
Průměrná koncentrace $CHSK_{Cr}$ na přítoku byla během pokusu 485 mg/l a koncentrace N-NH_4^+ 43,4 mg/l. Účinnost odstranění znečištění byla 92,5 % pro $CHSK_{Cr}$, resp. 86,6 % pro N-NH_4^+. Koncentrace odpadní vody se během měření neměnila, přítok se postupně snižoval, jak je vidět na obrázcích 2 až 4, až do úplného zastavení, tj. látkové zatížení se postupně snižovalo. Sledovali jsme i další parametry – koncentraci rozpuštěného kyslíku (aerace byla nastavena podle režimu zkoušky), pH, konduktivitu a teplotu. Režim aerace byl nastaven tak, že aktivační nádrž byla střídavě 30 minut provzdušňovaná a 15 minut neprovzdušňovaná, po snížení průtoku odpadní vody 15 minut provzdušňovaná a 15 minut neprovzdušňovaná. Průběh koncentrace rozpuštěného kyslíku je na obrázku 1, průměrná hodnota pH byla 6,99, s minimem 6,91 a maximem 7,02.



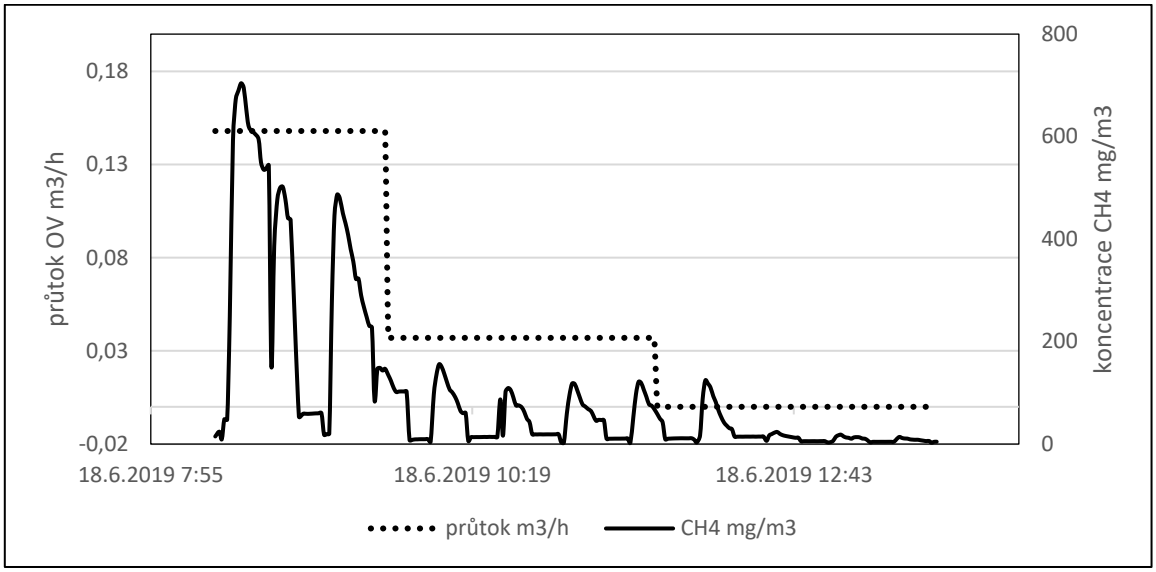
Obrázek 1 Koncentrace rozpuštěného kyslíku v aktivační nádrži

Na obrázcích 2 až 4 jsou znázorněny průběhy koncentrací jednotlivých plynů zachycovaných v komoře nad aktivační nádrží v závislosti na průtoku odpadní vody. Emise (resp. koncentrace v jímací komoře) všech sledovaných plynů významně rostou v aeračních fázích (píky na křivkách plynů na obrázcích 2 až 4).



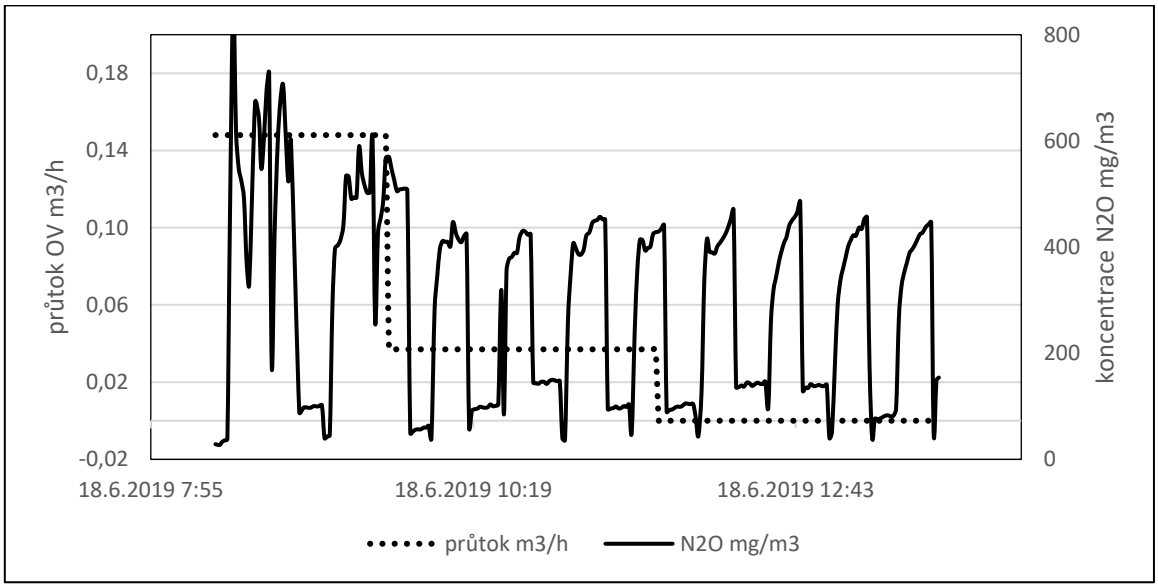
Koncentrace oxidu uhličitého (CO_2) v závislosti na průtoku odpadní vody

Emise CO_2 byly v průběhu pokusu víceméně konstantní, a to i při úplném zastavení přítoku odpadní vody.



Obrázek 3 Koncentrace methanu (CH_4) v závislosti na průtoku odpadní vody

Emise methanu postupně klesají při snížení průtoku odpadní vody, po zastavení přísunu substrátu nedochází k dalším emisím ani v aerační fázi.



Obrázek 4 Koncentrace oxidu dusného (N_2O) v závislosti na průtoku odpadní vody

Emise N_2O mají tendenci se snižovat se snížením průtoku, nicméně i při úplném zastavení průtoku je N_2O emitován – v aktivovaném kalu aktivační nádrže dále probíhá nitrifikace a denitrifikace.

Závěr

Čistírny odpadních vod jsou významným zdrojem emisí skleníkových plynů, kromě CO_2 také CH_4 a N_2O. Měření množství emitovaných plynů je nutnou podmínkou k tomu, aby bylo možné provádět další výzkum v oblasti omezení tohoto znečištění, ať již zaváděním technologických opatření do stávajících nebo výzkumem nových technologií.

Zjistili jsme, že produkce jednotlivých plynů na domovní čistírně s kapacitou 6-10 EO (měřeno nad aktivační nádrží) se pohybovala řádově ve stovkách (oxid uhličitý), desítkách (oxid dusný) a jednotkách (methan) gramů na metr čtvereční za den. U otevřených biologických nádrží o ploše řádově desítek čtverečních metrů může za rok teoreticky jít o tisíce kilogramů oxidu uhličitého, stovky kilogramů oxidu dusného a desítky kilogramů methanu,

což nejsou zanedbatelná množství a navíc se jedná o emise dosud neměřené a nekontrolované (na rozdíl např. od plynového hospodářství na velkých ČOV).

Literatura

[1] Snip, L. (2009): Quantifying the Greenhouse Gas Emissions of Wastewater Treatment Plants. Thesis Project Systems and Control, Wageningen University, NL.
[2] IPCC (2001): Climate Change 2001: The Scientific Basis. In Chapter 4, Atmosferic Chemistry and Greenhouse gases.
[3] Gupta, D., Singh, S. K. (2012): Greenhouse Gas Emissions from Wastewater Treatment Plants: A Case Study of Noida. Journal of Water Sustainability 2, 131-139.
[4] Batstone, H.Ge, D. J., Keller, J.(2013): Operating aerobicwastewater treatment at very short sludge ages enables treatment and energy recovery through anaerobic sludge digestion, Water Research, 47(17), 6546–6557.
[5] Aboobakar, A., Cartmell, E., Stephenson, T., Jones, M., Vale, P. and Dotro, G. (2013): Nitrous oxide emissions and dissolved oxygen profiling in a full-scale nitrifying activated sludge treatment plant. Water Research 47(2), 524-534.
[6] Ahn, J., Kim, S., Park, H., Katehis, D., Pagilla, K., Chandran, K.. (2010): Spatial and temporal variability in atmospheric nitrous oxide generation and emission from full-scale biological nitrogen removal and non-BNR processes. Water Environment Research 82 (12), 2362-2372.
[7] Tallec, G., Garnier, J., Billen, G., Gousailles, M. (2008): Nitrous oxide emissions from denitrifying activated sludge of urban wastewater treatment plants, under anoxia and low oxygenation. Bioresource Technology 99, 2200-2209.
[8] Colliver, T., Stephenson, T. (2000): Production of nitrogen oxide and dinitrogen oxide by autotrophic nitrifiers. Biotechnology Advances 18 (3), 219-232.
[9] Kampschreur, M., Temmink, H., Kleerebezem, R., Jetten, M., van Loosdrecht, M. (2009): Nitrous oxide emission during wastewater treatment. Water Research 43, 4093-4103.
[10] Rassamee, V., Sattayatewa, C., Pagilla, K., Chandran, K. (2011): Effect of oxic and anoxic conditions on nitrous oxide emissions from nitrification and denitrification processes. Biotechnology and Bioengineering 108 (9), 2036-2045.
[11] Ren, Y.G., Wang, J.H., Li, H.F., Zhang, J., Qi, P.Y., Hu, Z. (2013): Nitrous oxide and methane emissions from different treatment processes in full-scale municipal wastewater treatment plants, Environmental Technology 34(21), 2917-2927.
[12] Daelman, M.R.J., van Voorthuizen, E. M., van Dongen, U.G.J.M., Volcke, E.I.P., van Loosdrecht, M.C.M. (2012): Methane emission during municipal wastewater treatment. Water Research 46, 3657–3670.
[13] Foley,J., Lant, P., WSAA (Association), (2009): Direct Methane and nitrous oxide emissions from full-scale wastewater treatment systems. Water Service Association of Australia, Melbourne.
[14] Tumendelger, A., Alshboul, Z., Lorke, A., (2019): Methane and nitrous oxide emission from different treatment units of municipal wastewater treatment plants in Southwest Germany. PLoS ONE 14, e0209763. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0209763
[15] Law, Y., lant, P., Yuan, Z. (2012): The effect of pH on N2O production under aerobic conditions in a partial nitration system. Water Research 45, 5934–5944.
[16] Law, Y., Ye, L., Pan, Y., Yuan, Z. (2012): Nitrous oxide emissions from wastewater treatment processes. Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences 367, 1265–1277
[17] Noyola, A., Paredes, M. G., Güereca, L. P., Molina, L. T., Zavala, M. (2018): Methane correction factors for estimating emissions from aerobic wastewater treatment facilities based on field data in Mexico and on literature review. Science of The Total Environment 639, 84–91.
[18] Campos, J. L., Valenzuela-Heredia, D., Pedrouso, A., Val del Río, A., Belmonte, M. and Mosquera-Corral, A. (2016): Greenhouse Gases Emissions from Wastewater Treatment Plants: Minimization, Treatment, and Prevention. Journal of Chemistry Volume 2016, Article ID 3796352, 12 pages, http://dx.doi.org/10.1155/2016/3796352
[19] Morales, N., Val del Rio, A., Vazquez-Padın, J. R., Mendez, R., Mosquera-Corral, A. and Campos, J. L. (2015): Integration of the Anammox process to the rejection water and main stream lines of WWTPs, Chemosphere,140, 99–105, 2015.
[20] Alcantara, C., Munoz, R., Norvill, Z., Plouviez, M. and Guieysse, B. (2015): Nitrous oxide emissions from high rate algal ponds treating domestic wastewater, Bioresource Technology 177, 110–117.

PŘÍPRAVA NOSIČŮ KERAMICKÝCH MEMBRÁN NA BÁZI RECYKLOVANÝCH MATERIÁLŮ A JEJICH VYUŽITÍ PŘI ČIŠTĚNÍ PRŮMYSLOVÝCH VOD

Lucie Gembalová[1], Barbora Thomasová[1,2], Jan Thomas[1]

[1]Institut čistých technologií a užití energetických surovin, Hornicko–geologická fakulta, VŠB – Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 2172/15, 70800 Ostrava – Poruba
[2] Centrum nanotechnologií, VŠB – Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 2172/15, 70800 Ostrava – Poruba

Membránové procesy

K čištění průmyslových vod se v současné době hojně využívají membránové procesy [1], které jsou považovány za čistou, energeticky úspornou a efektivní alternativu vzhledem k tradičním čistícím technologiím. Nosič tzv. support lze vyrobit v podstatě z jakéhokoliv materiálu, ze kterého lze připravit tenkou multifunkční bariéru se schopnostmi zadržovat určité látky a propouštět látky jiné. Nejčastěji používané anorganické materiály pro přípravu keramických supportů jsou kombinace oxidů hliníku, křemíku, titanu a zirkonia nebo karbid křemíku [2]. Příprava nosičů na bázi těchto materiálu je ale velmi ekonomicky i technologicky náročná.

Vstupní suroviny pro přípravu supportů

Základním materiálem, který byl použit při přípravě nosičů na VŠB-TU Ostrava je popílek [3]. Ten představuje zdroj odpadu, který ve velkých množstvích produkují uhelné elektrárny, což z něj činí ideální surovinu šetrnou k životnímu prostředí. Popílek představuje jemný a homogenní odpad při spalování uhlí s velikostí zrna menší než 1 mm. Dalšími použitými složkami byl kaolin, který zlepšuje plastické vlastnosti vyrobené směsi a lupek s vysokým obsahem oxidu hlinitého, velkou vazebnou schopností a vynikající tepelnou stabilitou.

Chemické složení

Chemické složení u všech vstupních materiálů bylo stanoveno pomocí spektrometru (SPECTRO Xepos) metodou rentgenové fluorescence (XRFS). Dle očekávání jak uvádí Tab.1 byly hlavními složkami ve všech vzorcích SiO_2 a Al_2O_3. V popílku se rovněž nacházely oxidy Fe, K, Ca, Mg a Ti v rozmezí koncentrací 1 až 7 hm.%. Mírně nad hodnotou 1 hm.% byl v kaolinu pouze obsah K_2O a v lupku zase obsah Fe_2O_3. Koncentrace všech ostatních prvků byla pod touto hodnotou.

Tab.1. Chemické složení vstupních surovin

Suroviny	***Chemické složení vstupních surovin (hm.%)***										
	Na_2O	**MgO**	**Al_2O_3**	**SiO_2**	**P_2O_5**	**SO_3**	**K_2O**	**CaO**	**TiO_2**	**Fe_2O_3**	***L.O.I**
Popílek	0,5	1,87	26,09	54,24	0,50	0,25	3,36	2,63	1,13	6,82	2,03
Kaolín	<0,03	0,27	33,20	50,08	0,09	0,05	1,11	0,26	0,23	0,81	13,45
Lupek	0,03	0,12	41,90	53,41	0,08	0,02	0,67	0,07	1,93	1,11	0,09

*ztráta žíháním

Pro přeměnu prekurzorů na geopolymery je nutná vysoká koncentrace iontů Al a Si. Během geoplolymerace v důsledku působení alkalických iontů se hlinitokřemičitá surovina transformuje na kovalentně vázanou 3D síť. Celý proces tváření nového materiálu je složitý a probíhá ve vhodných důsledcích, včetně rozpouštění, gelace, reorganizace, polymerace a vytvrzování.

Fázové složení

Fázové složení vstupních materiálů bylo stanoveno pomocí práškového difraktometru (Bruker AXS D8 Advance) metodou RTG difraktometrie. Ke kvantifikaci amorfního a strukturně nedefinovaného podílu byl použit vnitřní standard ZnO. Více než 60% identifikované fáze v popílku bylo amorfní viz Tab.2. Krystalické fáze identifikované v popílku byly mullit ($3Al_2O_3.2SiO_2$), křemen (SiO_2), magnetit (Fe_3O_4) a hematit (Fe_2O_3). Dominantní krystalickou fází ve vzorku kaolinu byl kaolinit. V kaolinu se nachází rovněž část křemene (SiO_2) a muskovit [$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$]. Lupek obsahuje zejména mullit ($3Al_2O_3.2SiO_2$), cristobalit a křemen (formy SiO_2), anatas (TiO_2) a sanidin ($KAlSi_3O_8$).

Tab.2. Fázové složení vstupních surovin

Suroviny	*Fázové složení vstupních surovin (hm.%)*									
	Křemen	**Cristobalit**	**Mulit**	**Magnetit**	**Anatas**	**Sanidin**	**Kaolinit**	**Muskovit**	**Zinkit**	**Amorfní p.**
Popílek	10,4	-	15,3	1,0	-	-	-	-	12,9	60,4
Kaolín	24,7	-	-	-	2,6	-	59,9	13,7	-	-
Lupek	1,3	6,7	57,7	-	0,4	0,2	-	-	9,1	24,5

Velikost částic

Distribuce velikosti částic surovin použitých při zpracování nosičů je důležitá zejména pro podobu a predikci filtračních vlastností keramických membrán. Tento parametr byl stanoven laserovým analyzátorem (Horiba LA 950). V Tab.3 je uvedena dolní a horní hodnota četnosti výskytu částic o dané velikosti při hladině α=10% (D 10, D 90). Tzn., že 80% všech částic leží v rozmezí D 10 až D 90. V tabulce je rovněž uveden aritmetický průměr a hodnota mediánu velikosti částic.

Tab.3. Velikost částic vstupních surovin

Suroviny	**D10**	**D90**	**Medián**	**Průměr**
	µm			
Popílek	3,0	150,3	23	55,0
Kaolin	4,1	11,2	6,8	7,4
Lupek	8,3	149,6	52,2	67,0

Z Tab.3 je patrné, že kromě kaolínu, jehož distribuce velikosti částic je ve velmi úzkém rozmezí a průměrná hodnota velikosti částic je 7,4 µm, je zastoupení částic u popílku a lupku v rozmezí jednotek až desítek µm. Následným mletím těchto surovin by bylo možné dosáhnout menšího rozptylu velikosti částic, nicméně pro požadované vlastnosti nosičů je to postačující.

Příprava nosičů a jejich charakterizace

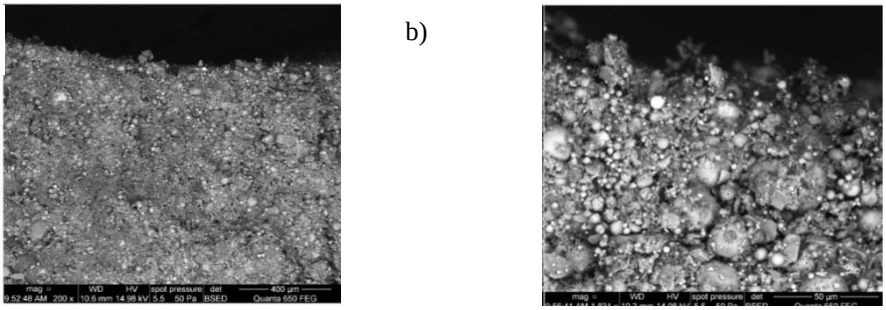
Pro přípravu nosičů byl použit popílek, kaolin a lupek v objemovém poměru 5:4:1. Suroviny byly řádně smíchány a následně byl přidán koncentrovaný alkalický roztok 5M NaOH, čímž vznikla pastovitá hmota. Vzniklá hmota se nechala tvrdnout po dobu jedné hodiny, která je nezbytná pro polymerační procesy před samotným vytlačováním. Pomocí vakuového extruderu znázorněného na Obr.1 byly vytlačovány trubice o délce 500 mm a průměru 25 mm. Extrudované nosiče se nechaly sušit po dobu 24 hodin při laboratorní teplotě a poté se slinovaly 2 hodiny při teplotě 1 000°C s teplotním krokem 3°C/min. Teplota slinování je významným parametrem, který řídí především průměr pórů, jejich objem a rovněž mechanickou odolnost celého nosiče.

Obr.1. Vakuový extruder

Změna vnitřní struktury nosičů před a po slinování byla vizuálně sledována pomocí elektronového mikroskopu (FEI Quanta 650 FEG) metodou skenovací elektronové mikroskopie (SEM). Zobrazení bylo prováděno v režimu zpětně odražených elektronů při zvětšení 300x a 2500x. Ve struktuře před slinováním Obr.2 jsou patrná kulovitá zrna charakteristická pro popílek, avšak na Obr.3. po výpalu materiálu dochází postupně k tavení zrn a tvorbě amorfní fáze s výskytem mikrofiltračních kanálků (pórů). Porozita vyrobených supportů byla testována

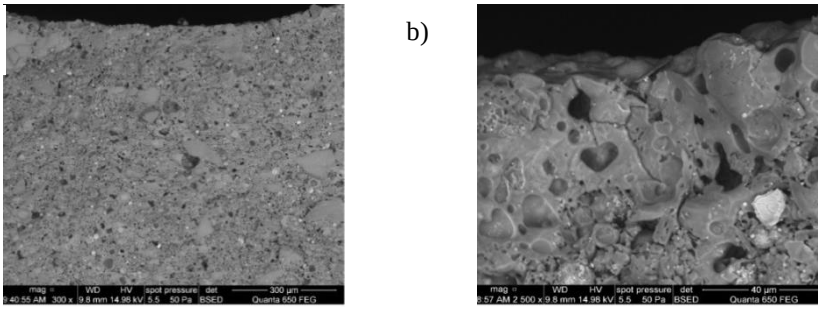
porozimetrem (Autopore IV 9500) metodou rtuťové porozimetrie, která prokázala, že průměrná velikost pórů je 2,20 µm, což splňuje podmínku nutnou pro proces mikrofiltrace. Celková porozita nosičů byla 37,71 %. Výsledná křivka velikosti pórů je zaznamenána na Obr.4.

a) b)

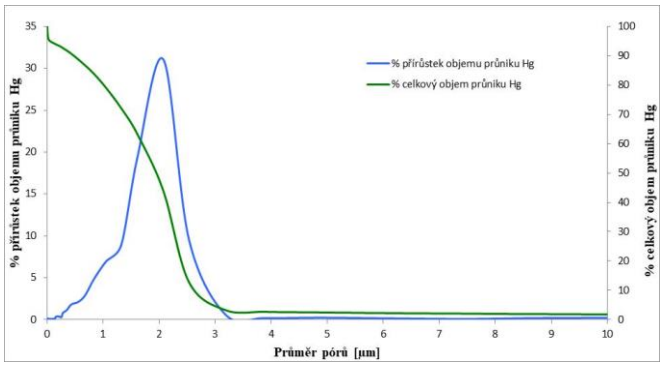


Obr.2. Vnitřní profil extrudované trubice před slinováním při zvětšení: a) 300x, b) 500x

a) b)



Obr.3. Vnitřní profil extrudované trubice po slinování pří zvětšení: a) 300x, b) 500x



Obr.4. Distribuce velikosti pórů keramického nosiče

Laboratorní testy vyrobených membrán

Permeační testy byly prováděny s modelovou (demineralizovanou) a reálnou (prádelenskou) vodou na laboratorní filtrační jednotce Obr.5. Filtrační mechanismus je založen na cross-flow mechanismu. Surová voda je přiváděna dovnitř trubice a filtrovaná voda (permeát) prochází ven přes specifickou plochu nosiče. Principem permeačních metod je měření proteklé vody membránou při zvyšování tlaku. Vstupní průtoky mohou být nastaveny od 600 do 1400 l/h při tlacích 1 – 20 bar. Tlaky a průtoky na straně nátoku, permeátu a retentátu jsou měřeny automaticky stejně jako fyzikální parametry jako je teplota, pH a elektrická konduktivita.

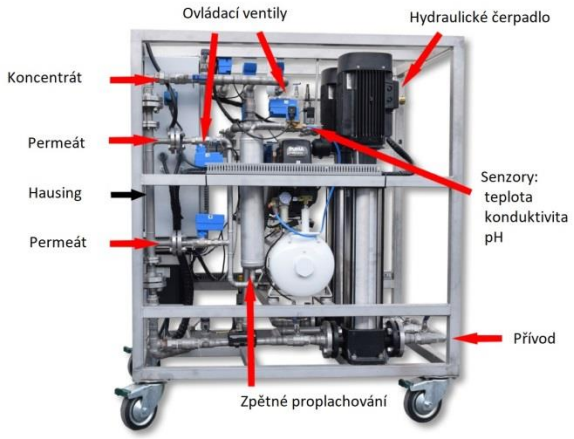
Testy s modelovou vodou

Permeační charakteristiky byly nejprve testovány filtrací demi vody. Průtoky na vstupu byly nastaveny vždy na 600, 800, 1000, 1200 a 1400 l/h a pro každý průtok postupně zvyšován tlak o 1 - 2 bary až k hodnotě 20 barů. Automaticky byly zaznamenány hodnoty – tlak na vstupu a výstupu, průtok permeátu a retentátu.
Na Obr.6 je znázorněna závislost intenzity toku permeátu Jw (l/h.m^2) na transmembránovém tlaku ΔP (bar) při výstupním průtoku Q = 600 l/h. Permeabilita membrány Lp (l/h.m^2.bar) je pak vypočtena na základě Darcyho zákona, kdy platí vztah:

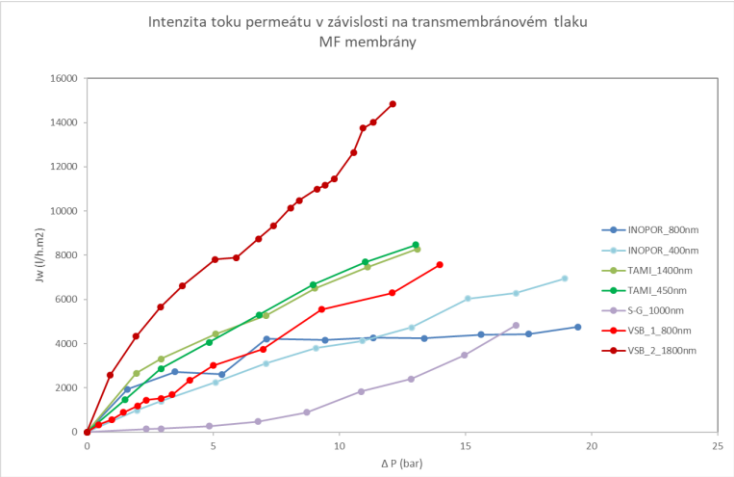
$$Jw = Lp \,.\, \Delta P$$

kdy $Lp = Q/A$ …..A (m^2) specifická plocha membrány

$$\Delta P = [(P_{vstup} + P_{výstup})/2 - P_{filtrát}]$$



Obr.5. Laboratorní filtrační jednotka

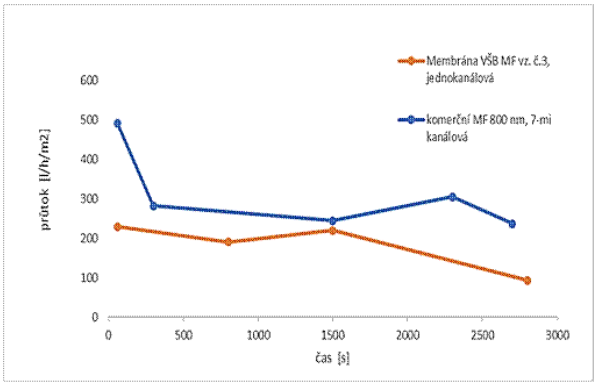


Obr.6. Závislost toku permeátu na pracovním tlaku komerčních a vyrobených MF membrán při vstupním průtoku 600 l/h

Průtokové charakteristiky membrán vyrobených na VŠB byly srovnány s komerčně vyráběnými membránami. Z Obr.6 je patrné, že u všech použitých membrán intenzita průtoku permeátu roste se zvyšujícím se transmembránovým tlakem. Pro každý typ membrány má závislost jiný průběh. U membrány výrobce Saint-Gobain vyrobené z SiC dochází zpočátku jen k mírnému nárůstu intenzity toku permeátu, zřejmě vlivem postupného smáčení povrchu a až při tlacích kolem 8 bar dochází k její plné saturaci. U membrány firmy INOPOR_800nm se zvyšováním tlaku dochází ke zvyšování průtoku permeátu až k limitní hodnotě cca 400 l/h.m^2.bar a pak Jw zůstává více méně konstantní. U membrán TAMI a VŠB je závislost lineární. Ve všech případech s výjimkou SiC membrány dochází ke snižování permeability membrány s rostoucím tlakem.

Testy s průmyslovou vodou

Pro permeační testy s průmyslovou vodou byla vybrána voda z prádelenského provozu. Na Obr.7 je ukázka výsledků testů s reálnou vodu, kdy byly srovnány parametry komerční membrány (MF 800nm) a vyrobené membrány na VŠB-TU Ostrava. Komerční membrána byla sedmikanálová, kdežto membrána vyrobená na VŠB-TU Ostrava je pouze jednokanálová, proto hodnoty byly přepočteny na plochu membrány. Tlak na membrány byl v obou případech shodný (11 bar), cross-flow nastaveno na 1000 l/h. Voda byla před aplikací na membránu upravena koagulací pro lepší separaci nečistot a snížení zanášení membrány.



Obr.7. Graf průběhu průtoku membránami při filtraci reálné vody z prádelenského procesu v čase

Filtráty byly podrobeny laboratorním rozborům Tab.4 a srovnány výsledné hodnoty. Vzorky vod jsou uvedeny na Obr.8.

Obr.8. Vzorky filtrátů zleva (filtrát z komerční MF membrány, uprostřed filtrát vyvinuté membrány, vpravo odpadní voda po aplikaci koagulantu)

Tab.4. Výsledky rozborů odpadní vody před a po filtraci

Parametry	**pH**	**zákal**	**vodivost**	**CHSKCr**	**NL105**	**Pcelk.**	**Al**
Jednotka	-	*NTU*	*ms/cm*	*mg/l*	*mg/l*	*mg/l*	*mg/l*
Průmyslová voda	6,08	102	2187	993	624	1,47	33,7
MF VŠB	7,00	9,4	2120*	516	60	0,61	4,1
MF komerč.	6,72	0,27	1946*	439	<10	<0.15	0,184

*Hodnoty po filtraci ovlivněny použitým koagulantem

První výsledky ukazují, že vyvinutá membrána je zatím ve většině kvalitativních parametrů o něco horší než komerční varianta, avšak předpokládáme, že po úpravách povrchu se vlastnosti celkově zlepší. Vzhledem k laboratorním podmínkám výroby a nedostupnosti nejnovějších technologií výroby považujeme výsledky jako povzbuzující do dalšího zdokonalení vývoje membrán.

Závěr

Hlavním cílem tohoto příspěvku byla příprava tzv. supportu kompozitní keramické membrány, která má požadované vlastnosti pro čištění průmyslových odpadních vod a zároveň nízké investiční a provozní náklady. Vzhledem k dostupnosti a složení byl jako hlavní vstupní složka použit popílek, který je odpadním produktem při spalování uhlí, dále pak kaolín a lupek. Smícháním těchto surovin v daných poměrech, alkalickou aktivací a následným vypalováním byla vytvořena geopolymérní matrice s velkým množstvím disperzních pórů, která je vhodná pro mikrofiltraci. Permeační testy ukázaly, že membrána vyrobená na VŠB-TU Ostrava sice stále nedosahuje parametrů komerčně vyráběných membrán, ale vzhledem k několikanásobně nižší výrobní ceně a ekologicky šetrnému procesu lze výsledky považovat za příznivé.

Poděkování

Prezentace byla vypracována v rámci projektu Institut čistých technologií těžby a užití energetických surovin - Projekt udržitelnosti. Identifikační kód: LO1406. Projekt je podporován Národním programem udržitelnosti financovaném ze státního rozpočtu ČR.

Literatura

1. Judd S., et al: Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use. Elsevier (Oxford 2003), ISBN 1-85617-389-5.
2. Samaei M., et al: The application of pressure-driven ceramic membrane technology for the treatment of industrial wastewaters – A review. Separation and Purification Technology 200, pp.198-220 (2018).
3. Thomasová B., et al: Elaboration and properties of fly ash based microfiltration membrane support. GeoScience Engineering (65 No 4), pp.65-70 (2019).

PREVÁDZKA ČOV V TZV. STAND-BY MODE V DÔSLEDKU DLHODOBO NÍZKEJ ZAŤAŽENOSTI BIOLOGICKÉHO STUPŇA (V SÚVISLOSTI S PRÍCHODOM COVID-19)

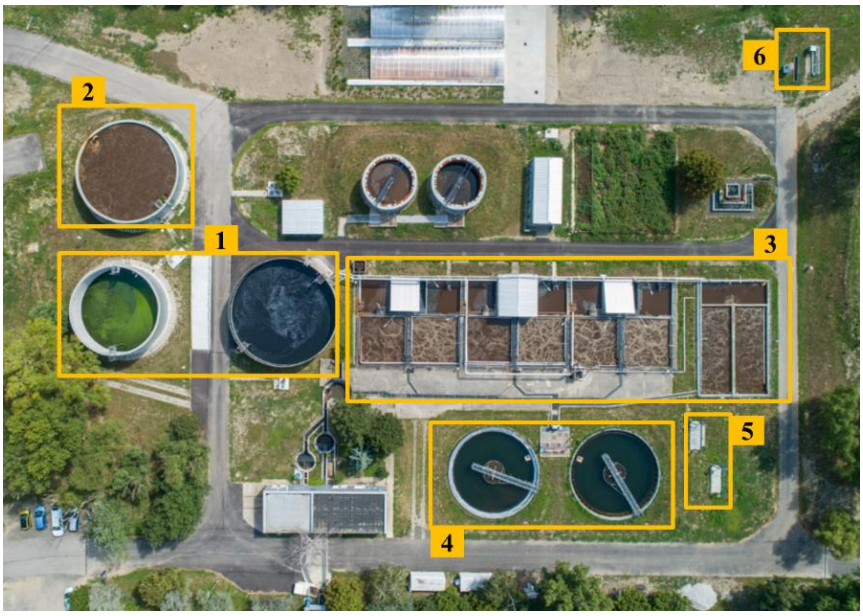
Juan José Chávez-Fuentes[1], Boris Kozel[1], Zoltán Kovács[1], Mária Marková[1], Martin Vavro[2]

[1]Energetický tím / Závodná technika, Volkswagen Slovakia, a.s., Jána Jonáša 1, 843 02 Bratislava
[2]Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského, 9, 812 37 Bratislava

1. Proces čistenia odpadových vôd vo VW SK

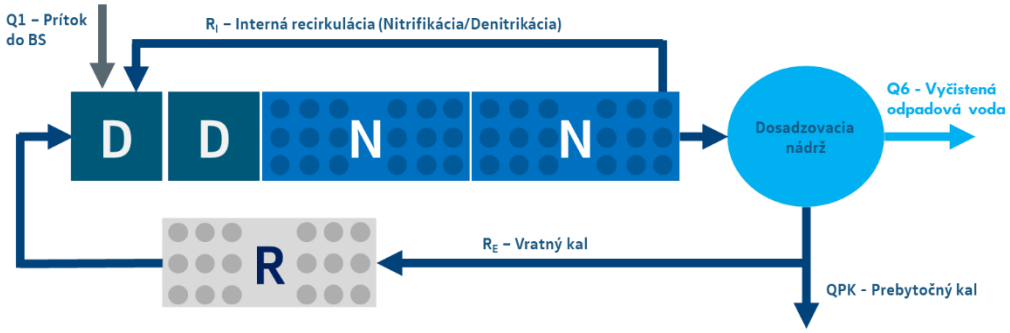
V rámci činností bratislavského závodu Volkswagen Slovakia, a.s. vzniká za bežných podmienok významné množstvo odpadovej vody, ktorú môžeme všeobecne rozdeliť podľa jej vlastností do dvoch typov: priemyselná a splašková odpadová voda. Ďalším zdrojom splaškovej odpadovej vody je obytná zóna, ktorá sa nachádza v blízkosti závodu. Odpadové vody (OV) sú vyvedené na ich finálne spracovanie do podnikovej čistiarne odpadových vôd (ČOV VW SK). V roku 2019 bolo spracovaných celkom 596 944 m^3 OV, z čoho 409 214 bolo priemyselných OV a zvyšok splaškové OV.

Čistiace procesy zahŕňajú rôzne fyzikálne, chemické i biologické postupy, avšak najvýznamnejšiu úlohu hrá biologický aktivačný proces so suspendovanou biomasou (Obr. 1). Biologická aktivácia svojimi štyrmi paralelnými aktivačnými linkami je zároveň z energetického hľadiska najnáročnejší proces celej ČOV.



Obr. 1 Letecký pohľad na biologické čistenie ČOV
1. Zmiešavacie nádrže odpadovej vody (Prítok do biologického stupňa), 2. Regenerácia vratného kalu, 3. Denitrifikačné a nitrifikačné nádrže (paralelné linky), 4. Dosadzovacie nádrže, 5. Terciárne čistenie, 6. Odtok vyčistenej odpadovej vody

Biologické aktivované kaly sú zoradené do konfigurácie regenerácia-denitrifikácia-nitrifikácia s internou recirkuláciou kalov - Systém RDN (Obr. 2).



Obr. 2 Konfigurácia biologickej aktivácie ČOV VW SK
Regenerácia-denitrifikácia-nitrifikácia (RDN)

V roku 2019, vzhľadom na priemerné zloženie odpadovej vody na vstupe do biologického stupňa (BS) boli kalové parametre nasledovné (Tabuľka 1):

Tabuľka 1 Priemerné kalové parametre v roku 2019

Parameter	**Skratka**	**Jednotky**	**Hodnota**
Prevádzkový pomer (prítok BS)	$CHSK_1 : BSK_{5,1} : N_1 : P_1$	-	117 : 59 : 9 : 1
Prevádzkový pomer $NL_1/BSK_{5,1}$	$NL_1/BSK_{5,1}$	-	1,054
Špecifická spotreba elektrickej energie (na spracovanie 1 m^3 OV)	ŠSE	$kWh_{el}\ m^{-3}$	1,675
Špecifická spotreba elektrickej energie (na odstraňovanie 1 kg CHSK)	ŠSE	$kWh_{el}\ kg\ CHSK^{-1}$	2,667
Vek kalu	Θ_x	d	55
Hydraulická zdržná doba	HRT	d	2,4
Špecifická produkcia kalu	ŠPS	$kg\ TS\ kg^{-1}\ BSK_5$	0,750
Celkové množstvo kyslíka na oxidáciu denne privádzanej BSK_5	r_{OX}	$kg\ O_2\ d^{-1}$	1304
Výkonnosť biologickej aktivácie	ΔB_V, $CHSK_{Cr}$	$kg\ m^3\ d^{-1}$	0,27031
	ΔB_V, BSK_5	$kg\ m^3\ d^{-1}$	0,13454
	ΔB_V, NH_4^+-N	$kg\ m^3\ d^{-1}$	0,01581
	ΔB_V, N_{celk}	$kg\ m^3\ d^{-1}$	0,01651
	ΔB_V, P_{celk}	$kg\ m^3\ d^{-1}$	0,00232
Výkonnosť aktivovaného kalu	ΔB_x, CHSK	$kg\ kg^{-1}\ TS\ d^{-1}$	0,04481
	ΔB_x, BSK_5	$kg\ kg^{-1}\ TS\ d^{-1}$	0,02241
	ΔB_x, NH_4^+-N	$kg\ kg^{-1}\ TS\ d^{-1}$	0,00264
	ΔB_x, N_{celk}	$kg\ kg^{-1}\ TS\ d^{-1}$	0,00280
	ΔB_x, P_{celk}	$kg\ kg^{-1}\ TS\ d^{-1}$	0,00038
Celková sušina kalu	X_c, vratný kal	$g\ TS\ l^{-1}$	12
	X_c, regenerácia	$g\ TS\ l^{-1}$	11
	X_c, denitrifikácia	$g\ TS\ l^{-1}$	6
	X_c, nitrifikácia	$g\ TS\ l^{-1}$	6

V marci 2020, v súvislosti s príchodom nového infekčného ochorenia COVID-19 sa spoločnosť Volkswagen Slovakia, a.s. rozhodla o mimoriadnom zastavení výroby odo dňa 17.3.2020. Nakoľko nebolo v tom čase možné zistiť ani reálny dosah ochorenia ani potrebnú dĺžku odstávky, bolo nevyhnutné navrhnúť mimoriadne prevádzkové stratégie pre všetky významné závodné zariadenia z energetického i environmentálneho hľadiska, medzi ktorými je zaradená aj čistiareň odpadových vôd. Z tohto dôvodu prevádzka biologického stupňa postupne prešla v období 23-29.3.2020 na prevádzku s názvom stand-by mode.

2. Vplyv dlhodobo nízkej látkovej zaťaženosti na čistiace činnosti aktivovaného kalu

V odbornej literatúre sú detailné popisované rôzne prevádzkové komplikácie, ktoré môžu vznikať v prevádzkach s dlhodobo nízkou zaťaženosťou.

Zhrnutie niektorých známych problémov:

- Zhoršujúce sa sedimentačné vlastnosti aktivovaného kalu
- Nežiaduci rast vláknitých mikroorganizmov
- Nevhodný pomer CHSK:N pre denitrifikáciu
- Trvalá strata autotrofných (nitrifikačných) mikroorganizmov
- Nevhodný prevádzkový pomer CHSK:N alebo CHSK:P
- Rozpad (ochudobnenie) aktivovaného kalu v dôsledku endogénnej respirácie

Jenkins (1997) zhrnul niekoľko faktorov, ktoré môžu podporovať rast vláknitých baktérií, medzi nimi sú dlhodobo nízka koncentrácia rozpusteného kyslíka, nízke látkove zaťaženie kalu, nízka dostupnosť rozpustenej CHSK, nevhodná konfigurácia biologického stupňa s nepostačujúcou nitrifikačnou oblasťou, nedostatok nutrientov, recirkulácia nadmerného množstva zhrabovaných kalov z povrchu dosadzovacích nádrží a nízkej pH. Sobieszuk a Szewczyk (2005) uviedli existenciu dolného kritického pomeru CHSK/N pri ktorej denitrifikácia je neúčinná, resp. je nepostačujúca v závislosti od toho, aký je zdroj uhlíka. Lee a Oleszkiewicz (2003) porovnali rýchlosť rozpadu (bA) autotrófnych baktérií v nitrifikácii počas hladovania aktivovaného kalu v aeróbnych, aeróbnych/anoxických a anoxických podmienkach. Zistili, že strata nitrifikantov bola až o 62% nižšia v aeróbnych/anoxických podmienkach a o 40% v anoxických podmienkach, v porovnaní so stratou pozorovanou pri hladovaní v aeróbnych podmienkach. Z toho vyplýva, že dlhodobý prebytok vzduchu v aktivovanom kale počas obdobia hladovania sa vo všeobecnosti neodporúča. Dierdonck a kol., (2012) opisovali vplyv vysokého a nízkeho zaťaženia aktivovaného kalu. Výsledky z prevádzky nízko zaťaženého modelu vykazovali, že u vločiek aktivovaného kalu môžu za týchto podmienok dôjsť k postupnej fragmentácii v dôsledku vzniku nadmernej akumulácie rozpustných extracelulárnych polymérnych látok (EPS). Van Loosdrecht a Henze (1999) znázorňujú schopnosť baktérií uskladňovať rezervné polymérne látky, aby v prípade absencie externého substrátu boli použité na mikrobiálny rast. Tento proces sa vo všeobecnosti nazýva endogénna respirácia. Na základe ich pozorovaní endogénna respirácia sa v prípade vysokého veku kalu zosilňuje ako údržbový mechanizmus baktérií, čím dochádza k postupnému ochudobneniu aktivovaného kalu.

3. Návrh prevádzky biologického stupňa ČOV v stand-by mode

Návrh prevádzky biologického stupňa ČOV počas mimoriadnej odstávky výroby mal zabezpečiť nasledujúce požiadavky:

- spracovať prípadné splaškové vody pritekajúce zo závodu, ale i z vedľajších napojených objektov (napr. bytové jednotky, ktoré sa nachádzajú vedľa závodu)
- zaručiť neustále dodržiavanie kvality vyčistenej odpadovej vody na odtoku z ČOV VW SK
- udržiavať dlhodobé čistiace schopnosti kalov biologického stupňa v prípade náhleho nábehu výroby
- znížiť špecifickú spotrebu energie, chemikálií a produkciu kalov v maximálnej možnej miere
- zamedzenie činností vykonávaných personálom v blízkosti mechanického prečistenia splaškovej odpadovej vody a biologického čistenia

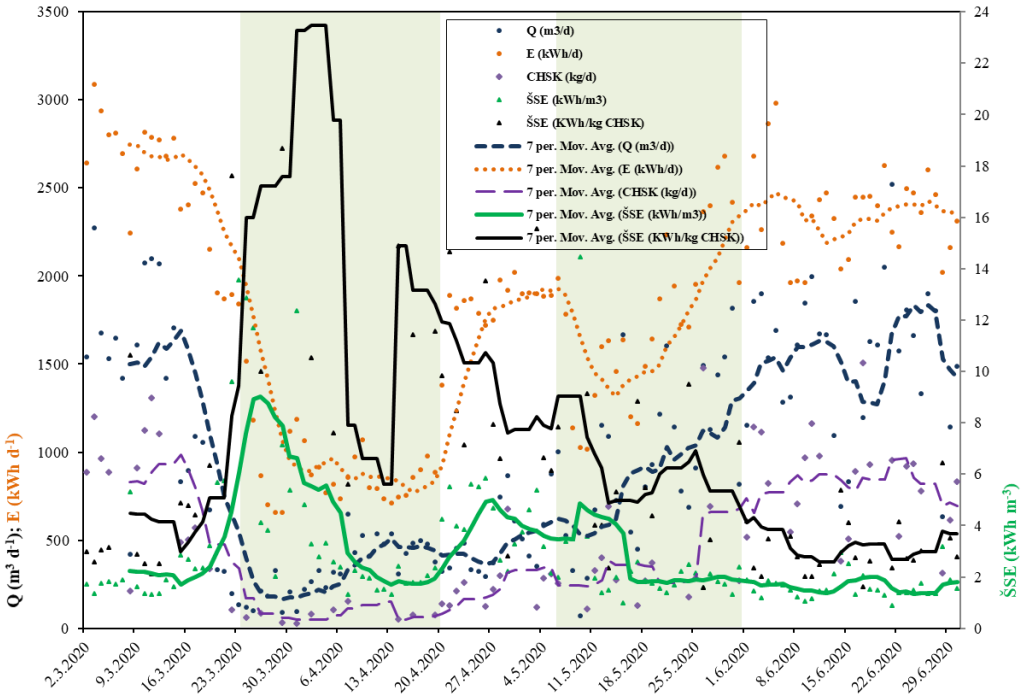
Pod pojmom „stand-by mode“ sa myslelo prevádzkovanie BS prerušeným spôsobom. V zmysle zamedzenia počtu prenastavovacích úkonov na biologickom stupni prevádzka sa riadila v dvoch nastaveniach: „ON“ a „OFF“. Nastavenia ON a OFF neboli rovnaké počas celého obdobia, ale prispôsobovali sa podľa toho, či sa zaťaženie alebo kvalita OV na prítoku BS, resp. na odtoku z ČOV menili. V tabuľke 2 je možné vidieť nastavenie prevádzky v stand-by mode v období 24.3.2020 – 20.4.2020:

Tabuľka 2 Príklad nastavenia prevádzky v stand-by mode v období 24.3.2020 – 20.4.2020

Krok	Prevádzkový čas	Mode	Prevádzkované zariadenia v biologickom stupni
1	4 hod.	ON	Dúchadlá v automatickom režime (cieľová hodnota 2 mg O_2/l), miešadlá v denitrifikačných nádržiach, interná recirkulácia N/DN (200 m^3/hod), prítok do BS, minimálny prietok vratného kalu (60 m^3/hod), terciárne čistenie
2	7 hod.	OFF	žiadne
3	2 hod.	ON	Dúchadlá v automatickom režime (cieľová hodnota 2 mg O_2/l), miešadlá v denitrifikačných nádržiach, interná recirkulácia N/DN (200 m^3/hod), prítok do BS, minimálny prietok vratného kalu (60 m^3/hod), terciárne čistenie
4	11 hod.	OFF	žiadne

4. Výsledky z prevádzky ČOV v stand-by mode

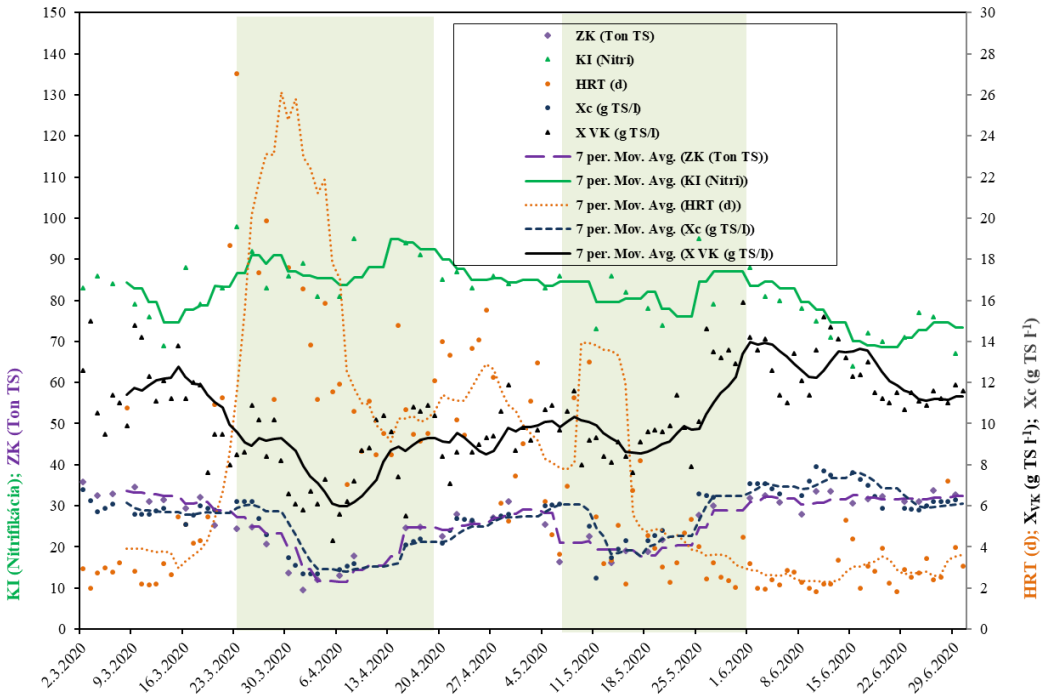
Výsledky z prevádzky BS v stand-by mode vykazovali splnenie všetkých požiadaviek vzniknutej mimoriadnej situácie v závode a zároveň preukázali schopnosť aktivovaného kalu reagovať na zvyšovanie zaťaženia BS bez výrazných prevádzkových komplikácií.



Obr. 3 Zaťaženie BS - Prietok odpadovej vody (Q), zaťaženie systému CHSK, spotreba elektrickej energie (E) a špecifické spotreby elektrickej energie (ŠSE) na privádzaný m^3 OV a kg CHSK. Zelené pozadie znázorňuje prevádzku ČOV v stand-by mode.

Na obr. 3 je možné vidieť priebeh zaťaženia biologického stupňa v období 2.3.2020 – 30.6.2020, keď došlo k prudkému znižovaniu prítoku odpadových vôd priemyselného a splaškového charakteru. V takej prevádzkovej situácii bolo zrejmé, že aj napriek možnosti riadiť prevzdušňovanie BS pomocou plno automatizovaných regulačných klapiek a dúchadiel s frekvenčným meničom, špecifická spotreba energie by sa rýchlo zvyšovala v dôsledku nízkeho látkového zaťaženia BS. V období 17.3.2020 – 30.3.2020 je možné vidieť prudký nárast špecifickej spotreby elektrickej energie na denné množstvo privádzanej odpadovej vody (m^3/d) a CHSK (kg/d). Postupný pokles v spotrebe elektrickej energie v období 23.3.2020 – 6.4.2020 bol spôsobený postupným prevedením prevádzky ČOV do stand-by mode, kde bolo potrebné dokončiť rozbehnuté činnosti ako spracovanie zadržaných priemyselných odpadových vôd na fyzikálno-chemickom stupni, odkalovanie čerpacích staníc, mechanické odvodňovanie existujúcich chemických a biologických kalov, vyprázdňovanie nádob obsahujúcich vápenného hydrátu alebo flokulantu, vypínanie temperovania budov na fyzikálnom-chemickom stupni, prevedenie nepotrebných zariadení do režimu spánku, postupné prenastavovanie kľúčových zariadení na biologickom stupni na režim stand-by.

Na základe rozhodnutia vedenia postupne nabehnúť výrobu v závode odo dňa 20.4.2020, bola ČOV prevedená naspäť do štandardnej prevádzky k danému termínu. Avšak v dôsledku pokračovania mimoriadnych opatrení a pomalého rozbehu výroby, bola prevádzka znova prevedená na stand-by mode od 8.5.2020. Prítoky priemyselnej a splaškovej odpadovej vody dosiahli podobné čísla, aké boli pred začiatkom mimoriadnej odstávky až okolo 1.6.2020.

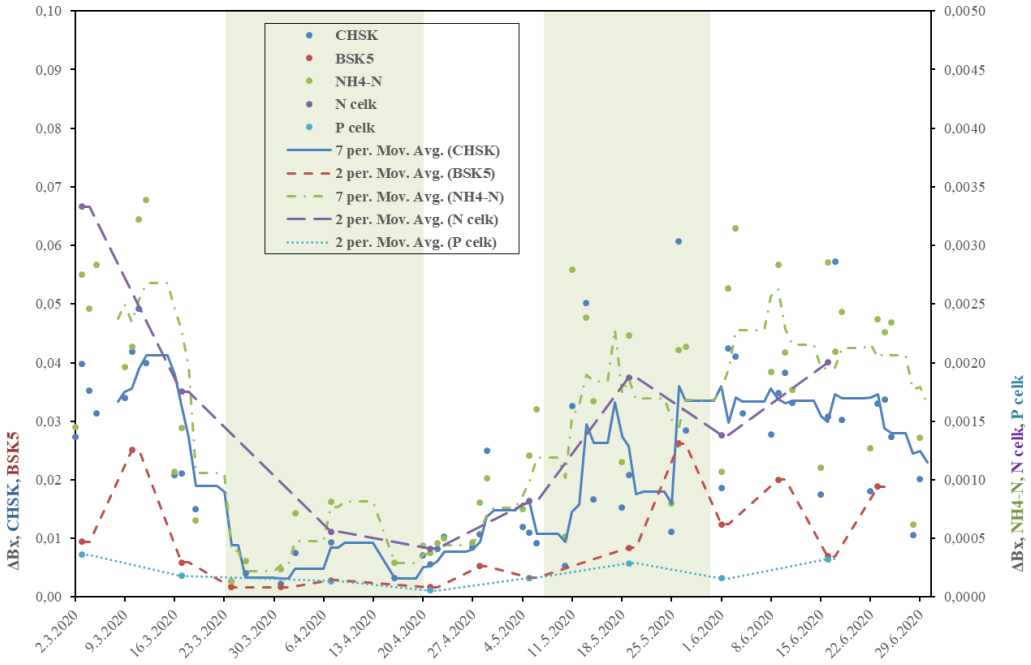


Obr. 4 Kalové parametre BS – Kalový index v aktivácii (KI), zásoba aktivovaného kalu (ZK), hydraulická zdržná doba (HRT), sušina vratného kalu (X_{VK}), sušina aktivovaného kalu (Xc). Zelené pozadie znázorňuje prevádzku ČOV v stand-by mode.

Vývoj kalových parametrov biologického stupňa je možné vidieť na obr. 4. V období 2.3.2020 – 30.6.2020 bola zásoba kalu (ZS) v aktivačnom systéme v rozsahu 10 – 36 Ton TS. Medián zásoby kalu v tomto období bol 28 Ton TS. Významné poklesy v zásobe kalu boli pozorované počas prevádzky v stand-by mode a vždy v prvých dvoch týždňoch po zavedení stand-by mode. Je dôležité poznamenať, že počas prvého obdobia prevádzky v stand-by mode bolo odkalovanie prebytočného kalu (PK) zo systému pozastavené, ale v druhom období bolo odkalovenie opäť zavedené v závislosti od denného množstva privádzanej odpadovej vody. Prvý veľký pokles v zásobe kalu (bez odkalovania PK) môžeme vysvetliť tým, že výkonnosť aktivovaného kalu (obr. 5) voči parametrom CHSK, BSK_5, N_{celk} a P_{celk} „trpela“ prudkým výpadkom v zásobovaní čerstvého substrátu a biologický systém bol donútený sa živiť produktmi endogénnej respirácie. Avšak je stále zaujímavé pozorovať skutočnosť, že od druhého týždňa od zavedenia prevádzky v stand-by mode biologický systém si nabral zásobu aktivovaného kalu naspäť. Ďalší dôvod na výrazný pokles v zásobe kalu počas stand-by mode je spojený s prevádzkou minimálneho prietoku vratného kalu v intervaloch „ON“. Nakoľko ČOV bola prevádzkovaná bez vynechania regeneračného stupňa, bol pravdepodobne tento proces hlavným dôvodom dočasnej „straty“ sušiny v biologickom systéme. Regenerácia na BS je podporovaný heterotrofný proces, kde rozklad „slabších“ mikroorganizmov prítomných vo vratnom kale vytvára substrát na podporu rastu „zdravého“ kalu za oxických podmienok. Z tohto dôvodu, bola regenerácia vratného kalu kľúčovým procesom na podporovanie vhodného zloženia aktivovaného kalu a sedimentačných vlastností v kale, nakoľko regenerácia potláča nadmerný vznik vláknitých mikroorganizmov. Z pozorovaných dejov je zrejmé, že regenerácia bol posledný biologický stupeň, ktorý sa vedel prispôsobiť na zmeny v spôsobe prevádzkovania.

Medián kalového indexu (KI = sedimentácia/sušina) v nitrifikačných nádržiach bol v sledovanom období KI = 82, ale pohyboval sa až po hodnotu 92. Vyššie zaznamenané hodnoty KI boli spôsobené prudkou zmenou v hydraulickej zdržnej dobe (HRT) tým, že sa pripájala do procesu 4. aktivačná linka. Táto linka bola v dňoch 19.3.-6.4.2020 bez prítoku odpadovej vody a vratného kalu, čo spôsobovalo výrazné zhoršenie sedimentačných vlastností. Práve tento pozorovaný dej s aktivačnou linkou č.4 vykazuje význam prevádzkovania prietoku vratného kalu na celkové udržiavanie „zdravej“ kondície aktivovaného kalu v biologickom systéme. Hodnota KI sa po jednom týždni opäť stabilizovala a mala pomalý klesajúci trend až po dosiahnutie hodnoty KI = 75, čo pri

prevádzkovej sušine kalu (X_c) v rozsahu 4 – 6 g/l svedčí o vhodných sedimentačných vlastnostiach aktivovaného kalu.



Obr. 5 Výkonnosť aktivovaného kalu ΔB_x vo vzťahu k parametrom CHSK, NH4-N, celkový dusík (Ncelk) a celkový fosfor (Pcelk)

Na obr. 5 je znázornený vývoj výkonnosti aktivovaného kalu v sledovanom období. Je možné na ňom vidieť schopnosť aktivovaného kalu rýchlo sa „zotaviť" po ukončení prevádzky v stand-by mode. Výsledky ukazujú priamoúmerný vzťah medzi výkonnosťou kalu a zaťažením biologického kalu (obr. 3) po celej analyzovanej dobe. Táto posledná analýza nám udáva informáciu o odolnosti aktivovaného kalu voči prerušenému spôsobu prevádzkovania, ale aj o vhodnosti aplikácie stand-by mode v prípade dlhodobo nízkej zaťaženosti prevádzky BS.

5. Záver

Prevádzka biologického stupňa s názvom stand-by mode bola navrhnutá vo Volkswagen Slovakia, a.s ako inovatívna a kľúčová stratégia na trvalé zabezpečenie požadovanej kvality vo vyčistenej odpadovej vode na odtoku z podnikovej čistiarne odpadových vôd, počas dlhodobo nízkej zaťaženosti biologického stupňa v súvislosti s príchodom nového ochorenia COVID-19 a následnou mimoriadnou odstávkou výroby v závode. Prevádzka biologického stupňa v stand-by mode umožnila udržiavať dlhodobé čistiace schopnosti aktivovaného kalu aj v prípade náhleho nábehu výroby. Tento spôsob prevádzkovania značne prispieval k zníženiu spotreby elektrickej energie a chemikálií a redukoval produkciu prebytočného kalu v maximálnej miere. K dlhodobému prevádzkovaniu biologického stupňa v stand-by mode je nutné zabezpečiť vhodné oxické podmienky v nitrifikačnej oblasti, kvalitné miešanie a recirkulácia kalov, hlavne pomocou vratného kalu. Regeneračný stupeň výrazne pomohol udržiavať dlhodobé sedimentačné vlastnosti aktivovaného kalu a potlačil nežiaduci vznik vláknitého kalu. Výsledky vykazujú vhodnosť aplikácie prevádzky v stand-by mode pre mimoriadne odstávky spôsobené externým faktorom, počas celozávodných dovoleniek ale aj pre prevádzky s dlhodobo nízkym zaťažením.

6. Literatúra

- Drtil, M., and Hutňan, M. Technologický projekt – časť procesy a technológie čistenia odpadových vôd. Oddelenie environmentálneho inžinierstva, STU v Bratislave (2007). ISBN 978-80-89088-57-7.
- Jenkins, D.. Richard, M.G and Daigger, G.T. (1986), Manual on the causes and control of activated sludge bulking and foaming. Water Research Commission, South Africa and U.S. EPA.
- Sobieszuk, P. and Szewczyk K. (2005), Estimation of C/N ratio for microbial denitrification, Environmental Technology 27, 103-108.

- Lee, Y. and Oleszkiewicz, J.A. (2003), Effects of predation and ORP conditions on the performance of nitrifiers in activated sludge systems, Water Research 37, 4202-4210.
- Dierdonck, J., Broeck, R., Vervoort, E., Smets, I. (2012), Does a change in reator loading rate affect activated sludge bioflocculation?, Process biochemistry 47, 2227-2233.
- Van Loosdrecht, M. and Henze, M. (1999), Maintenance, endogenous respiration, lysis, decay and predation. Water Science and Technology 39, 107-117.

MIKROBUBLINNÁ FLOTACE - NOVÁ ALTERNATIVA PRO ČIŠTĚNÍ PRŮMYSLOVÝCH ODPADNÍCH VOD

Radek Vojtěchovský, Daniel Vilím, Tomáš Munzar

ENVI-PUR, s.r.o., Na Vlčovce 13/4, 160 00 Praha - Dejvice

Úvod

Se zpřísňujícími se požadavky na kvalitu vypouštěné odpadní vody – ať již přichází ze strany úřadů nebo provozovatelů vodohospodářské infrastruktury – se řada průmyslových podniků potýká s nedostatečnou účinností svých procesů čištění odpadních vod, případně i úplnou absencí čištění. Motivací pro intenzifikaci čistících procesů může být také snaha o recyklaci vod v rámci závodu kvůli zhoršující se situace s odběrem vod, rostoucím poplatků či jen společenské odpovědnosti daného podniku.

Často užívanou technologií v čištění průmyslových odpadních vod je flotace rozpuštěným vzduchem (DAF), která nachází uplatnění například v mnoha odvětvích potravinářského průmyslu a dále separaci zaolejovaných vod z petrochemického či metalurgického průmyslu.

Novou alternativu k DAF přináší mikrobublinná flotace. Bublinky plynu jsou vytvářeny přímou dodávkou tlakového vzduchu do keramických elementů, místo tlakového sycení recirkulované vody v technologii DAF.

Technologie společnosti akvola Technologies

Společnost akvola Technologies vznikla v roce 2013 jako spin-off z Technische Universität Berlin. Aktuálně sídlí v Berlíně a zaměstnává 24 lidí. Společnost poskytuje řešení a dodává vybavení pro zpracování obtížně čistitelný průmyslových odpadních vod. Nabízí řešení založená na generátoru mikrobublin MicroGas™ a technologii akvoFloat™ - jednotce kombinující flotaci se separací na keramických membránách. Obě technologie jsou úspěšně aplikovány při odstraňování tuků, olejů (volných, dispergovaných i emulgovaných) a nerozpuštěných látek z vod vznikajících v rafineriích a petrochemickém průmyslu, automotive a metalurgickém průmyslu a potravinářství. Za poměrně krátkou dobu své existence nasbírala společnost řadu ocenění, například GreenTec Award 2014 nebo Water Innovation Europe 2016.

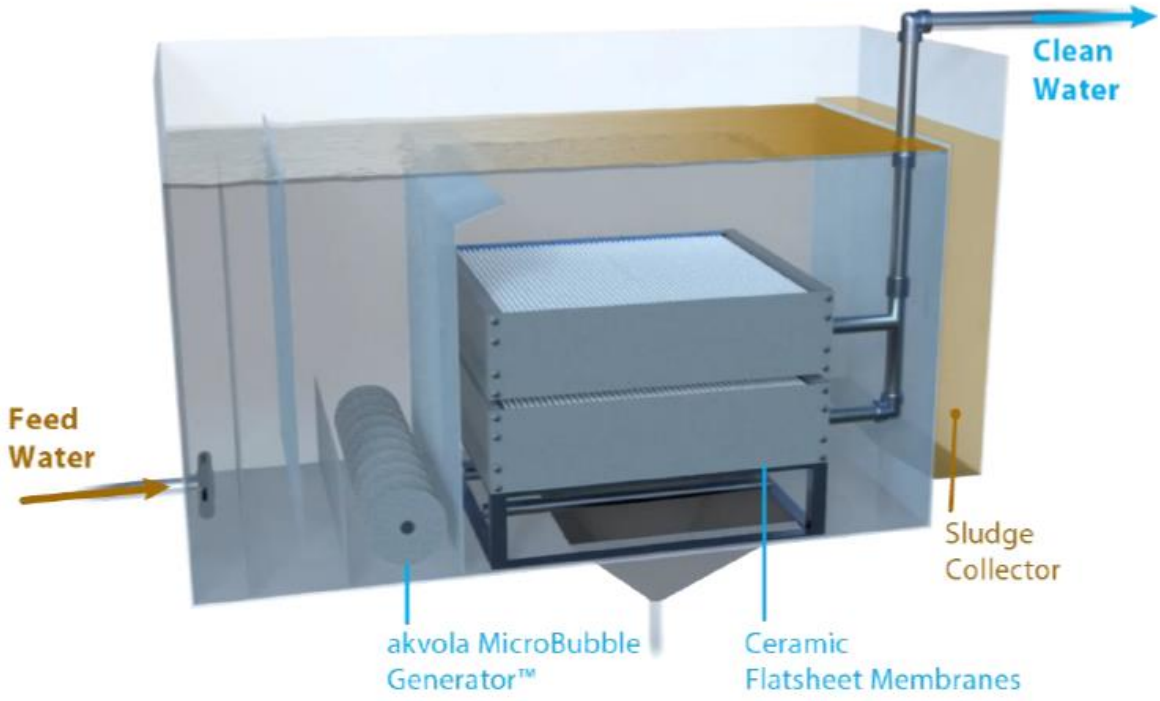
MicroGas™

Patentovaný bublinový generátor MicroGas™ je nákladově velmi efektivní a robustní zařízení pro flotaci k čištění odpadních vod s obsahem nerozpuštěných látek, tuků a olejů s minimálním negativním vlivem pH, teploty nebo solnosti vody. Zařízení primárně vyvinuté jako provozně méně náročná a jednoduší alternativa k DAF bylo s úspěchem aplikováno v čištění různých odpadních vod, výrobě pitné vody, chemickém průmyslu a zemědělství. Inovativní technologie je založena na keramických diskových difuzérech namontovaných na rotující hřídeli. Stlačený vzduch/jiný plyn je vháněn pod tlakem 1-2 bary do hřídele a prochází keramickými disky do vody, kde tvoří mrak jemných bublin v rozmezí 50 – 70 mikronů (tzv. bílá voda). Proces má mimořádně nízkou spotřebu energie. Nejsou nutné vysoké tlaky pro nasycení plynu do kapaliny, protože bubliny vznikají přímo, tím také není energetická náročnost procesu ovlivňována solností nebo teplotou média. MicroGas™ dále nevyžaduje saturátor, recirkulační čerpadlo ani speciální sytící trysky.

Obrázek č. 1: Zařízení MicroGas™ 30XL – aktuálně největší z typové

AkvoFloat™

AkvoFloat™ je technologie fyzikálně-chemické separace kombinující flotaci vybavenou MicroGas™ generátorem bublin s membránovou filtrací na keramické membráně. V separační zóně flotační jednotky je instalován ponorný membránový modul s deskovými membránami vyrobenými z karbidu křemíku. Filtrace přes póry průměrné velikosti 0,1 µm nadále intenzifikuje čistící proces flotační jednotky. Vlastní design a provozní schéma resultují v energeticky nejefektivnější řešení pro separaci nerozpuštěných látek a olejů z těžko čistitelných odpadních vod.



Obrázek č. 2: Průtokové schéma jednotky akvoFloatTM

Pilotní projekt pekárna Rina Myslinka

Úvod

Společnost Rina Europe s.r.o. patří mezi významné evropské producenty zamraženého pečiva a je dceřinou společností maďarské pekárny Pek-Snack Kft. V dubnu 2009 byl v Myslince u Nýřan (okres Plzeň-sever) spuštěn zkušební provoz nového výrobního závodu. Výrobní linka Riny Europe je postavena speciálně pro výrobu viennoisserie – tedy výrobků z laminovaného těsta. Na výrobní lince se v jednotlivých dnech střídají různé druhy pečiva – počínaje skořicovými šneky a konče croissanty se šunkou a sýrem. Odpadní vody jsou předčišťovány na existující ČOV v areálu závodu, následně vypouštěny do obecní kanalizace a dočištěni na obecní ČOV. Stávající technologii tvoří koagulace a sedimentace a dále biologická ČOV s dosazovacími nádržemi. Aktuálním potřebám výroby již ČOV nedostačuje a proto vlastník připravuje projekt na intenzifikaci ČOV technologií flotace před biologickou linkou. V průběhu srpna a září 2019 byla na lokalitě ověřována účinnost flotace vybavené technologií MicroGas™. Cílem pilotního testu bylo určit a ověřit správný chemismus srážení a ověřením různých hydraulických zatížení potvrdit návrhové parametry finálního zařízení. Účinnost separace byla sledována stanovováním parametrů $CHSK_{Cr}$, EL a NL. Správnost chemismu pak byla sledována stanovováním zbytkového hliníku/železa.

Pilotní jednotka

Surová voda byla na jednotku dopravována prostřednictvím kalového čerpadla z vyrovnávací nádrže stávající čistírny. Průtok vody přicházející na model byl měřen rotametrem umístěným na nátoku do flokulačních komor. Předalkalizace surové vody byla řešena dávkováním roztoku hydroxidu sodného, které bylo zaústěno do protiproudu natékající vody do flokulačních komor. Do tohoto protiproudu bylo zaústěno také dávkování koagulačního činidla (Brenntafloc Al 2018 nebo $FeCl_3$ 40%). Dále byl dávkován také anionický polymer Praestol A3040L, který byl zaústěný ze shora do druhé flokulační komory.

Obrázek č. 3: Pilotní jednotka umístěna v areálu Rina Myslinka

Na model řitékala surová voda přes flokulační komoru o objemu 0,864 m^3 (2 x 0,432 m^3) – teoretická doba zdržení (DT) při PP zkouškách byla 17 – 43 min dle průtoku flotační jednotkou 1,2 – 3,0 m^3/h. V této komoře byla osazena dvě čtyřramenná pádlová míchadla, přičemž otáčky jednotlivých míchadel bylo možno řídit pomocí frekvenčních měničů. V první části flokulační komory docházelo k rychlému míchání vznikající suspenze a ve druhé části k míchání pomalému ($G = 150 – 30\ s^{-1}$).

Z flokulace již natékala voda gravitačně do flotační nádrže. Vlastní flotační nádrž je rozdělena na kontaktní a separační zónu (plocha = 0,37 m^2). Srdcem této pilotní flotační jednotky je generátor mikrobublin MicroGas™ 120 umístěný v kontaktní zóně. Vzniklý agregát vločka-bublina je vynášen k hladině separační zóny, kde dochází

k tvorbě flotační pěny, jež je mechanicky odstraňována pomocí shrabováku. Tato pěna (kal) byla shrnována do IBC kontejneru o objemu 1 m^3. Optimální tlak, při kterém flotátor pracoval, byl 1,5 - 1,8 bar. Flokulační i flotační nádrže byly vybaveny potrubím pro odkalení. Vyčištěná voda gravitačně natékala do zásobní nádrže, odkud byla čerpána zpět na ČOV.

Metodika a průběh poloprovozních testů

Poloprovozní testy probíhaly od 12. 8. 2019 do 17. 9. 2019. Jako modelová voda pro testy byla odebírána surová voda z ČOV, která byla přiváděna do poloprovozního modelu, tj. flokulační komory a flotační jednotky. Flotační jednotka byla testována při zatíženích 3,24, 4,05 a 8,1 m/h, což odpovídalo průtokům 1,2, 1,5 a 3,0 m^3/h.
V průběhu modelových zkoušek byly testovány dva různé koagulanty, a to Brenntafloc Al 2018 a chlorid železitý 40%. Pro vyhodnocení účinnosti procesu separace byly odebírány bodové vzorky surové vody – SV a bodové vzorky vyčištěné vody z flotace – F. U odebraných vzorků byla lokálně pomocí mobilní analytiky stanovována $CHSK_{Cr}$, zbytkový Al/Fe a hodnota pH. Dále byly odebírány vzorky do laboratoře.

Výsledky a diskuse

Jako první byl testován koagulant Brenntafloc Al 2018. Složení surové vody se během poloprovozního testování měnilo v závislosti na tom, jaký typ pečiva byl připravován. Charakter těchto vod byl trojího typu, a to s obsahem tuků, cukrů anebo směsí těchto dvou složek. Od tohoto se odvíjela $CHSK_{Cr}$ vstupní surové vody, která byla nejvyšší u vod obsahující cukry i tuky (až 13,5 g/L), a naopak nejnižší u vod obsahující pouze cukernou složku (2,9-4,5 g/L). Až do 31.8.2019 byla technologie zkoušena při zatížení 3,24 a 4,05 m/h a od 2.9.2019 bylo zatížení jednotky 8,1 m/h.
Dávka koagulantu Brenntafloc Al 2018 byla testována v rozmezí 330-570 mg/L, což odpovídalo dávce hliníku 41-70 mg/L. Dávka polymeru Praestol A3040L se pohybovala od 0,5 do 1,3 mg/L. V rámci jednoho z testů nebyl dávkován polymer žádný. Hodnota pH se během testování udržovala v rozmezí 6,2-6,8 a její vliv v tomto rozmezí na účinnost odstranění $CHSK_{Cr}$ nebyl téměř žádný.
Na začátku testování se účinnost odstranění $CHSK_{Cr}$ pohybovala v rozmezí 20-50 %. Takto nízká účinnost byla dána počátečním chemismem. Na začátku testování jsme prováděli provozní koagulační testy a hledali optimální dávku koagulantu a hodnotu pH, což je nejdůležitějším prvním krokem při fyzikálně-chemickém procesu. Například při prvních vzorcích, kdy byla koncentrace $CHSK_{Cr}$ v SV mezi 6-7,8 g/L byla zvolena nízká dávka koagulantu (41 mg/L Al) a účinnost tak byla 30-40 %. V případě extrémně nízké účinnosti (20-25 %) bylo chybou naopak předávkování surové vody polymerem (1,3 mg/L) při nízké $CHSK_{Cr}$ surové vody (3,5 g/L). Vznikaly tak vločky, které nebyly bublinkami vzduchu dostatečně nadnášeny a z části tak místo flotace docházelo k jejich sedimentaci. V další části měření se již účinnosti pohybovaly v rozmezí 52-80 % v závislosti na optimálním chemismu. Nižší účinnosti (50-60 %) bylo například dosahováno v době, kdy byla sice nastavena optimální dávka koagulantu, ale nebyl dávkován žádný polymer. Při optimálních podmínkách, tj. ideální dávce koagulantu, polymeru a hodnoty pH, dosahovaly účinnosti nad 65 %. Této účinnosti dosahuje flotační jednotka při správném chemismu i při zatížení 8,1 m/h.
Při nejčastější $CHSK_{Cr}$ surové vody, která se pohybovala v rozmezí 5-11 g/L, byla optimální dávkou koagulantu dávka 55-65 mg/L Al a dávka polymeru 0,55-0,8 mg/L. Při nižších koncentracích $CHSK_{Cr}$ v surové vodě jsou dávky koagulantu a polymeru podobné. Při $CHSK_{Cr}$ v surové vodě vyšší než 12 g/L, je dávka koagulantu vyšší, a to v rozmezí 65-70 mg/L. Dávka polymeru se při této hodnotě pohybuje zhruba od 0,7 do 0,9 mg/L.
Základní složkou koagulantu Brenntafloc Al 2018 je polyaluminiumhydroxidchlorid a ve vzorcích flotace tak byl sledován kromě $CHSK_{Cr}$ také zbytkový hliník. Hodnota koncentrace zbytkového hliníku se ve vzorcích flotace pohybovala v rozmezí od 0,7 do 2,8 mg/L v závislosti na dávce koagulantu.
Chlorid železitý byl testován jako druhý flokulant, protože je využíván ve stávající technologii ČOV. Stejně jako tomu bylo u prvního koagulantu, tak i zde bylo zkoušeno zatížení 4,05 a 8,1 m/h.
I zde je základem správný chemismus a hodnota koagulačního pH. Na rozdíl od předchozího koagulantu, bylo optimální koagulační pH u chloridu železitého okolo 5,2-5,8, avšak i při pH lehce nad 6 nedocházelo ke zhoršení separace. Dávka koagulantu byla zkoušena v rozmezí od 70 do 110 mg/L Fe, dávka polymeru pak od 1,6 do 2,7 mg/L. Účinnost odstranění $CHSK_{Cr}$ v prvních vzorcích byla mezi 52-55 % a to při dávce Fe 75-110 mg/L a dávce polymeru 2-2,3 mg/L. Koncentrace organických látek byla v surové vodě velmi vysoká, a to až 13,9 g/L $CHSK_{Cr}$.
Další den byla $CHSK_{Cr}$ ve vstupní vodě okolo 10-11 g/L a počáteční dávka koagulantu byla 80 mg/L Fe a polymeru 2 mg/L, účinnost byla také okolo 50 %. Později došlo ke snížení koncentrace $CHSK_{Cr}$ v surové vodě na 7,5-8,3 a také ke zvýšení dávky polymeru na 2,7 mg/L, který výrazně pomohl k větší účinnosti, která tak byla 67-72 %. Následující den byla jednotka zkoušena při zatížení 8,1 m/h. Při $CHSK_{Cr}$ vstupní vody 7,2 g/L, dávce koagulantu 70 mg/L Fe a dávce polymeru 1,6 mg/L, byla účinnost 63-66 %. Z těchto výsledků vyplývá optimální koncentrace koagulantu $FeCl_3$ mezi 70 a 110 mg/L Fe a optimální koncentrace polymeru až 2,7 mg/L. Hodnota koagulačního pH by měla být mezi 5,2 a 5,8.

Kromě $CHSK_{Cr}$ se zde sledovala i zbytková koncentrace Fe. Hodnoty tohoto ukazatele se pohybovaly v rozmezí 35-75 mg/L Fe, což jsou hodnoty mimořádně vysoké. Zdrojem bylo železo obsažené v surové vodě, kde bylo naměřeno až 60 mg/L. Surová voda tak výrazně přispívá ke zbytkové koncentraci Fe ve vyčištěné vodě.

Tabulka 1: Shrnutí analýz vzorků prováděných v laboratoři

Vzorek	**Datum**	**CHSK (g/L)**	**EL (mg/L)**	**NL (mg/L)**	**Účinnost odstranění CHSK (%)**	**Účinnost odstranění EL (%)**	**Účinnost odstranění NL (%)**
SV	28.8.	5,71	1070	2790	78	99	Téměř 100
F	28.8.	1,23	6,2	12,4			
SV	29.8.	4,75	860	1680	76	99	98
F	29.8.	1,16	9,9	36,7			
SV*	10.9.	7,51	979	2350	72	97	96
F*	10.9.	2,12	31,7	92			
SV	12.9.	7,42	1160	2310	61	99	96
F	12.9.	2,89	10,3	94			
SV*	17.9.	6,26	1220	2330	70	94	92
F*	17.9.	1,87	74,6	182			

Pozn.: * zatížení 8,1 m/h, EL = extrahovatelné látky, NL = nerozpuštěné látky

Spotřeba chemikálií

V rámci technologického uspořádání docházelo k dávkování NaOH na úpravu pH, koagulantu Brenntafloc Al 2018 nebo $FeCl_3$ 40% a polymeru Praestol A3040L. Spotřeba těchto chemikálií na m^3 vyrobené vody je shrnuta v Tabulce 2. Spotřeba hydroxidu sodného na úpravu pH se odvíjela jednak od hodnoty pH vstupní surové vody, které kolísalo od 3,9-5,8, a také dle použitého koagulantu, kdy při použití $FeCl_3$ byla spotřeba nižší vzhledem k nižšímu potřebnému koagulačnímu pH. Spotřeba tak vycházela na 400-1200 mL/m^3 vody. Při PP zkouškách byla také sledována produkce kalu (flotační pěny). Množství vznikajícího kalu je spjaté s kvalitou surové vody a dávkou koagulantu. Při PP zkouškách vznikalo 50 – 150 L kalu na 1 m^3 surové odpadní vody.

Tab. 2 Spotřeba chemikálií na m3 předčištěné vody

Chemikálie	Spotřeba
Hydroxid sodný (25%)	400-1200 mL/m^3
Brenntafloc Al	440-550 mL/m^3
FeCl3 40%	330-530 mL/m^3
Praestol A3040L (0,1% roztok)	550-800 mL/m^3

Závěry pilotního testu a doporučení pro projekt flotační linky

- Hlavní výhodou flotátoru MicroGas je stabilní dodávka „bílé vody“ při nižší spotřebě elektrické energie než u konvenčního DAF systému a úplná absence recyklu, který je až 30 % pro tento typ odpadních vod. Výhodou této flotace oproti konvenční flotaci rozpuštěným vzduchem (DAF) je nízký pracovní tlak, a to 1 – 2 bar oproti 5 – 8 bar u DAF. Dále nízká spotřeba energie, která je u MicroGas cca 0,05 kWh/m^3 vody, přičemž u DAF je to 0,2 - 0,5 kWh/m^3.
- Jednotka je při správném chemismu schopna odstraňovat $CHSK_{Cr}$ z 60 – 80 % jak při nízkém (3,24 a 4,05 m/h), tak i vysokém zatížení (8,1 m/h). EL a NL jsou při obou zatížení odstraňovány z 96 – 100 %.
- Při použití koagulantu Brenntafloc Al 2018 bylo dosahováno mírně lepší separační účinnosti flotace s nižšími dávkami polymeru. Minimum vloček sedimentovalo. Při použití chloridu železitého bylo nutné dávkovat vyšší množství polymeru a bylo dosahováno nepatrně nižší separační účinnosti flotace na sledované ukazatele.
- Charakter surové vody (hodnota pH, $CHSK_{Cr}$) je velice proměnlivý v závislosti na typu připravovaného pečiva (cukry, tuky, cukry + tuky). Z toho vyplývá i proměnlivá spotřeba u koagulantu a polymeru a více proměnlivá spotřeba hydroxidu sodného.
- Návrhové parametry flokulace a flotace: Teoretická doba zdržení ve flokulaci: 15 min při Q_{max}, 20 – 30 min při Q_{nom}. Hydraulické zatížení separační plochy flotace: 3 - 4 m/h při Q_{nom}, 8 m/h při Q_{max}.

- Definování maximálního výkonu flotace. Při maximálním výkonu 3 m^3/h (Q_{nom} = 1,5 m^3/h), může mít flotační jednotka stejnou velikost jako poloprovozní jednotka.
- Bude nutné osazení důkladného mechanického předčištění, aby nedošlo k mechanickému poškození flotátoru.

Závěr

Pilotní test předčištění odpadních vod z produkce zamraženého pečiva byl pozitivně hodnocen investorem i projektantem z jehož popudu byl test proveden. Test potvrdil vhodnost technologie pro daný typ odpadní vody a výsledky umožnily projektantovi navrhnout potřebné parametry zařízení přesněji, než při návrhu „od stolu“. Test byl hodnocen pozitivně i přes drobné mechanické závady, jejichž odstraňování bylo časově náročnější vzhledem k „předběžné opatrnosti“ dodavatele – jednalo se první nasazení nově adaptované pilotní jednotky.

První pilotní projekt s flotační jednotkou vybavenou technologií MicroGas™ přinesl pozitivní výsledky a potvrdil schopnosti technologie a její potenciál pro využití v potravinářském průmyslu. Vzhledem k nabitým zkušenostem lze očekávat hladký průběh dalších pilotních projektů i provoz případně realizovaných plnoprovozních zařízení.

Opět se potvrdilo, že zodpovědné provedení pilotního testu není záležitostí pár dní a vyžaduje aktivní přístup a zkušenosti. Pilotní test pak může výrazně posunout předpokládané návrhové parametry – obecně oběma směry – ale v tomto případě prokázal dobrou separační schopnost navržené technologie a umožnil pak progresivnější návrh parametrů reálného zařízení.

POKROČILÁ TECHNOLOGIE PŘÍRODNÍCH ČISTÍREN Z ČESKÉ REPUBLICE - VÝSLEDKY A ZKUŠENOSTI

Michal Kriška Dunajský[1], Ondřej Zedník[1], Ondřej Chaloupka[1], Miroslava Pumprlová Němcová[1], Pavel Škarpa[2]

[1]Vysoké učení technické v Brně, Veveří 95, 602 00
[2]ConWe, s.r.o., Ptašínského 480/17, 602 00 Brno

Úvod

Článek se zabývá technologií přírodních čistíren, které pronikly na trh v České republice na začátku 90 let dvacátého století. Původně nazývané kořenové čistírny odpadních vod byly velice diskriminovanou a zavrhovanou technologií, uplatňující se pouze jako krajní alternativa vůči klasickým řešením čištění odpadní vody. Za nepříznivou situací stály početné příklady z praxe (v rámci České republiky i Slovenska), kdy čistírna z pohledu správců vodního toku nevykazovala dostatečné čistící účinnosti – byť většinou dodržovala povolené limity, ovšem zejména v parametru amoniakální dusík silně pokulhávala za mechanicko-biologickými technologiemi.

Dnes se ale stále více objevují příklady přírodních čistíren odpadních vod, které vykazují se zapojením zkušeností a výsledků VUT (užitné vzory, funkční vzory, poloprovozy) výrazně kvalitnějších výsledků, než nařizují platná legislativní opatření. Zejména díky osvětě v České republice, kde byla situace velice tristní, se podařilo najít místo pro tuto technologii, mj. i prostřednictvím spin-off VUT (projekční kanceláři propojenou s univerzitou), transformující pozitivní vědecké poznatky do praxe. Dnes jsou všechny negativní pohledy snadno vyvratitelné a na základě stále početnějších příkladů z praxe se jedná o technologii, vhodnou převážně pro menší producenty, bez ohledu na druh kanalizační sítě, nadmořskou výšku nebo kvalitu přitékající odpadní vody.

Odborná veřejnost se od proniknutí technologie do praxe v 90. letech zformovala do dvou názorových skupin, které se v pohledu na kořenové čistírny zásadně rozchází. První zmínky o účinnostech kořenových čistíren uváděl již v roce 1996 prof. Vymazal (Vymazal, 1996), z pozorování 28 kořenových čistíren v České republice vyplývala účinnost odstranění N-NH_4^+ = 31,3 %. V platném nařízení vlády sice potlačena požadovaná účinnost v odstranění N-NH_4^+ pro velikosti zdrojů do 500 EO, nicméně navazující kategorie již požaduje účinnost 75 % vycházející z účinnosti nejlepší dostupné techniky (tzv. BAT). K argumentům v neprospěch kořenových čistíren, které byly zaznamenány při konzultační činnosti, komunikaci s úředníky, správci vodních toků a ze strany odborů životního prostředí, patří především tyto:

- nedostatečná všeobecná čistící účinnost kořenové čistírny,
- kořenová čistírna téměř neodstraňuje amoniakální dusík,
- filtry se ucpávají,
- nevhodné klimatické podmínky pro kořenovou čistírnu,
- nejde o nejlepší dostupnou technologii (BAT).

V opozici výše zmíněných odpůrců stojí naopak průkopníci, zastánci a většinou ekologicky zaměření projektanti, popisující jako bezúdržbovou technologii. Čistící účinnost podkládají těmito závěry:

- rostliny dodávají potřebný kyslík do odpadní vody svým kořenovým systémem,
- rostliny odebírají přítomné živiny z odpadní vody,
- a další argumenty o estetickém působení čistírny jako celku, ekologickém charakteru čistírny, vytvoření ekosystému, životního prostředí pro obojživelníky, vodní ptactvo apod.

Jak se ukázalo přibližně v letech 2005, v zahraničí se preferovalo uspořádání filtru s vertikálním prouděním (Brix a Arias, 2005; Molle a kol., 2006; Luederity a kol., 2001). V České republice se začaly první vertikální filtry zapojené v rámci poloprovozních řešení uplatňovat až od roku 2012 (některé i dříve, ale nedošlo k jejich převedení do praxe). Za největší úspěch výsledků roku 2014, že na odtoku z přírodní čistírny lze dosáhnout často vyšší kvality vody, než je často kvalita vody v samotném recipientu (malém potoce), do něhož je vyčištěná voda odváděna (Kriška a kol., 2018). Ve srovnání s původními systémy s nízkými účinnostmi dosahovalo několik poloprovozů i provozů účinností: $CHSK_{Cr}$ = 90–95 %, BSK_5 = 85–90 %, NL = 94–98 %, N-NH_4^+ = 90–99 %, N_{celk} = 85 %, P_{celk} = 80 %. Hodnoty korespondují s výsledky na vícestupňové testovací kořenové čistírně (Vymazal a Kröpfelová, 2015).

Nové technologie pro kořenové ČOV

V souvislosti s kořenovými čistírnami odpadních vod bylo realizováno několik výzkumných projektů, většina z nich se zaměřovala na stěžejní problémy – amoniakální dusík a kolmatace. V rámci těchto výzkumných úkolů vzniklo postupně několik užitných vzorů, z nichž je část přenesená prostřednictvím realizace licenčních smluv do praxe. Při uplatnění užitných vzorů do technologie kořenové čistírny jedná o konkurenceschopné řešení, vykazující při dodržení provozních podmínek ČOV s největší pravděpodobností srovnatelné nebo i kvalitnější výsledky než „konkurenční" čistírenské technologie (Bodík a kol., 2017). Mezi nejvýznamnější výsledky, související s kořenovými čistírnami, typu užitný vzor patří:

- Odlehčovací komora (u.v. č. 24924)
- Pulzní vypouštěč (u.v. č. 25544)
- Anaerobní separátor (u.v. č. 27142)
- Pulzní vypouštěč druhé generace (u.v. č. 28083)
- Ostrovní aerace filtru (u.v. č. 29181)
- Denitrifikační reaktor vertikální (u.v. č. 30185)
- Distribuční systém pro vertikální filtry (u.v. č. 30714)
- Plovoucí ostrovy pro čištění vody (u.v. č. 31169)
- Denitrifikační bioreaktor horizontální (u.v. č. 32426)

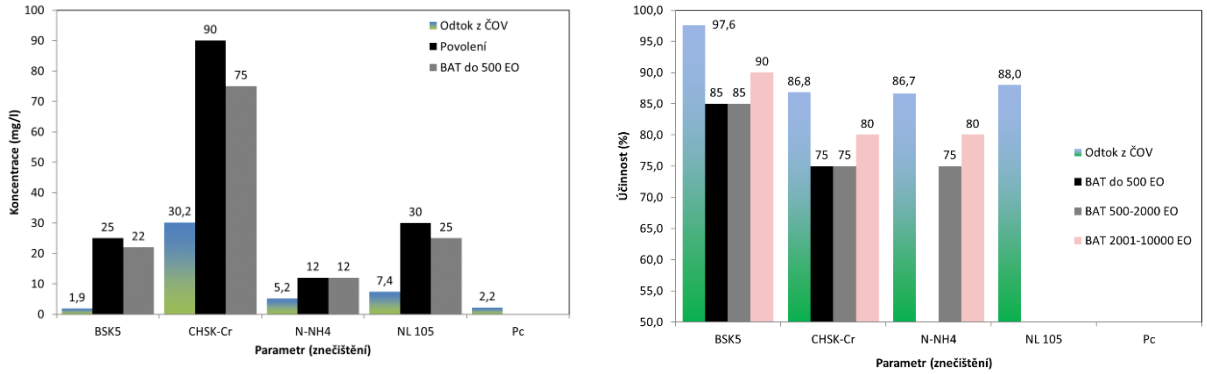
Ve své podstatě zahrnutí většiny výsledků do jednoho systému čistírny odpadních vod vytváří z kořenové čistírny odpadních vod čistírnu přírodní – což je téměř nový „obchodní" název, který využívá zkušeností a nedostatků kořenových čistíren a současně přináší výrazně účinnější čistírnu odpadních vod za dlouhodobě udržitelných výsledků.

Výsledky z přírodních ČOV

Pokud technologicky zastaralá kořenová ČOV je doplněna více technickými novinkami, může dosahovat výrazně kvalitnější vody na odtoku (Kriška a kol., 2018). Na ukázku jsou vybrány čtyři přírodní čistírny, velikostně od 80 do 850 EO, připojené na splaškové nebo jednotné kanalizaci. Uvedené zkratky: Č-česle, LP – lapák písku, ŠUN – štěrbinová usazovací nádrž, SEP – septik, HF – horizontální filtr, VF – vertikální filtr, SN – stabilizační nádrž.

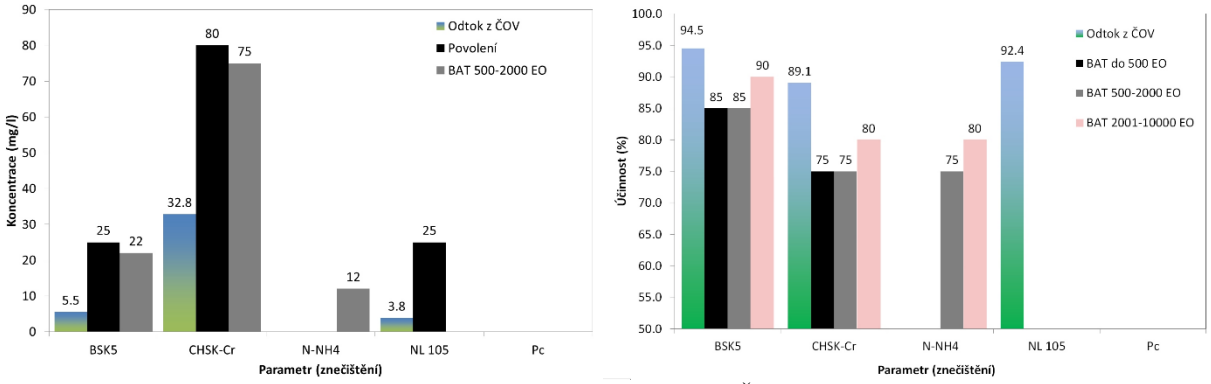
Obr.1. Pohledy na čtyři referenční přírodní ČOV: Dražovice, Nová Ves, Skašov a Cekov

Příkladem toho může být kořenová čistírna, realizována v roce 1999, připojená na jednotné kanalizaci. Velikost ČOV odpovídá 850 EO, nicméně průtoky odpadní vody často přesahují hodnotu 600 m^3/den (což je při specif. spotřebě 125 $l \cdot os^{-1} \cdot den^{-1}$ více jak 4800 EO). V roce 2018 a 2020 proběhla ve dvou fázích dostavba vertikálního filtru s vegetací. Vysoké účinnosti ze začátku zkušebního provozu po rekonstrukci jsou v rámci celoročního sledovaného období sníženy – zejména vlivem nástupu covid 19, kdy obsluha čistírny eliminovala přítomnost na minimální možnou. Přes dvouměsíční nepřítomnost obsluhy (vyjma shrnování česlí) dosáhla čistírna uspokojivých výsledků (obr. 2). Co se týče technologie, jedná se o soustavu Č – LP – ŠUN - 2x HF -VF - SN, elektřina je využita pouze pro získání dostatečného převýšení (voda čerpána o 2,5 m výše před VF).



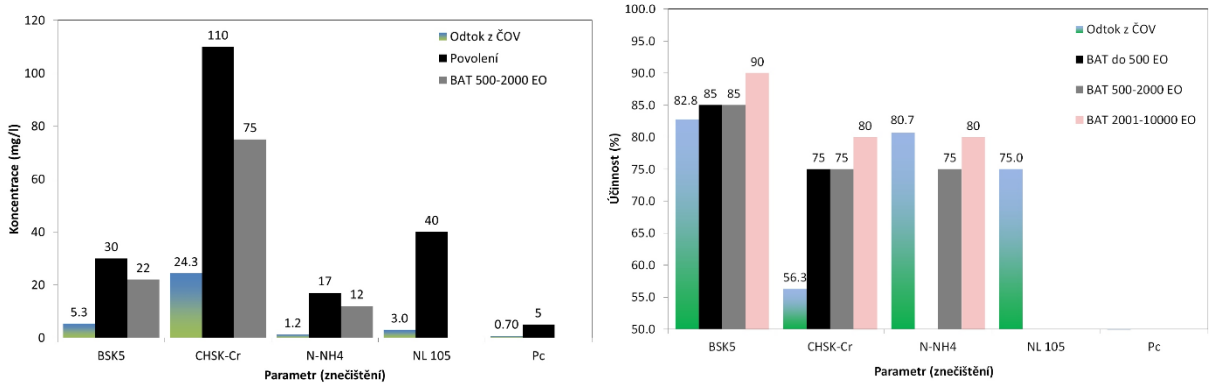
Obr.2. Výsledky ze zkušebního provozu přírodní ČOV Dražovice (850 EO)

Obdobných koncentrací na odtoku dosahuje i přírodní čistírna v obci Nová Ves – novostavby čistírny byla realizovaná jako jedna z prvních po otestování poloprovozu v obci Kotenčice (rok 2014), připojená pro 80 EO na splaškové kanalizaci. Po stránce technologické se jedná o soustavu Č – ŠUN - HF - VF - HF, elektřina není v technologii vyžadována (není připojena). Přítok odpadní vody vykazuje vysokou sezónní nerovnoměrnost, současně nadmořská výška 580 m.n.m. by měla vézt ke zhoršené čistící účinnosti. Výsledky jsou uvedené v obr.3.



Obr.3. Výsledky ze zkušebního provozu přírodní ČOV Nová Ves (80 EO)

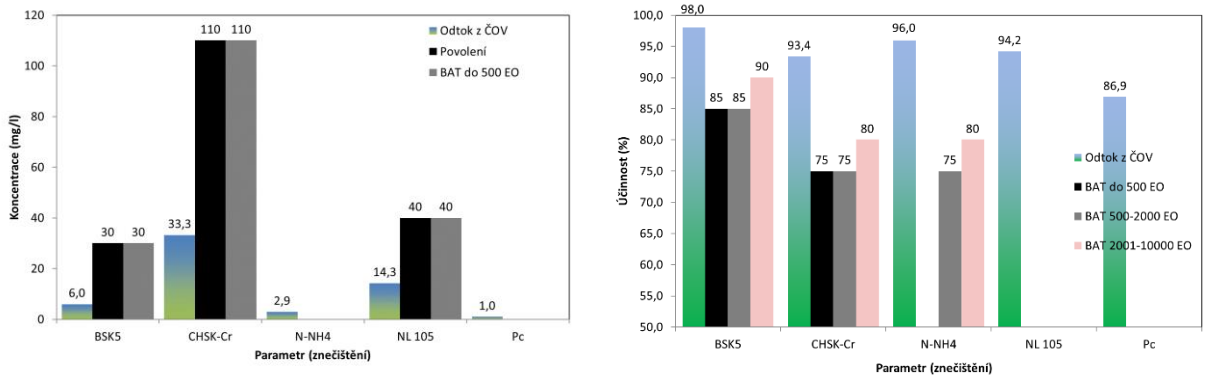
Třetí reprezentativní ČOV je čistírna v obci Skašov, projektovaná pro 230 EO, připojená na jednotné kanalizaci, jejíž součástí jsou ponechané stávající septiky u rodinných domů. Z tohoto důvodu je na přítoku již redukované znečištění, resp. tato skutečnost vede k nižší reálné účinnosti samotné čistírny. Co se týče technologie, jedná se o soustavu Č – LP – SEP - HF -VF - SN, elektřina je využita obdobně jako v Dražovicích na přečerpání vody z HF na VF z důvodu nedostatečného převýšení na pozemku. Výsledky na odtoku jsou opět srovnatelné s předchozími dvěma čistírnami (obr.4).



Obr.4. Výsledky ze zkušebního provozu přírodní ČOV Skašov (230 EO)

Poslední přírodní čistírna se v současné době nachází ve zkušebním provozu. Jedná se o obec Cekov s 200 připojenými obyvateli, k čistírně se v roce 2020 postupně připojuje většina obce prostřednictvím nové splaškové

kanalizace. Jedná o soustavu Č – SEP - HF - VF - SN, elektřina není v technologii vyžadována (není připojena). Výsledky na odtoku jsou opět srovnatelné s předchozími dvěma čistírnami (obr. 5).



Obr.5. Výsledky ze zkušebního provozu přírodní ČOV Cekov (200 EO)

Diskuse

Výsledky a diskusi je možné zaměřit na pohled odpůrců, kteří nejspíše budou i nadále skepticky krčit rameny a proklamovat své konzervativní názory. Můžeme ovšem tyto výsledky srovnat s nejlepší dostupnou technologií (N.V. 401/2015 Sb., příloha č.7.) a opakujícím se tvrzením „kořenová čistírna není nejlepší dostupnou technologií“. Pravda je taková, že správně navržená a provozovaná přírodní (nebo kořenová) čistírna sice není v příkladném výčtu těchto technologií (výčet v příloze příloha č.7 NV 401/2015 Sb.), nicméně dosahuje podle nám dostupných výsledků ve všech parametrech lepších výsledků i účinností (tab. 1).

Tab.1. Průměrné hodnoty koncentrace znečištění a účinnosti ze čtyř sledovaných přírodních ČOV

Průměrné hodnoty	**BSK_5**	**$CHSK_{Cr}$**	**$N\text{-}NH_4^+$**	**NL_{105}**	**P_c**
Přítok na ČOV ($mg \cdot l^{-1}$)	127,4	271,7	39,3	92,1	4,1
Odtok z ČOV ($mg \cdot l^{-1}$)	4,7	30,1	3,1	7,1	1,3
Účinnost přírodní ČOV (%)	**93,2**	**81,4**	**87,8**	**87,4**	**49,7**
Požadavek BAT pro 500-2000 EO (%)	85	75	75	-	-

Stále je potřeba si uvědomovat, že pokud by byly všechny námi sledované čistírny připojeny na nové splaškové kanalizace (z uvedených čtyř ČOV jsou to pouze dvě), došlo by ještě k vyšším účinnostem za zachování přibližně stejných výsledků. Zarážející je konstatování, že se velice často vyskytuje ve vyjádření správců vodních toků (coby dotčených orgánů) věta „kořenová čistírna není nejlepší dostupná technologie, proto nedoporučujeme její realizaci a naopak preferujeme mechanicko-biologickou čistírnu“.

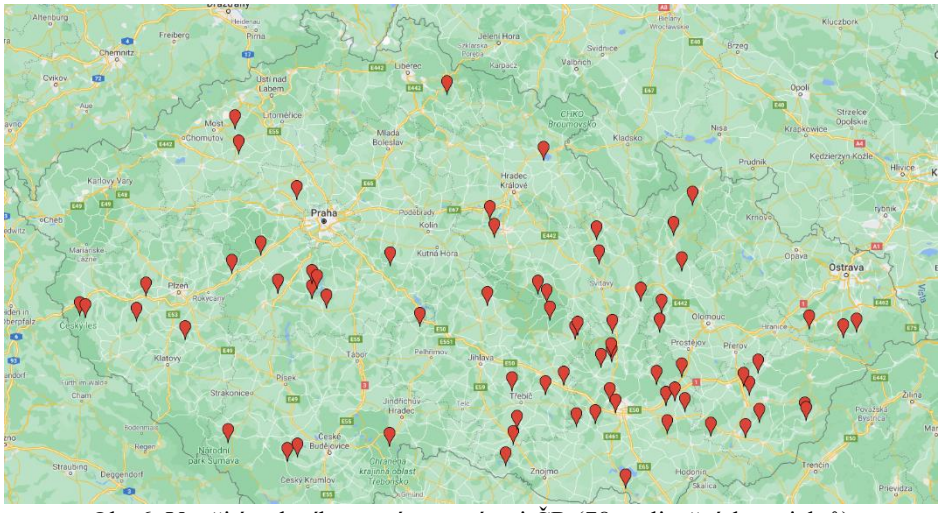
Současně s překlopením zkušeností a poznatků do revidované normy ČSN 756402 v roce 2017 se aspoň v teoretické rovině povedlo zajistit prevenci před opakováním projekčních nedostatků. Byť norma není závazná a podle autora z projekce dosud byl vyžadován návrh podle normy v NULA případů, posloužily tyto čistírny buď jako podklad pro revizi normy, případně byly důkazem, že účinnosti jednotlivých technologických částí na přírodních ČOV s normou korespondují.

Největším problémem v první dekádě 20. století byla dle správců vodních toků skutečnost, že kořenové čistírny si velice obtížně dovedly vypořádat se základními sledovanými parametry $CHSK_{Cr}$, BSK_5, NL, $N\text{-}NH_4^+$. Právě poslední jmenovaný parametr byl největším problémem a současně argumentem proti povolování přírodních čistíren. V současné době při stavu poznání jsou dnes navrhovány přírodní čistírny, které jsou schopny odstraňovat i v nejnižší velikostní kategorii kromě $N\text{-}NH_4^+$, i např. dusík dusičnanový ($N\text{-}NO_3^-$), resp. celkový dusík (N_{celk}) za srovnatelných investičních nákladů (Kriška a kol., 2016). Posledním ze sledovaných parametrů je potom celkový fosfor (P_{celk}), který přírodní čistírny odstraňují prostřednictvím přirozených čistících procesů s poměrně nízkou účinností – výsledky z několika sledovaných čistíren se pohybují v oblasti do 50 %. Historie se opakuje. Byť odstraňování celkového fosforu vyžaduje nařízení vlády pro vypouštění odpadních vod až u velikosti čistíren od 2001 obyvatel a současně je odtoková koncentrace velice benevolentní (3,0 $mg \cdot l^{-1}$ P_{celk} jako průměrná roční hodnota), teoreticky by po přírodní čistírně při procesu povolování ani během provozování neměl nikdo požadovat. Opak je pravdou, celkový fosfor se stává nejsilnějším argumentem proti přírodním čistírnám.

Dnes již lze konstatovat, že přírodní čistírny nejsou zcela zapovězeny, jak se tomu jevilo před prvními výzkumnými úkoly. Současně, na základě:

- objasnění důvodů, vedoucích k provozním problémům,
- modernizace technologie na základě výzkumných výsledků,
- vzniku četného duševního vlastnictví a realizace několika licenčních smluv o využití výsledků,
- prostřednictvím publikační činnosti v obdobných časopisech,
- konzultační činnosti a opakovaného řešení četných problémů v praxi,
- rozšiřování osvěty mezi potenciální investory (starostové menších obcí),
- osvěty mezi odbornou veřejností (přednášky pro veřejnou správu pod záštitou Ministerstva zemědělství),
- mezi studenty oboru Vodní hospodářství a vodní stavby, Městské inženýrství a příležitostně i další (studenti následně pracující v projekci i ve státní správě),
- zahrnutí přírodních způsobů do aktualizované ČSN 756402,
- aktivnímu působení v Asociaci pro vodu ČR,
- a další činnosti související s popularizací přírodní čistírenské technologie,

došlo během předchozích několika let k pozvolné změně pohledu na dříve téměř zavrženou čistírenskou technologii. Jedním z důkazů je např. uplatnění (projekce a realizace) užitného vzoru VUT č. 25544 na minimálně 78 lokalitách v rámci České republiky (Obr. 6).



Obr.6. Využití pulzního systému v rámci ČR (78 realizačních projektů)

Je téměř neoddiskutovatelné, že původní koncept je nahrazen novým řešením, uspořádáním a zapojením nových poznatků a zkušeností. Původní horizontálně protékané filtry, uplatněné jako hlavní stupeň čištění, jsou z pohledu nových výsledků překonané. Vertikální filtry, realizované za téměř stejných investičních nákladů a provozované téměř se stejnou náročností, vykazují mnohem kvalitnější odtokové parametry, proto je jejich zapojení coby hlavního stupně čištění více než jasné.

Pokud se nezanedbá projekt a současně obsluha, potom je přírodní čistírna schopna odbourat znečištění v takové míře, že emisní parametry budou s přehledem dosaženy i ve velikostní kategorii 2001 – 10 000 EO. Co ale hraje proti uplatněné technologie přírodních ČOV pro větší producenty? Při ideální konfiguraci vychází průměrná velikost oploceného areálu obecní ČOV přibližně 9–10 $m^2 \cdot EO^{-1}$, což se při vyšším počtu EO jeví jako problém.

Závěr

S drobnou nadsázkou lze konstatovat, že kořenové čistírny odpadních vod mají za sebou životní etapu, na jejímž konci dnes stojí postupně přibývající nové příklady přírodních čistíren odpadních vod. Nové výsledky, které přicházely od roku 2011 nejprve pod rouškou výzkumu, se soustředily na objasnění problémů a rozklíčování příčin, proč jsou v České republice s kořenovými čistírnami nekončící komplikace. Potvrzuje se, že třicetileté zahraniční zkušenosti zejména z Rakouské strany (s téměř 6 000 přírodními ČOV) lze s úpravami implementovat i v podmínkách České republiky. Povedlo se překonat stanovené cíle – přírodní čistírny jako vícestupňové sestavy se přes odpor četných státních institucí vykazují nejen odtokové koncentrace hluboce pod stanoveným limitem, ale hodnoty účinností překonávají dnes „nejlepší dostupnou techniky“ ve všech sledovaných parametrech podle nařízení vlády pro vypouštění odpadních vod. Budoucí vytyčené cíle jsou poměrně jasné – přírodní technologie

budou usilovat o zahrnutí mezi nejlepší dostupné techniky v nařízení vlády pro nejmenší velikostní kategorii. Důležitou metou bude překonání procentuálního zastoupení v rámci technologického spektra.
VUT v Brně usiluje o širší uplatnění výsledků prostřednictvím projekční kanceláře, propojené s VUT – tzv. spin-off VUT v Brně. Při širším uplatnění na trhu budou vznikat ve spolupráci s provozovateli jednotlivých čistíren nové výsledky, budou přicházet nové zkušenosti a poznatky, které vyloučí další provozní chyby tak, jak tomu bylo v minulosti.
Technologii čeká v České republice a doufejme i na Slovensku bezpochyby slibná budoucnost. Kombinací investičních nákladů srovnatelných s klasickými ČOV, nízké provozní náročnosti po dobu životnosti minimálně 30 let a déle (při správném provozu i po 30 letech nevykazuje ČOV provozní problémy, pokud je správně provozována), minimální ekologické zátěže (provoz bez elektřiny), pozitivní uhlíkové stopy (rostliny vyrobí více kyslíku než CO_2), životnosti a udržitelnosti, společně s pozitivním ovlivněním mikroklima, zlepšením bioty, zadržováním vody v krajině a dalších benefitech, vychází objektivně tato technologie minimálně pro velikostní kategorii do 500 EO jako nejlepší dostupná technika. Stejně tak je evidentní, že v posledních letech se pohled na přírodní čistírny postupně mění k lepšímu, a že i na základě výsledků získaných z vědeckých prací na Ústavu vodního hospodářství krajiny budou přírodní čistírny v budoucnu uznávanou a konkurenceschopnou technologií pro čištění odpadních vod.

Literatura

1. Bodík, I., Kriška Dunajský, M., Gemeran, D., Jurík, L., Mackuľak, T., Zamkovský, J., Žember, J.: Analýza podmienok správného návrhu a aplikácie extenzívnych systémov čistenia odpadových vod vo vybraných obciach okresu Rimavská Sobota, Cerogema, n.o., 2017., 96 s.
2. Brix, H., Arias, C. A., 2005. The use of vertical flow constructed wetlands for onsite treatment of domestic wastewater: new Danish guidelines. Ecol. Eng. 25, 491–500. Brix, H., 1997.
3. ČSN 75 6402, 2017. Čistírny odpadních vod do 500 ekvivalentních obyvatel. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví.
4. Kriška, M., Němcová, M., Hyánková, E. The Influence of Ammonia on Groundwater Quality during Wastewater Irrigation, Soil and Water Research, Volume: 13,161-169p., DOI: 10.17221/124/2017-SWR. 2018
5. Kriška-Dunajský, M., Mrkývka, M., Pumprlová Němcová, M., Chaloupka, O. Testing of floating island technology capabilities in the Czech Republic. In 16th IWA International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control. Conference Proceedings. Universitat Politecnica de Valencia, Valencia, Spain: The Internationa Water Association, 2018. p. 532-535. ISBN: 978-84-17098-53-7.
6. Kriška-Dunajský, M., Němcová, M., Malá, J., Hrich, K., Olejníčková, Z. Extensive technology used for the nitrates removal from agricultural runoffs in Czech Republic. In SGEM Conference Proceedings. International multidisciplinary geoconference SGEM. Ecology, Economics, Education and Legislation. 51 Alexander Malinov Blvd., 1712, Sofia, Bulgaria: STEF92 Technology Ltd., 2016. p. 373-380. ISBN: 978-619-7105-66-7. ISSN: 1314-2704.
7. Luederitz, V., Ecker, E., Lange-Weber, M., Lange, A., Gersber, R. M., 2001. Nutrient removal efficiency and resource economics of vertical flow and horizontal flow constructed wetlands. Ecological Engeneering, Volume 18, 157–171.
8. Molle, P., Lienard, A., Grasmick, A., Iwema, A., 2006. Effect of reeds and feeding operations on hydraulic behaviour of vertical flow constructed wetlands under hydraulic overloads. Water Res. 10, 606–612.
9. Nařízení vlády 401/2015 Sb. Nařízení vlády o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech.
10. Vymazal, J.: The use of subsurface-flow constructed wetlands for wastewater treatment in the Czech Republic, Ecological Engineering, Volume 7, Issue 1, September 1996, Pages 1–14, ISSN 0925-8574.
11. Vymazal, J., Kröpfelová, L.: Multistage hybrid constructed wetland for enhanced removal of nitrogen, (2015), Ecological Engineering, 84, pp. 202–208.

ZKUŠENOSTI Z PROVOZU VYSOCE ZATĚŽOVANÉ MBBR POST-DENITRIFIKACE

Tomáš Lederer[1], Libor Novák[2], Vladimír Janeček[2], Libor Polách[3], Magda Nechanická[1]

[1]Technická Univerzita v Liberci, Ústav pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace, Studentská 2, 461 17 Liberec 1, ČR
[2]PRO-AQUA CZ s.r.o., Petrovická 214, 403 40 Ústí nad Labem, ČR
[3]AQUATEST a.s., Geologická 4, 152 00 Praha 5, ČR

Abstrakt
Příspěvek sumarizuje poloprovozní a provozní zkušenosti s post-denitrifikací v systému MBBR na ČOV pro komerční zónu Dobrovíz u Prahy s distribučním centrem Amazonu. Jsou sumarizovány negativní zkušenosti původně instalované post-denitrifikace LentiKats s imobilizovanou monokulturou *Paracoccus denitrificans,* uvedeny omezení této experimentální technologie (zejména neúplná denitrifikace) a vysvětleny jejich možné příčiny. Nutná úprava post-denitrifikace na běžný MBBR systém, s ověřenými nosiči biomasy a směsnou denitrifikační kulturou vedla k dlouhodobé stabilitě provozu a následně byly poloprovozně a provozně ověřeny alternativní typy externích substrátů. Testování různých typů externích substrátů pro denitrifikaci bylo realizováno za provozních podmínek paralelně v poloprovozní MBBR post-denitrifikaci, kde byly ověřovány rychlosti a doby adaptace, vliv výpadku/přerušení dávkování substrátu a zejména maximální možné zatížení. Detailně byla hodnocena zejména kompletnost denitrifikace, právě v závislosti na typu substrátu. Zkušenosti z poloprovozu ukázaly velmi vysokou kapacitu MBBR post-denitrifikace, spolehlivě pracující s dobou zdržení méně než 1 hodina, a to při odstraňování 20-25 mg/l N-NO_3. Post-denitrifikace, resp. vývoj přirozeně imobilizované směsné kultury byl sledován také pokročilými metodami molekulární biologie (real-time PCR a Next Gene Sequencing), což vedlo k objasnění limitací použití mono-kultury v dynamicky proměnlivých podmínkách běžného provozu ČOV pro komerční zónu.

Úvod
Rostoucí nároky na kvalitu vypouštěných odpadních vod vedou v mnoha případech k nutnosti zařazení post-treatmentu pro dosažení nízkých odtokových koncentrací, zejména nutrientů. Návrh novely NV ČR 401/2015 Sb. např. požaduje pro kategorii ČOV 10000-100000 EO limity celkového dusíku v rozsahu 12-15 mg/l. V závislosti na koncentraci dusíku v odpadní vodě to pak představuje vysoké hodnoty nitrátového recyklu spojené s adekvátní spotřebou elektrické energie na čerpání aktivační směsi a negativními vedlejšími efekty jako je vnos kyslíku a snížení poměru CHSK:N (Oh and Silverstein, 1999). Nedostačující koncentrace snadno rozložitelné CHSK pak stejně nutí řadu provozovatelů k aplikaci externího substrátu do denitrifikace. V případě vysoce koncentrovaných odpadních vod, navíc s nevyváženým poměrem CHSK:N (např. průmyslové nebo komerční areály) je pak zařazení post-treatmentu, minimálně s post-denitrifikací, zcela nevyhnutelné. Dávkování externích substrátů je proto na čistírnách odpadních vod stále častějším jevem a v budoucnu bude jedinou možností pro dosažení legislativních limitů ekonomicky optimální cestou. Použití jednoduchých alkoholů jako alternativního substrátu je ověřenou a spolehlivou variantou (Pan et al., 2012), které však přináší zvýšené náklady na operativu provozu s ohledem na možnost tvorby výbušných směsí a současně jsou poměrně nákladné. Na trhu je dostupná řada levnějších alternativních substrátů, většinově na bázi glycerolu, které jsou použitelné pro denitrifikaci na hlavní lince. Realizovaná studie se zabývá jejich využitelností pro post-denitrifikaci a shrnuje provozní zkušenosti s jejich testováním.
Běžná aplikace externích substrátů do pre-denitrifikace zvyšuje tvorbu biomasy, jsou využívány neselektivně, v přímé závislosti na typu externího substrátu, a to zejména v případě, kdy je substrát nebo jeho část rozkládán pomaleji nebo je sorbován aktivovaným kalem a jeho zbytková množství přechází do nitrifikace. Obecně nižší produkce biomasy je dosahováno v případě využití imobilizované biomasy, zejména v post-treatmentu, v současnosti většinou ve formě bioreaktoru s fluidním ložem (MBBR). Tyto systémy pracují velmi efektivně s tenkým a vysoce aktivním biofilmem. Odstranění nízké koncentrace disperzní biomasy v odtoku je pak možno řešit v kompaktní lamelové usazovací nádrži, která umožňuje násobně vyšší hydraulické zatížení na jednotku plochy. S výhodou je potom možno separaci disperzní biomasy spojit s dosrážením fosforu, opět s ohledem na vyšší nároky na koncentraci nutrientů v odtoku. Využití systému MBBR pro post-denitrifikaci vede k velice

kompaktnímu, provozně nenáročnému technologickému řešení s vysokou variabilitou zatížení s ohledem na široký rozsah plnění reaktoru nosičem (25-70 %).

Popis testované ČOV a používaných metod

ČOV pro komerční zónu Dobrovíz

ČOV o kapacitě 3200 EO (360 m^3/den) slouží pro čištění odpadních vod z komerční zóny Dobrovíz, kde je majoritním producentem distribuční centrum Amazon. Hlavní technologická linka je složena ze separátoru hrubých nerozpuštěných látek (sítopás), egalizace s dobou zdržení až 1 den, 2 paralelních linek ve složení denitrifikace-nitrifikace1-nitrifikace2 a bohužel společné dosazovací nádrže. Nitrifikace je provozována jako hybridní MBBR s nosiči biomasy pro stabilizaci nitrifikace a běžnou koncentrací aktivovaného kalu. Po separaci kalu byla původně zařazena post-denitrifikace Lentikats a 2 stupně srážení fosforu následované pískovou filtrací a ultrafiltrací. ČOV byla projektována na extrémně přísně stanovené limity pro vypouštění, včetně dusíkatých látek (NNH_4 - 0,13 mg/l, NNO_2 – 0,07 mg/l a NNO_3 – 5 mg/l). Množství odpadních vod sice nikdy nedosáhlo předpokladů, na druhé straně jsou nátokové koncentrace díky úspornému režimu v komerční zóně zásadně vyšší. Díky dimenzování na 360 m^3/den jsou objemy denitrifikačních, resp. nitrifikačních sekcí dostatečné (doba zdržení den resp. 2 dny) a systém je velmi nízko zatížený. V roce 2020 jsou průměrné hodnoty nátoku celkového dusíku přes 220 mg/l. Díky této skutečnosti se hodnoty NNO_3 na odtoku z hlavních linek pohybují mezi 20-30 mg/l.
Hned po zahájení provozu nebyla schopna post-denitrifikace Lentikats dosahovat stanovených nízkých koncentrací dusitanů a naprosto se nepotvrdil předpoklad asimilační spotřeby NNH_4 v post-denitrifikaci (snížení o 0,5-2,5 mg/l). Z tohoto důvodu byl 1.stupeň srážení fosforu přestavěn na MBBR post-nitrifikaci, která eliminovala jak zbytkový NNH_4, tak produkovaný NNO_2. Ani po dlouhodobém zapracování post-denitrifikace Lentikats a používání etanolu jako optimálního substrátu nebyla eliminována produkce dusitanů, které se pohybovaly cca ve stejných koncentracích jako NNO_3. Kromě neúplné denitrifikace docházelo k opakovaným problémům s ucpáváním velmi jemného separátoru nosičů (čočky z polyvinylalkoholu s disperzní biomasou). Konečné řešení bylo nahrazení imobilizované biomasy Lentikats za běžný nosič biomasy pro MBBR, který byl přirozeně zapracován směsnou kulturou aktivovaného kalu, zpočátku s etanolem jako donorem elektronů. Srážení fosforu je realizováno simultánně v post-nitrifikaci.

Vývoj alternativního substrátu pro post-denitrifikaci

V první fázi předcházející poloprovoznímu a provoznímu testování na výše popsané ČOV byla realizována poměrně rozsáhlá experimentální studie založená na laboratorním testování různých typů alternativních substrátů pro denitrifikaci s cílem jejich uplatnění právě pro post-denitrifikaci tedy s minimální tvorbou meziproduktů rozkladu (Lederer et al., 2019).
Byla realizována řada kinetických denitrifikačních testů pro stanovení specifické rychlosti denitrifikace (r_x, resp. r_{xorg}.) - rychlost odstraňování dusičnanového dusíku jedním gramem organické sušiny kalu za hodinu. Aktivovaný kal používaný v kinetických denitrifikačních testech byl odebírán na různých komunálních ČOV. Kal byl odebírán vždy na konci nitrifikace a byl minimálně 20 hodin provzdušňován před vlastním zahájením denitrifikačního testu pro eliminaci zásobních látek. Testovány byly aktivované kaly z ČOV různých velikostí, a to v rozsahu 10 000 až 1 500 000 EO. Koncentrace vzorků aktivovaného kalu (3-5 g/l) a substrátu byla vždy přibližně upravena na požadovaný poměr S_0/X_0 pro anoxické podmínky (0,1). Testy byly s ohledem na zjištěnou kumulaci dusitanů u řady testovaných substrátů prováděny 5 hodin a poslední odběr byl proveden po 24 hodinách.
V první fázi byly testovány známé snadno rozložitelné substráty (AcA-acetát, MeOH-metanol, EtOH-etanol a PrOH-propanol); následně pak substráty založené na různých typových bázích (A-alkoholová báze – směs vyšších alkoholů, M-melasová báze, G-glycerol 80 %-ní, L-báze z odpadního Lecitinu, AM-alkoholo-metanolová báze, GM – glycerin-metanolová báze). Paralelně bylo testováno několik typů G-bází, z různých zdrojů.

Testování na poloprovozní koloně post-denitrifikace

Poloprovozní míchaná MBBR kolona o efektivním objemu 0,8 m^3 byla na ČOV pro KZ Dobrovíz instalována na konci roku 2018. Kolona je vybavena měřením teploty, pH a NNO_3 a vzdálenou správou umožňující nastavovat průtok. Jako náplň byly použity nosiče z provozní post-denitrifikace, které byly v tu dobu adaptovány na směs etanol-typ A v poměru 3:2. Substrát typ A je směs vyšších alkoholů, která v průběhu laboratorního testování nezpůsobovala produkci dusitanů.
Kolona byla vybavena autonomním čerpadlem, které čerpalo odsazenou vodu z vrchu dosazovací nádrže, vybavené ponořenou odtokovou rourou s přepadem (zamezení strhávání kalu do kolony). Nátok byl nastavován dle požadované doby zdržení. Koncentrace NNO_3 v odtoku z dosazovací nádrže kolísala mezi 20-30 mg/l, dle aktuálního zatížení ČOV. Počáteční doba zdržení byla 2 hodiny a následně byla postupně snižována.
V průběhu roku 2019 byl nejprve dlouhodobě testován substrát alkoholové báze typ A, následně byl otestován substrát na bázi glycerolu a pro oba typy otestován vliv vypnutí a zapnutí dávkování substrátu (simulace

provozních poruch). V roce 2020 byl se substrátem typ A ověřena minimální doba zdržení a otestována rozložitelnost zbytkové CHSK v post-nitrifikační MBBR. V průběhu roku 2020 byl ještě testován jeden z na trhu nabízených substrátů na bázi glycerol-allylalkohol.

Obr.1.: Poloprovozní MBBR kolona na ČOV pro Komerční zónu Dobrovíz

Provozní verifikace na provozní post-denitrifikaci

Na přelomu roku 2018/2019, zejména v průběhu roku 2019 byla provozní post-denitrifikace postupně převedena z etanolu na substrát typ A, a to po ověření jeho bezproblémového provozu na poloprovozní koloně. Substrát typ A byl dlouhodobě testován za dynamických podmínek běžného chodu ČOV, který je typický obchodními píky Amazonu v období říjen až leden a v červenci, kdy produkce odpadních vod roste na dvojnásobek běžného množství. Doba zdržení v provozní post-denitrifikaci tak kolísá v rozmezí 3-6 hodin.

Molekulárně biologické analýzy v průběhu poloprovozního a provozního testování post-denitrifikace

Na ČOV pro komerční zónu Dobrovíz proběhly v letech 2019 a 2020 odběry nosičů z provozní post-denitrifikace a poloprovozní kolony post-denitrifikace. Z nosičů bylo pro účely molekulárně-biologických analýz nutné vytřepání biomasy pomocí vortexu a ultrazvuku. Všechny vzorky byly zpracovány v duplikátu.

Ze získané biomasy z nosičů ve formě peletky byla provedena izolace DNA pomocí kitu specializovanému na vysoce inhibované vzorky, NucleoSpin Soil (Macherey-Nagel, Německo). Koncentrace DNA byla měřena pomocí fluorometru Qubit® 2.0. Z izolované DNA byla provedena real-time kvantitativní polymerázová řetězová reakce (qPCR analýza) na přístroji LightCycler® 480 (Roche). Jako fluorescenční zdroj bylo použito fluorescenční barvivo typu SYBR Green. Cílem qPCR analýzy bylo na nosičích detekovat jak celkové bakteriální oživení, tak i přítomnost denitrifikačních funkčních genů.

Celkové bakteriální oživení bylo sledováno amplifikací genu 16S rDNA pomocí markeru s označením U16SRT. Denitrifikační bakterie byly detekovány pomocí funkčních genů kódující nitrát reduktázu (narG), nitrit reduktázy (nirK, nirS) a reduktázu oxidu dusného (nosZ).

U vzorků z obou post-denitrifikací odebraných v r. 2020 proběhla sekvenace nové generace, tj. next generation sequencing (NGS). NGS analýza byla provedena na systému Ion Torrent PGM (Life Technologies, USA), který provádí detekci jednotlivých sekvenačních kroků na základě měření změny hodnoty pH. Analýza profilu bakteriálního osídlení byla provedena pomocí sekvenování amplikonu V4 regionu 16S rDNA genu použitím páru primerů 515F (5'–TGCCAGCMGCNGCGG–3'; Dowd et al., 2008) a 802R (5'– ACNVGGGTATCTAATCC–3'; Claesson et al., 2010).

Experimentální výsledky

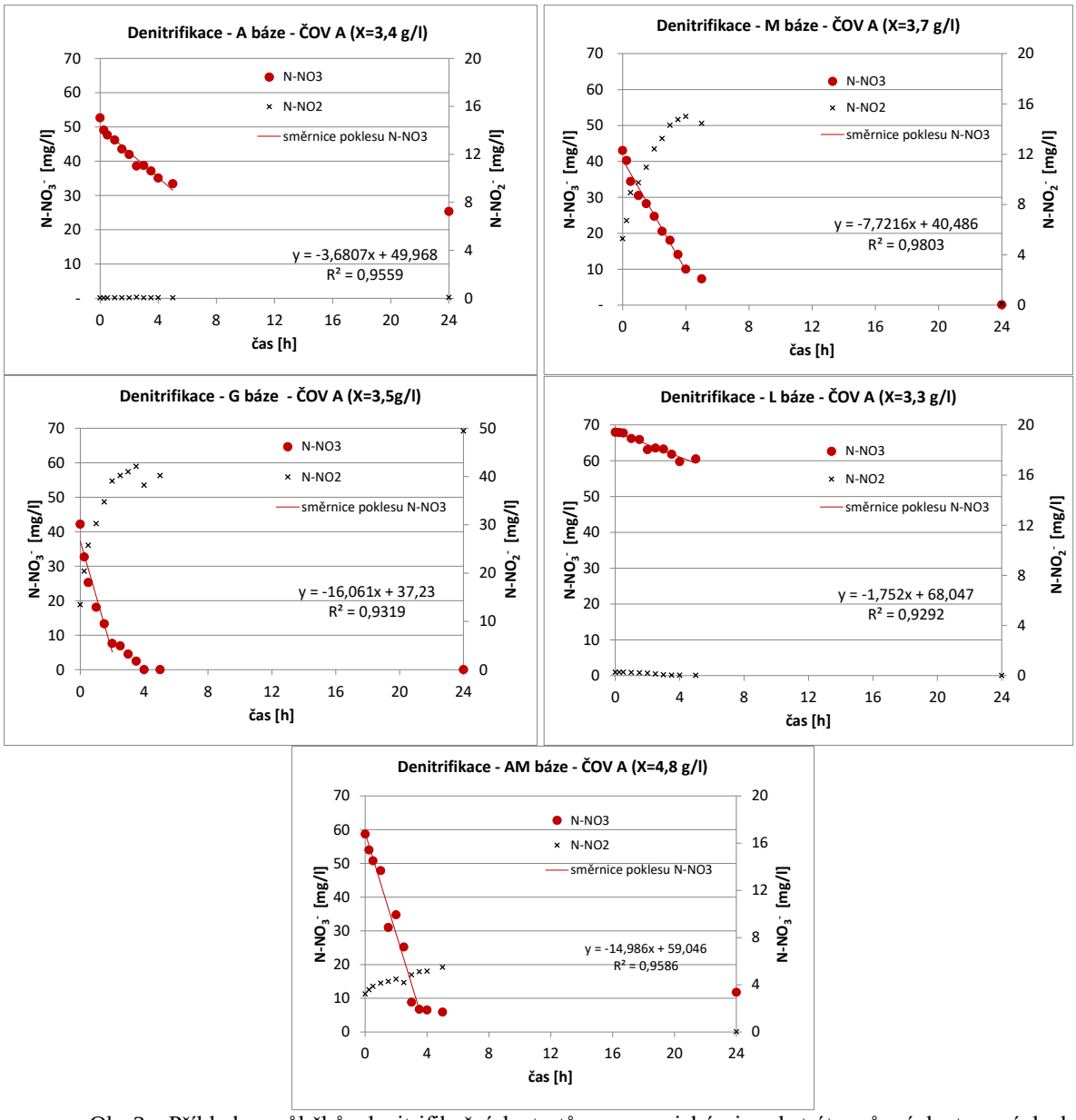
Laboratorní testy substrátů

Výsledky provedených testů s detailním monitoringem koncentrací dusitanů ukázaly, že nižší alkoholy jsou ideální z pohledu absence kumulace dusitanů. U acetátu docházelo k mírné produkci dusitanů, které však po 4 hodinách (po odstranění dusičnanů) zcela vymizely.

Následující obr 2 shrnuje výsledky laboratorních kinetických testů denitrifikace substrátů na různých typových bázích.

Provedené denitrifikační testy ukázaly značné rozdíly mezi jednotlivými testovanými organickými substráty. Ačkoli substrát založený na glycerolové bázi vykázal nejvyšší rychlost odstraňování dusičnanů (6,6 $mg \cdot g_{org.}^{-1} \cdot h^{-1}$), produkce dusitanů indikovala absenci celkové denitrifikace. Z tohoto pohledu dosahoval nejlepší výsledky substrát na bázi vyšších alkoholů (A báze), kde ke kumulaci nedocházelo vůbec. Na druhé straně byla rychlost denitrifikace

s tímto substrátem poměrně pomalá (okolo 1,6 $mg \cdot g_{org.}^{-1} \cdot h^{-1}$). Následující poloprovozní a provozní testování však ukázalo značný vliv adaptace na výslednou rychlost denitrifikace. V případě testování jednoho z glycerolových substrátů byl již při laboratorních testech zjištěn pozitivní vliv adaptace, kdy byla při testu s neadaptovaným kalem zjištěna rychlost denitrifikace 4,1 $mg \cdot g_{org.}^{-1} \cdot h^{-1}$ a v případě adaptovaného kalu pak rychlost 9,7 $mg \cdot g_{org.}^{-1} \cdot h^{-1}$. Na druhé straně byla i v případě adaptovaného kalu zjištěna výrazná kumulace dusitanů. V dostupných studiích v odborné literatuře nebyly nalezeny další údaje o testování alternativních substrátů ve vztahu k neúplnosti denitrifikace (Lederer et al., 2019).



Obr.2: Příklady průběhů denitrifikačních testů s organickými substráty různých typových bází s neadaptovaným kalem

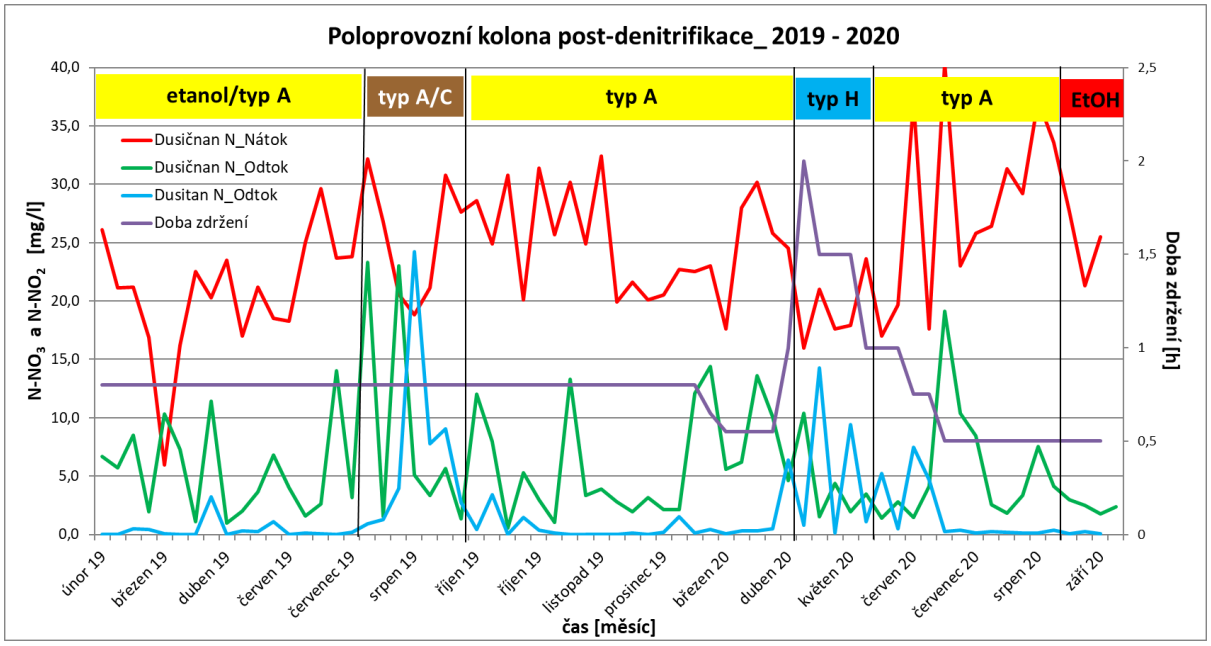
Výsledky realizovaných denitrifikačních testů s různými typy neadaptovaných aktivovaných kalů ukázaly, že nejlepších výsledků z pohledu rychlosti a úplnosti denitrifikace bylo dosaženo s etanolem. Metanol vykazoval z hlediska rychlosti a kompletnosti srovnatelných rychlostí s etanolem. Acetát vykazoval pro některé kaly srovnatelné rychlosti, avšak v některých případech byly zjištěny výrazně nižší rychlosti denitrifikace. Testy s propanolem naznačily možnost využití i vyšších alkoholů jako zdroje externího substrátu pro denitrifikaci. Substráty založené na glycerolové fázi vedly ke kumulaci dusitanů, zvlášť v případě úplné absence jakéhokoli alkoholu v tomto typu substrátu.

Výsledky rovněž naznačily, že volba substrátu bude záviset i na technologickém procesu denitrifikace. Systémy vybavené denitrifikačními reaktory s krátkou dobou zdržení (zejména různé integrované post-denitrifikace v aktivačním procesu či post-denitrifikační filtry) budou vyžadovat použití substrátů, u kterých lze očekávat vysoké reakční rychlosti a minimální tendenci k akumulaci dusitanů. Na druhou stranu systémy s velkými denitrifikačními reaktory s dobami zdržení v řádu mnoha hodin mohou využít i některé alternativní substráty s pomalými rychlostmi denitrifikace, přičemž první fáze kumulace dusitanů rovněž nemusí být omezující, protože díky velmi dlouhým dobám zdržení se postupně odstraní i dusík dusitanový.

Testování na poloprovozní koloně post-denitrifikace

Z výsledků testování vyplývají následující zjištění:

- Při velmi pozvolné adaptaci na typ A, se snížením doby zdržení ze 2 hodin na 1 hodinu, při přechodu z etanolu na typ A (únor-duben 2019), nebyly zjištěny negativní projevy, tedy tvorba dusitanů v průběhu procesu. Krátkodobě byly dusitany zvýšeny v polovině dubna 2019, kdy byl proveden závěrečný krok – přechodu z poměru etanol/typ A = 40/60 na 100°% typ A. Během následujícího týdne však už byla koncentrace dusitanů opět pod 1 mg/l.
- Změna substrátu z typu A na typ C (glycerolová báze) byla provázena postupným nárůstem dusitanů i přes to, že změna byla provedena opět postupně, s krokem 20°% relativního obsahu za týden. Na konci srpna kulminovala kumulace dusitanů v úrovni odpovídající dusičnanovému dusíku v nátoku.
- Během dalšího měsíce bylo dosaženo adaptace na typ C, která trvala v celku 2 měsíce.
- Test vypnutí dávkování substrátu typu C na 2 dny vedl ke zhoršení účinnosti odstraňování dusičnanů provázené nárůstem odtokových hodnot, přetrvávající ještě 2 dny po opětovném dávkování. Kumulace dusitanů již zjištěna nebyla.
- Při zpětném skokovém převodu poloprovozní kolony na substrát typ A (konec října 2019) byl zjištěn zásadně rychlejší pokles odtokových koncentrací dusičnanů a pouze krátkodobá kumulace dusitanů, která během jednoho týdne vymizela.
- Odtokové hodnoty CHSK byly při kontinuálním dávkování substrátu A a době zdržení 0,8 hodiny o 20-30 mg/l vyšší, ve srovnání s nátokem.



Obr.3: Monitoring poloprovozní kolony v průběhu testování alternativních substrátů pro post-denitrifikaci

V prvním čtvrtletí 2020 byla kolona provozována se substrátem typu A, a doba zdržení byla postupně snížena na 0,55 h. Produkce dusitanů byla zcela minimální při odtokových koncentrací NNO_3 v širokém rozsahu 2-14 mg/l, tedy nebyl zjištěn negativní efekt kumulace dusitanů v závislosti na odtokové koncentraci dusičnanů tak, jak tomu bylo v případě post-denitrifikace Lentikats. Odtoková hodnota CHSK se při době zdržení 0,8 h zvyšovala v

rozmezí 10-15 mg/l (zbytkový substrát). Při snížení doby zdržení na 0,55 h se pak odtoková CHSK zvyšovala o 25-35 mg/l.
V průběhu této fáze testování byl proveden test vypnutí a zapnutí dávkování substrátu na dobu 24 h (simulace provozní havárie). Po opětovném zapnutí dávkování byl proveden dynamický kinetický test při době zdržení 1 h Během následující hodiny se koncentrace NNO_3 snížila z 20 na 8 mg/l, v průběhu další hodiny poklesla koncentrace NNO_3 pod 2 mg/l, bez produkce dusitanů, tedy denitrifikace pokračovala bez limitací.
V průběhu 1.čtvrletí 2020 byla rovněž opakovaně provedena provozní bilance dávky substrátu versus odstraněné množství dusičnanového dusíku (stanoveno analyticky z odebraných vzorků na nátoku a odtoku poloprovozní kolony). Následně byly provedeny výpočty specifické spotřeby substrátu (Tab. 1).

Tab.1. Bilance spotřeby substrátu typu A a výpočty specifické spotřeby substrátu

Průtok	Dávka substrátu	Nátok NNO_3	Odtok NNO_3	Odstraněno NNO_3	Specifická spotřeba substrátu	Specifická spotřeba CHSK
m^3/hod	ml/hod	g/m^3	g/m^3	g/m^3	g/g_N	g_{CHSK}/g_N
1,0	40	33	15	18	1,8	3,2
1,0	55	33	10	23	2,0	3,5
1,4	60	24	9	15	2,4	4,1
1,4	65	29,5	10	19,5	2,0	3,5

Poloprovozní test komerčního substrátu typu H
Na konci dubna 2020 bylo zahájeno testování jednoho z komerčních substrátů etablovaném na trhu v ČR. Analyticky bylo zjištěno, že složení substrátu je na bázi glycerol-allylalkohol. Výsledky jsou sumarizovány opět na Obr. 3.
Počáteční nátok byl 1400 l/hod. Okamžitě po změně substrátu byl zaznamenán nárůst koncentrace NNO_3 provozní sondou na 22 mg/l. Nátok byl snížen postupně až na dobu zdržení 2 h. Vzhledem k opakované neúplné denitrifikaci při jakémkoli navýšení nátoku bylo testování substrátu typu H po 6 týdnech ukončeno. Při době zdržení 1,5 h byla při téměř kompletní denitrifikaci specifická spotřeba substrátu 4,8 g/g_N, tedy prakticky 2x vyšší než u typu A.

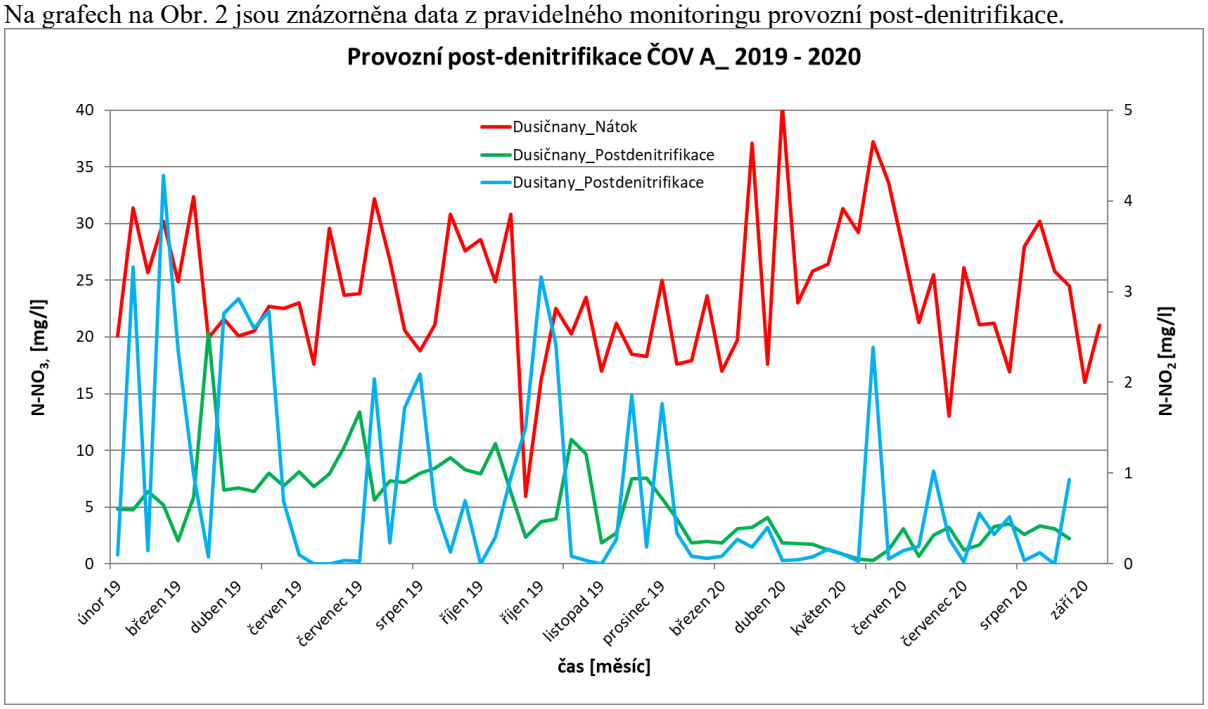
Opakované testování substrátu typu A
Po 6 týdnech testování komerčního substrátu typu H byl systém převeden skokově na substrát typu A při době zdržení 1 hodina, bez zvýšení koncentrace NNO_2. Navýšení nátoku proběhlo ve dvou krocích po týdnu, snížením doby zdržení na 0,75 hod a konečně 0,5 hodiny. Skokové změny sice vedly k výskytu NNO_2 v úrovni 7 resp. 5 mg/l ale po týdnu se vždy snížili pod 1 mg/l a takto setrvávaly až do konce testování. Navýšení CHSK se pohybovalo v úrovni 20-80 mg/l (průměr 50 mg/l).

Kinetické testy odstranění zbytkové CHSK
Na konci testování substrátu typu A byly realizovány kinetické testy odstraňování zbytkové CHSK po post-denitrifikaci. Testy byly provedeny v modelu MBBR post-nitrifikace s nosiči odebranými z provozního bioreaktoru post-nitrifikace ČOV. Bylo zvoleno plnění 50 %.
Biocenóza biofilmu na nosičích z provozní post-nitrifikace je zatěžována zcela minimálně zbytkovou CHSK. Nárůst hodnot CHSK (dostupného substrátu) v provozní post-denitrifikaci byl v době odběru nosičů pro testy (s ohledem na vysokou dobu zdržení v provozní post-denitrifikaci ČOV - cca 5 hodin) pouze 5-10 mg/l.
Přesto byla v průběhu testu stanovena rychlost odstraňování zbytkové CHSK 30 mg/l/hod, během první hodiny, dále pak 20 mg/l/hod.
Pro srovnání byly tyto testy zopakovány s etanolem, po převedení kolony na etanol (skokový převod bez nutnosti adaptace). Pro odstraňování zbytkové CHSK byly naměřeny obdobné hodnoty 25, maximálně 40 mg/l/hod první hodinu, v následující hodině již byl odstraněn zbytek rozložitelné CHSK (hodnoty nátoku do post-denitrifikace).

Provozní verifikace na provozní post-denitrifikaci
Monitoring provozní post-denitrifikace ukázal, že při dávkování směsného substrátu typu A, dle nitrátové sondy (provozně optimální případ) je tvorba dusitanů v nízkých koncentracích poměrně běžná. V závěru roku 2019 byly hodnoty $N\text{-}NO_2$ většinou pod 0,5 mg/l.

Hodnoty odtokové CHSK z provozní post-denitrifikace však byly při dané době zdržení a typu řízení procesu obecně nižší, ve srovnání s pilotní kolonou.

Na grafech na Obr. 2 jsou znázorněna data z pravidelného monitoringu provozní post-denitrifikace.

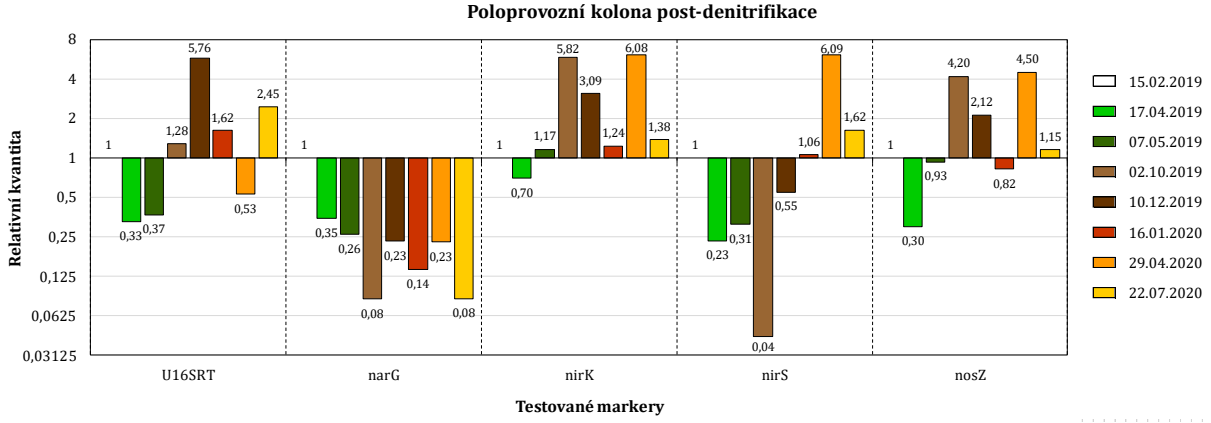


Obr.4: Monitoring provozní post-denitrifikace v průběhu verifikace substrátu typ A

V průběhu roku 2020 byly hodnoty N-NO_2 většinou výrazně pod 0,5 mg/l. Hodnoty odtokové CHSK z provozní post-denitrifikace byly při daném řízení procesu, vylučující předávkování substrátu, obecně nižší, ve srovnání s poloprovozní kolonou. Rozhodujícím aspektem minimálního nárůstu CHSK je zásadně vyšší doba zdržení v provozní post-denitrifikaci – 3 až 6 hodin, která umožňuje rozklad, resp. využití i pomaleji rozložitelných složek směsného substrátu typu A.

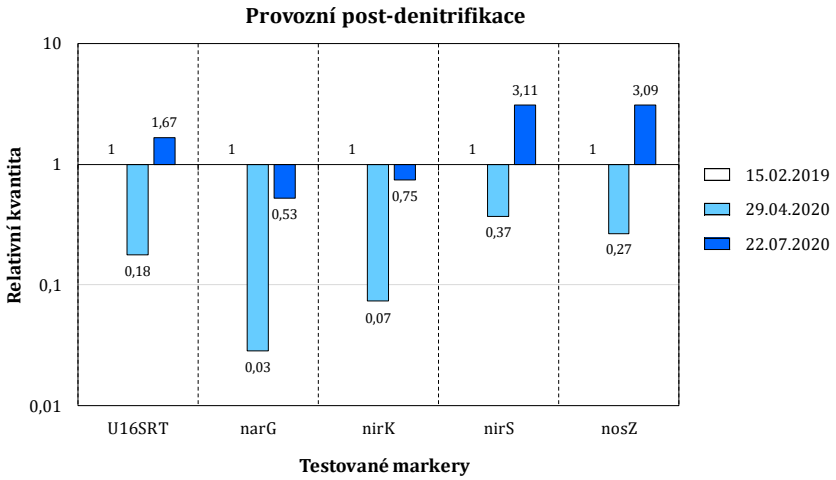
Výsledky molekulárně biologických analýz v průběhu testování na poloprovozní koloně a provozní post-denitrifikaci

Vývoj celkové a testované specifické bakteriální biomasy na nosičích v poloprovozní koloně post denitrifikace (PDN) v letech 2019-2020 byl vyjádřen pomocí relativní kvantifikace (Obrázek 5), kde je vzorek z 1. odběru (15. února 2019) referenční. V roce 2020 nebyly pozorované žádné významné změny v celkové či specifické testované biomase v porovnání s odběry v r. 2019 kromě nárůstu markerů pro detekci genů kódující enzymy odpovědné za redukci dusitanů (nirK, nirS) a oxidu dusného (nosZ) v dubnu 2020. Tento nárůst souvisí s déletrvajícím (3 měsíce) vysokým látkovým zatížením při aplikaci substrátu typu A.



Obr.5: Relativní kvantifikace celkové a specifické bakteriální biomasy na nosičích z poloprovozní kolony post denitrifikace v průběhu dlouhodobého testování vůči vzorku z prvního odběru (15. února 2019)

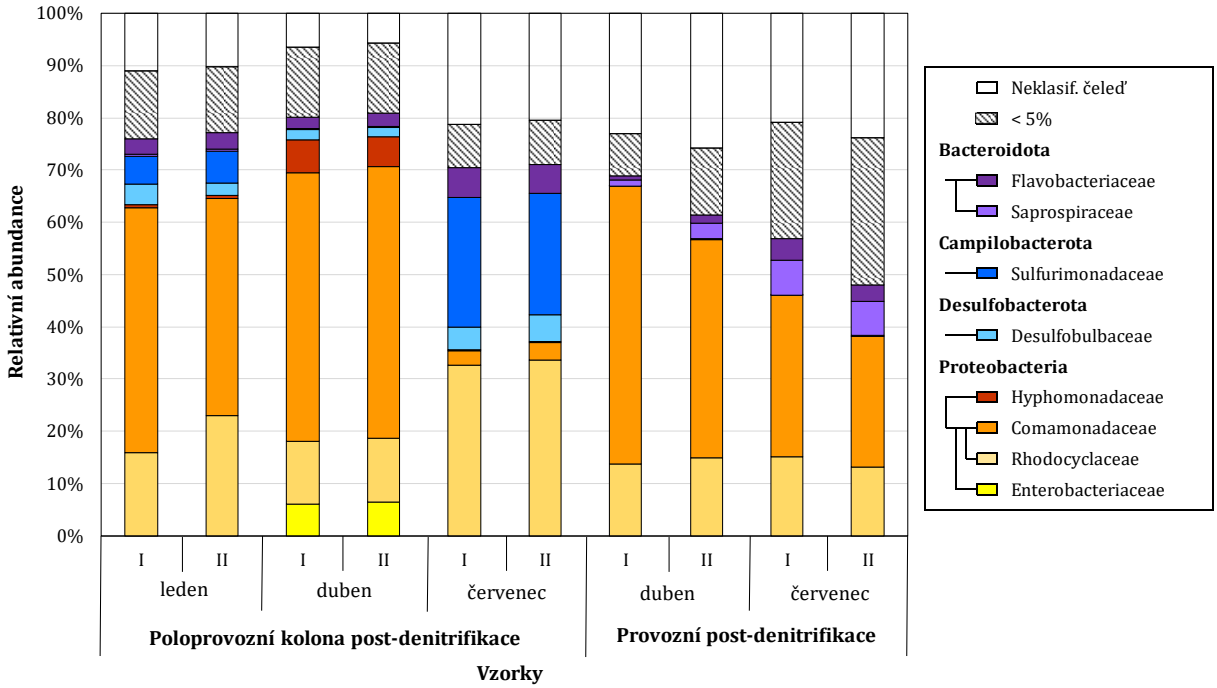
Porovnání mezi odběry v r. 2020 a 2019 z provozní post-denitrifikační nádrže bylo vyjádřeno pomocí relativní kvantifikace (Obr. 6), kde je vzorek odebraný z post-denitrifikační nádrže dne 15. února 2019 referenční. Na rozdíl od poloprovozní kolony PDN byl v porovnání s r. 2019 pozorován pokles všech testovaných markerů v dubnovém odběru v r. 2020, jako důsledek dezinfekčních kampaní v komerční zóně a snížení alkality odpadní vody. V červencovém odběru v r. 2020 bylo pozorováno množství celkové a testované specifické biomasy na nosičích z PDN nádrže na téměř stejné úrovni jako v r. 2019 nebo mírně větší v případě denitrifikačních markerů nirS a nosZ. V r. 2020 byla v porovnání s předchozím rokem sledována vyšší abundance markeru nirS jak v poloprovozní koloně PDN (Obr. 4), tak v provozní PDN nádrži (Obr. 6). Pravděpodobným vysvětlením je dlouhodobá stabilizace denitrifikace, zejména stabilizace denitritace, po odeznění negativních projevů dezinfekčních kampaní s projevy při analýzách v dubnu 2020.



Obr.6: - Relativní kvantifikace celkové a specifické bakteriální biomasy na nosičích z provozní post denitrifikace v průběhu testování vůči předchozímu roku (odběru 15. února 2019)

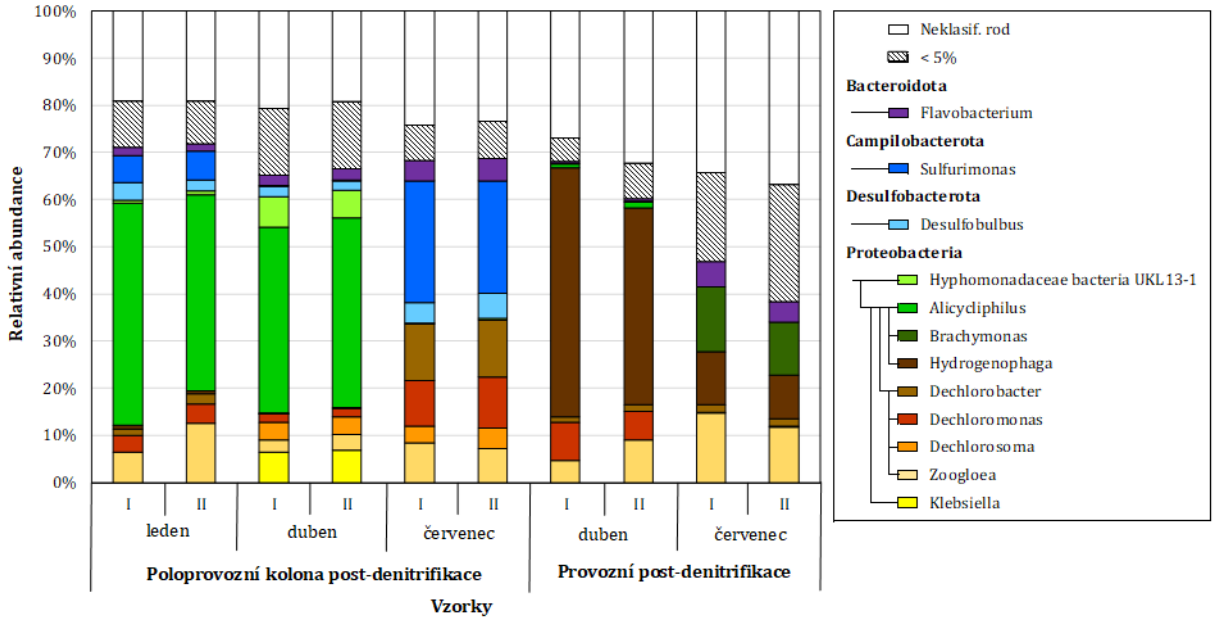
Výsledky NGS analýzy jsou zobrazeny pomocí tzv. OTU grafů (Obr. 7-8), které znázorňují situaci v jednotlivých vzorcích a lze z nich snadno odečíst podobnost nebo naopak rozdílnost sledovaných vzorků. Zároveň ukazují i nejčastěji zastoupené rody, resp. čeledě, a to konkrétně na 5 % hladině, tedy dochází k filtraci všech bakteriálních rodů, resp. čeledí, které nedosahují konkrétní frekvence. Dále OTU grafy zobrazují procentuální zastoupení sekvencí, které nebylo možné klasifikovat na úroveň bakteriálního rodu, resp. čeledě, tzn. sekvencí, jejichž 100 % identitu sdílelo více než jeden bakteriální rod, resp. čeleď.

Celková bakteriální diverzita byla tvořena zejména majoritními taxony ve všech vzorcích kromě vzorku provozní post-denitrifikace odebraného v červenci 2020, ve kterém byl veliký počet (cca 30 %) minoritně zastoupených taxonů jak na úrovni čeledě (Obr. 7), tak na úrovni rodu (Obr. 8). Ve všech vzorcích nosičů, kromě nosičů z poloprovozní kolony PDN odebraných v červenci, tvořila bakteriální čeleď *Comamonadaceae* okolo 50 % celkové bakteriální diverzity. Na nosičích z kolony PDN odebraných v červenci bylo 80 % celkové bakteriální diverzity tvořeno dvěma bakteriálními čeleděmi *Rhodocyclaceae* a *Sulfurimonadaceae*. Bakteriální čeleď *Rhodocyclaceae* patřila také mezi dominantní taxony v ostatních vzorcích.



Obr. 7: Změna struktury bakteriální populace na nosičích v poloprovozní koloně post-denitrifikace a v provozní post-denitrifikační nádrži v roce 2020 (znázorněny mikroorganismy na úrovni čeledi s abundancí > 5 %)

U všech bakteriálních rodů dominantních ve vzorcích provozní post-denitrifikační nádrže, *Flavobacterium*, *Brachymonas*, *Hydrogenophaga*, *Dechloromonas* a *Zoogloea*, byla prokázána schopnost denitrifikace (Deng et al., 2020; Yang et al., 2020). Bakteriální rod *Hydrogenophaga* tvořil více než 60 % celkové bakteriální diverzity v dubnovém odběru v provozní PDN nádrži. Následně byla abundance *Hydrogenophaga* po 3 měsících (po provozních problémech v souvislosti se sanitacemi v komerční zóně) jen okolo 15 % v PDN nádrži. Dále na nosičích v provozní PDN téměř vymizel bakteriální rod *Dechloromonas* a zvýšilo se zastoupení *Zoogloea* a *Brachymonas*. Bakteriální rod *Brachymonas* sdílí 99°% sekvenční identitu s bakt. rodem *Comamonas*, jehož zástupci se běžně vyskytují v odpadních vodách v Evropě a mezi nimiž byly identifikovány i denitrifikační bakterie, zatímco přítomnost *Brachymonas* byla detekována zejména na ČOV v Číně (Gumaelius et al., 2001).



Obr.8: Změna struktury bakteriální populace na nosičích v koloně post-denitrifikace a v post denitrifikační nádrži v roce 2020 (znázorněny mikroorganismy na úrovni rodu s abundancí > 5 %)

Závěr

Výsledky poloprovozních testů substrátů pro post-denitrifikaci - typu A (alkoholová báze), C (glycerolová báze) a komerčního typu H (glycerol-allylalkohol báze) na post-denitrifikační koloně a paralelního provozního testu post-denitrifikace pouze s typem A lze sumarizovat následujícím způsobem:

Bylo prokázáno a dlouhodobým testováním potvrzeno, že vyvinutý externí substrát typ A (směs vyšších alkoholů) lze uvažovat jako velmi vhodnou alternativu jednoduchých alkoholových substrátů (metanol, etanol) pro post-denitrifikaci. I při době zdržení pouze 0,5 h je možno dosahovat kompletní denitrifikace bez kumulace dusitanů.

Toto zjištění platí pro kontinuální dávkování substrátu a velmi nízkou hydraulickou dobu zdržení, kdy je nutno kalkulovat s nárůstem odtokových hodnot CHSK, a tedy počítat s příslušně dimenzovanou post-aeraci / nitrifikací, resp. např. optimálně navrhovat MBBR systém s možností snadné intenzifikace zvýšením procenta plnění nosičem.

Post-nitrifikaci je nutno uvažovat v každém případě pro případnou produkci dusitanů.

Byl ověřen vliv doby zdržení na odtokové hodnoty CHSK. Doba zdržení v post-denitrifikaci v úrovni 0,8 hod produkuje akceptovatelný nárůst CHSK (10-15 mg/l), který je možno opět eliminovat post-aerací / nitrifikací s dobou zdržení menší než 1 hodina.

Pro případnou reálnou aplikaci lze doporučit nahrazení čistých alkoholových substrátů typem A za ekonomické řešení, které je z provozně-bezpečnostního hlediska výhodnější, přičemž další provozní výhodou vyvinutého substrátu A je rovněž i jeho kratší adaptační doba ve srovnání s řadou alternativních substrátů na bázi glycerolu testovaných v rámci laboratorních testů i poloprovozních testů.

Majoritní většina na trhu dostupných komerčních substrátů pro denitrifikaci je založena na různých kombinacích glycerolu a alkoholů. Přítomné alkoholy pozitivně ovlivňují výsledky denitrifikačních testů, resp. ovlivňují počáteční rychlost denitrifikace, tedy i průměrnou rychlost. Poloprovozní testování jednoho z etablovaných zástupců alternativních substrátů pro denitrifikaci, s reálnou vyčištěnou odpadní vodou, ukázaly velmi problematickou adaptaci v systému post-denitrifikace provázenou produkcí vyšších koncentrací dusitanů.

Celkově je možno konstatovat, že změny ve složení nátoku do post-denitrifikace, byť jen změna alkality odpadní vody, mohou vést k narušení denitrifikačních aktivit manifestovaných analýzami jak celkového množství DNA (representuje obecnou bakteriální populaci), tak příslušných markerů jednotlivých enzymových denitrifikačních aktivit. Také změna v přiváděném typu substrátu vede ke změnám denitrifikační aktivity, která se projevuje jak analytickými hodnotami (např. kumulace dusitanů) tak poklesem markerů příslušných enzymových aktivit. NGS analýza pak ukázala, že oba typy změn výrazně (snížení alkality vody) až radikálně (změna typu substrátu) mění složení bakteriálního konsorcia, ačkoli projevy v účinnosti denitrifikace nejsou buď vůbec zjevné (při dostatečné době zdržení) nebo po stabilizaci odezní.

Tyto skutečnosti pak podtrhují zásadní výhodou směsné populace, která je variabilní a prokazatelně se dynamicky vyvíjí dle různých typů změn provozních podmínek, s celkově pozitivním vnějším efektem, tedy celkovou stabilitou procesu, v tomto případě heterotrofní denitrifikace. Toto však nebyl případ post-denitrifikace Lentikats limitovaný imobilizací čisté monokultury, ačkoli i zde docházelo k přirozené imobilizaci povrchu čoček PVA.

Lze konstatovat, že dokončení poloprovozního i provozního testování s vyvinutým substrátem typu A proběhlo úspěšně a v reálných podmínkách bylo ověřeno, že tento substrát může být aplikována i pro účely post-denitrifikace s cílem zásadního zlepšení kvality odtoku na biologických ČOV.

Poděkování

Výzkumné práce a prezentované výsledky byly podpořeny grantovými prostředky Technologické agentury České republiky v roce 2018 v rámci projektu TH02030793 „Vývoj protokolu pro vysoce účinný proces odstraňování dusíku z odpadních a podzemních vod na bázi denitrifikačních exogenních substrátů“.

Literatura

1. CLAESSON, Marcus J., Qiong WANG, Orla O'SULLIVAN, Rachel GREENE-DINIZ, James R. COLE, R. Paul ROSS a Paul W. O'TOOLE, 2010. Comparison of two next-generation sequencing technologies for resolving highly complex microbiota composition using tandem variable 16S rRNA gene regions. *Nucleic Acids Research* [online]. **38**(22), e200. ISSN 1362-4962. Dostupné z: doi:10.1093/nar/gkq873
2. DENG, Min, Lu LI, Zhili DAI, Yeerken SENBATI, Kang SONG a Xugang HE, 2020. Aerobic denitrification affects gaseous nitrogen loss in biofloc-based recirculating aquaculture system. *Aquaculture* [online]. **529**, 735686. ISSN 0044-8486. Dostupné z: doi:10.1016/j.aquaculture.2020.735686
3. DOWD, Scot E., Todd R. CALLAWAY, Randall D. WOLCOTT, Yan SUN, Trevor MCKEEHAN, Robert G. HAGEVOORT a Thomas S. EDRINGTON, 2008. Evaluation of the bacterial diversity in the feces of cattle using 16S rDNA bacterial tag-encoded FLX amplicon pyrosequencing (bTEFAP). *BMC microbiology* [online]. **8**, 125. ISSN 1471-2180. Dostupné z: doi:10.1186/1471-2180-8-125

4. GUMAELIUS, L, G MAGNUSSON, B PETTERSSON a G DALHAMMAR, 2001. Comamonas denitrificans sp. nov., an efficient denitrifying bacterium isolated from activated sludge. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, [online]. B.m.: Microbiology Society, **51**(3), 999–1006. ISSN 1466-5026,. Dostupné z: doi:10.1099/00207713-51-3-999
5. HORN, Marcus A., Julian IHSSEN, Carola MATTHIES, Andreas SCHRAMM, Georg ACKER a Harold L. DRAKE, 2005. Dechloromonas denitrificans sp. nov., Flavobacterium denitrificans sp. nov., Paenibacillus anaericanus sp. nov. and Paenibacillus terrae strain MH72, N2O-producing bacteria isolated from the gut of the earthworm Aporrectodea caliginosa. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, [online]. B.m.: Microbiology Society, **55**(3), 1255–1265. ISSN 1466-5026,. Dostupné z: doi:10.1099/ijs.0.63484-0
6. Lederer T., Dvořák L., Svobodová L, Novák L.: Aplikace exogenní organických substrátů pro stimulaci biologické denitrifikace. Vodní hospodářství 4/2019
7. Oh, J., Silverstein, J., 1999. Acetate Limitation and Nitrite Accumulation during Denitrification. J. Environ. Eng. 125, 234–242. https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1999)125:3(234)
8. Pan, Y., Ye, L., Ni, B.-J., Yuan, Z., 2012. Effect of pH on N2O reduction and accumulation during denitrification by methanol utilizing denitrifiers. Water Res. 46, 4832–4840. https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.06.003
9. Wanner, J., Novák, L., Kos, M., 2018. Nový pohled na čištění odpadních vod jako nástroje k dosažení dobrého stavu vod. Sborník konference Provoz vodovodů a kanalizací SOVAK, 6.-7.11.2018, Brno, pp. 160 – 165.
10. Wisniewski, K., Kowalski, M., Makinia, J., 2018. Modeling nitrous oxide production by a denitrifying-enhanced biologically phosphorus removing (EBPR) activated sludge in the presence of different carbon sources and electron acceptors. Water Res. 142, 55–64. https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.041
11. YANG, Yiwen, Ruiting WU, Jiaxin HU, Sicheng XING, Chunbo HUANG, Jiandui MI a Xindi LIAO, 2020. Dominant denitrifying bacteria are important hosts of antibiotic resistance genes in pig farm anoxic-oxic wastewater treatment processes. *Environment International* [online]. **143**, 105897. ISSN 0160-4120. Dostupné z: doi:10.1016/j.envint.2020.105897

PRAKTICKÉ SKÚSENOSTI S KEMIRA ADVANCED WATER TREATMENT RIEŠENIAMI PRE ČOV

Pavúk Ján, Juraj Šimo

Kemifloc Slovakia, s.r.o., Volgogradská 13, 08001 Prešov, SR

Anotácia
Článok pojednáva o automatizácii a informatizácii riešenia procesov a technológií vo vodohospodárstve, najmä stokovaní a čistiarenstve, na vybraných aplikáciách, u zákazníkov spoločnosti Kemira.

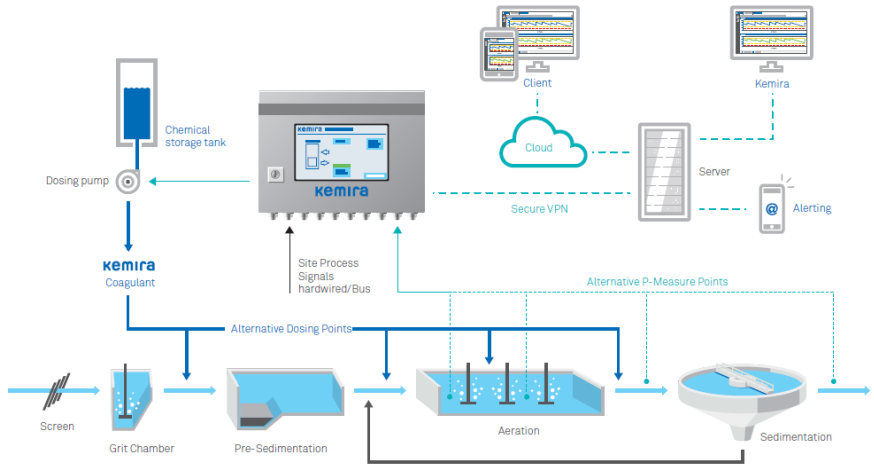
Automatizácia a digitalizácia procesov
V súlade s vlnou automatizácie a digitalizácie procesov v rôznych oblastiach aktivít a technológií, spoločnosť Kemira vyvíja a aplikuje nové projekty, použiteľné pre technologické procesy vo vodohospodárstve – najmä v stokovaní a čistení odpadových vôd, poskytujúce prevádzkové istoty a vyšší komfort monitorovania a riadenia procesov.

Kemira KemConnect, predstavuje projekty v štyroch nasledovných oblastiach:
- Kemira KemConnect P – riadenie dávky koagulantu na optimalizáciu chemického vyzrážania fosforu
- Kemira KemConnect SD – optimalizácia odvodnenia kalu aplikáciou organických flokulantov
- Kemira OCC – monitoring a eliminácia sulfánu (H_2S) v stokových sieťach a ČOV
- Kemira DEX – bezpečná metóda dezinfekcie vyčistených odpadových vôd, pred ich opätovným využitím

1. **Kemira KemConnect P - riadenie dávky koagulantu na optimalizáciu chemického vyzrážania fosforu**
   Systém zabezpečuje požadovanú kvalitu odtoku – vyzrážanie fosforu (on-line, on-time info o procesoch) a optimalizuje náklady na chemikálie využitím „fuzzy logic“ riadenia dávkovania koagulantu (s redukciou P_{PO4} priebežne v reálnom čase).
   Ďalším z pozitívnych aspektov, je tiež prevencia tvorby struvitu a redukcia s tým súvisiacej potrebnej údržby zariadení.

   Výhody automatizovaného chemického zrážania fosforu oproti klasickému (bez automatizácie):
   - Zabezpečenie stability kvality odtoku
   - Prevencia tvorby H_2S vo VN
   - Až 15% redukcia dávky koagulantu
   - Celková stabilizácia bio – procesov
   - Zvýšenie potenciálnej kapacity redukcie fosforu

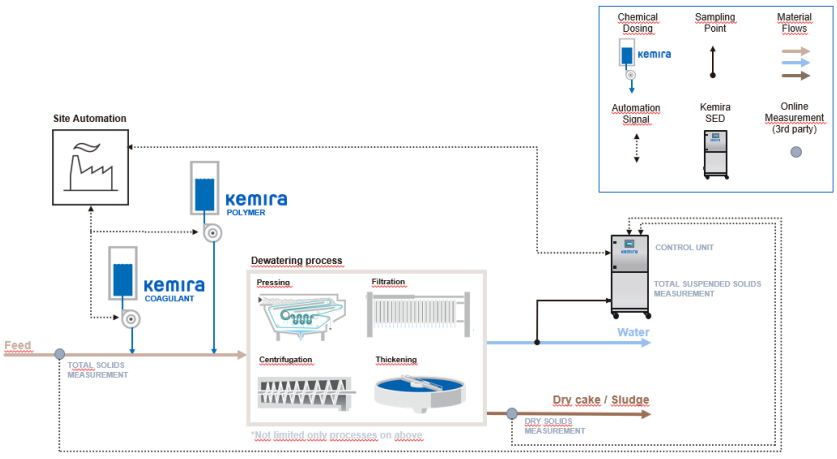
2. **Kemira KemConnect SD - optimalizácia odvodnenia kalu aplikáciou koagulantu a organických flokulantov**
   Cieľom riešenia Kemira Smart Dewatering, je zefektívnenie procesov odvodňovania kalu na ČOV, s použitím SMART technológií, akcentovaných na:
   - Zlepšenie odvodnenia kalu s jeho ďalším zhodnotením (vyššia sušina, menší objem)
   - Odstránenie nutrientov a ich recyklácia (fosfor)
   - Úspora energií
   - Zvýšenie efektívnosti procesov prostredníctvom on-line monitoringu



Obr. č. 1. Schéma procesov Kemira P_{tot} Optimisation.

Riešenie Kemira Smart Dewatering predstavuje optimalizáciu v nasledovných oblastiach:
- Výber flokulantu
- Aplikácia vhodnej dávky flokulantu a koagulantu
- Optimalizácia nastavenia odvodňovacieho zariadenia

Výhody riešenia pre zákazníka:
- Manažment chemikálií (výber typu, optimalizácia dávky) a kontinuálna optimalizácia procesov
- zvýšenie sušiny v kale 2 - 4%
- Zníženie nákladov na likvidáciu kalu
- Zníženie koncentrácie NL vo fugáte



Obr. č. 2. Ilustračné foto Kemira SD.

3. Kemira OCC (odour and corrosion control) – monitoring a eliminácia sulfánu (H_2S) v stokových sieťach a ČOV

Medzi výhody riešenia Kemira H_2S Control, oproti konvenčným riešeniam, patrí najmä:
- Kontinuálny monitoring H2S počas celého roka, bez prestávok
- Možnosť výmeny meracieho senzora a napájacej batérie priamo na mieste aplikácie
- Zálohovanie a ochrana nameraných dát
- Výdrž batérie predstavuje až 32 mesiacov od inštalácie

Obr. č. 3. Kemira H_2S Control.

Obr. č. 4. Kemira DEX jednotka

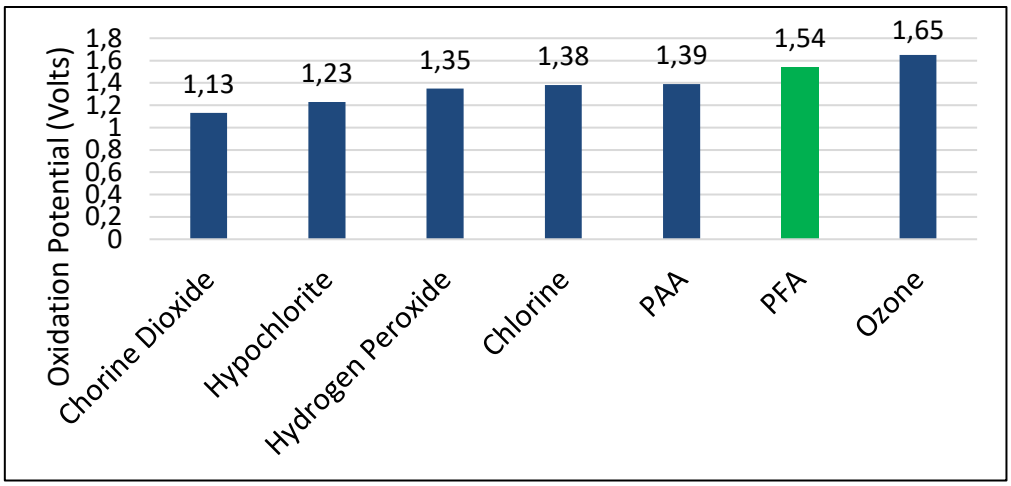
Transfer nameraných údajov:
- z meracej sondy prostredníctvom BlueTooth Smart
- na server cez GSM bránu
- pri 3G verzii sú namerané dáta prenesené cez UMTS/3G a sú permanentne dostupné

4. Kemira DEX – bezpečné riešenie dezinfekcie odpadových vôd

Kemira DEX:
- komplexná, bezchlórová metóda dezinfekcie všetkých druhov vôd, aplikovateľná v rôznych podmienkach použitia, bez reziduálnych produktov procesu dezinfekcie
- aktívnou látkou je PFA – kyselina peroxomravčia, vzniklá reakciou dvoch prekurzorov, produkovaná priamo v aplikačnej jednotke v procese dezinfekcie
- PFA musí byť aplikovaná okamžite po svojom vzniku, pre svoju krátku dobu životnosti

Výhody:
- vysoká efektívnosť vzniklých voľných radikálov (Peroxyl a Hydroxyl)
- tieto majú veľmi krátky životný cyklus a vysokú reaktivitu
- voľné radikály perforujú steny buniek.
- žiadne vedľajšie produkty rozkladu

Porovnanie ORP u rôznych dezinfekčných činidiel:

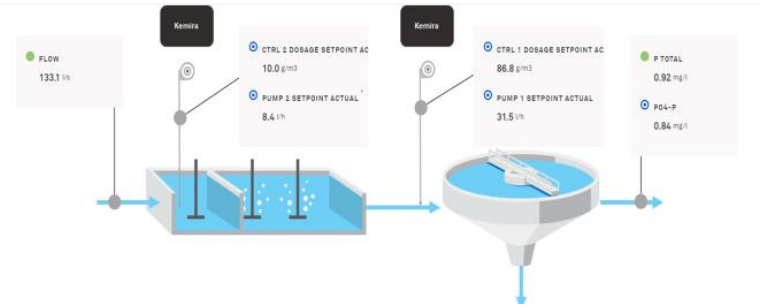


Prípadové štúdie jednotlivých oblastí aplikácií Kemira KemConnect.
Štúdie prezentujú praktické uplatnenie a prevádzkové skúsenosti každej z KemConnect aplikácií, na prevádzkach v pôsobnosti, resp. zákazníkov spoločnosti Kemira, v rámci EÚ.

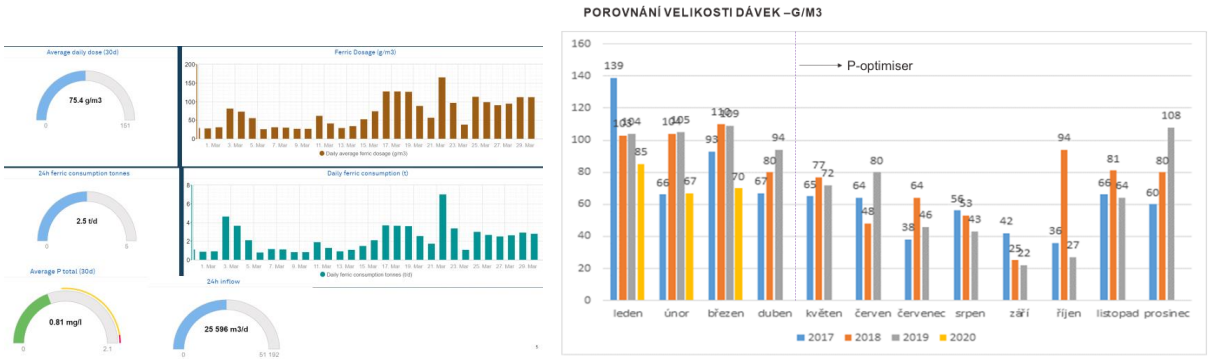
Prípadová štúdia č. 1. Kemira KemConnect P

Problém: nadspotreba, resp. poddávkovanie koagulantu
Popis aplikácie: komunálna ČOV s chemicko-biologickým zrážaním fosforu, Česká republika
Cieľ aplikácie: optimalizácia dávok a spotrieb koagulantu
Riešenie: Kemira KemConnect P – hardvér a softvér na meranie a optimalizáciu dávky koagulantu podľa aktuálnej hodnoty fosforu na odtoku ČOV

Obr. č. 5. Ilustračné foto ČOV.



Obr. č. 6. Schéma technológie, aplikačných a meracích miest.



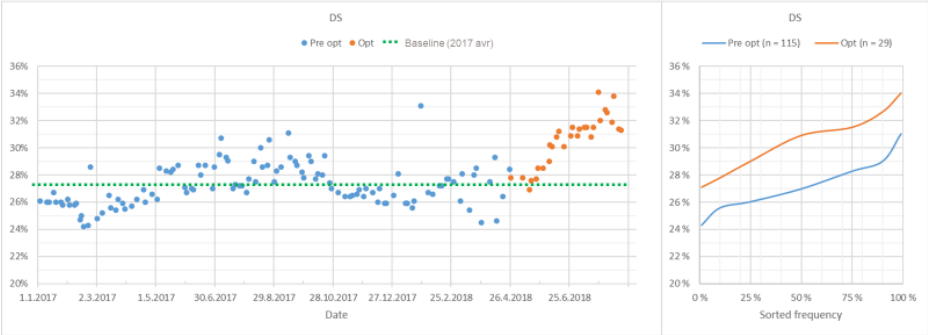
Obr. č. 7. Vizualizácia monitorovaných parametrov.

Ekonomická bilancia 2019/2020:
- náklady na prenájom zariadenia – 300 EUR/mesačne
- úspora koagulantu – cca 150 ton/ročne

Prípadová štúdia č. 2. Kemira KemConnect SD

Problém: kolísajúca sušina odvodneného kalu na ČOV
Popis aplikácie: komunálna ČOV, Holandsko
Cieľ aplikácie: optimalizácia dávok flokulantu na odvodnenie kalu
Riešenie: Kemira KemConnect SD – hardvér a softvér na meranie a optimalizáciu dávky koagulantu a flokulantu do odvodňovacieho zariadenia

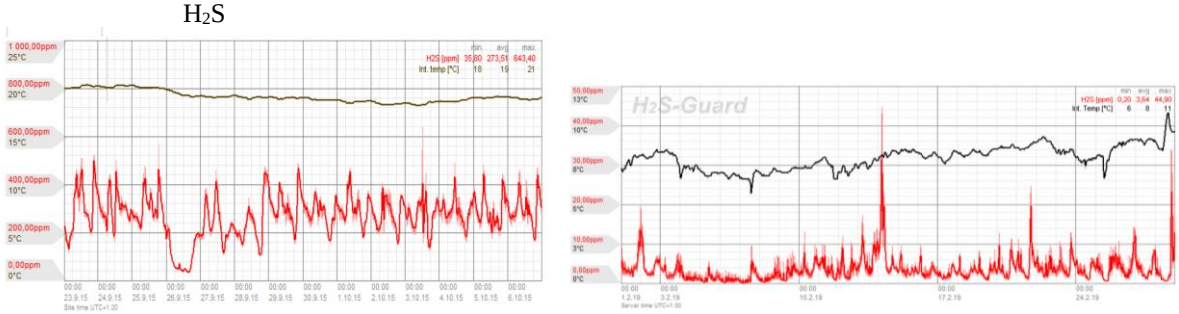
Obr. č. 8. Ilustračné foto ČOV s popisom výsledkov a prínosov aplikácie Kemira SD.



Obr. č. 9. Vizualizácia porovnania výsledkov, pred a po aplikácii.

Prípadová štúdia č. 3. Kemira OCC

Problém: zápach v stokovej sieti
Popis aplikácie: stoková sieť s komunálnymi vodami pred ČOV, Slovenská republika
Cieľ aplikácie: eliminácia H_2S
Riešenie: H_2S senzory s automatizáciou dávkovania produktu na báze Fe, eliminácia/prevencia vzniku H_2S



Obr. č. 10. Vizualizácia nameraných hodnôt H_2S pred a po aplikácii Fe.

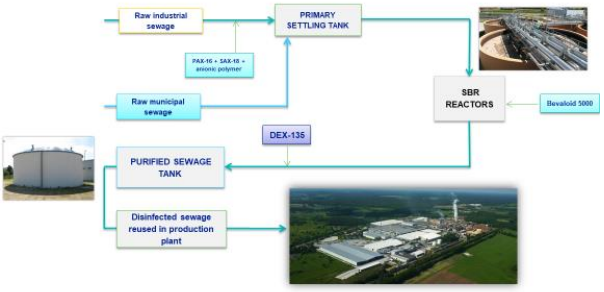
Namerané hodnoty H_2S pred aplikáciou produktu na báze Fe: 50-800 ppm
Namerané hodnoty H_2S po aplikácii Fe: 0-15 ppm
Produkt: síran železitý
Dávky: v nadväznosti na prietok odpadovej vody v kanalizácii, 60 - 72 l/hod

Obr. č. 11. Monitorovacie umiestnenie sondy H2S v prečerpávacej stanici.

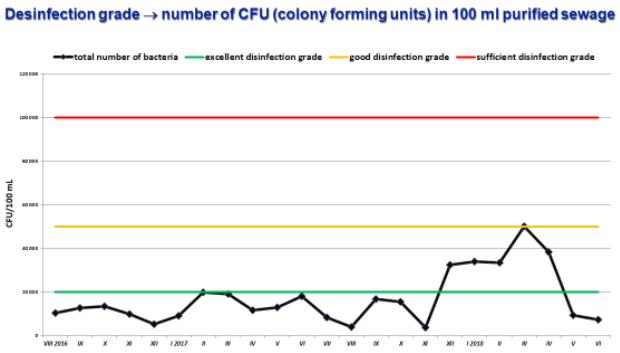
Prípadová štúdia č. 4. Kemira DEX

Problém: potreba dezinfekcie odpadovej vody na odtoku z ČOV, pred jej opätovným využívaním
Popis aplikácie: výroba produktov z dreva (MDF, OSB), Poľsko
Cieľ aplikácie: dezinfekcia odtoku ČOV a recyklácia odpadovej vody
Riešenie: Kemira DEX – dezinfekcia aplikáciou PFA

Obr. č. 12. ČOV a jednotka DEX.



Obr. č. 13. Bloková schéma procesov s aplikačným miestom.



Obr. č. 14. Grafické znázornenie výsledkov aplikácie DEX.

Záver

Článok pojednáva o automatizačných a digitalizačných riešeniach v stokovaní a čistiarenstve, predstavených spoločnosťou Kemira, aplikovateľných v štyroch hlavných oblastiach:

- Kemira P_{tot} Optimisation – riadenie dávky koagulantu na optimalizáciu chemického vyzrážania fosforu
- Kemira SD – optimalizácia odvodnenia kalu aplikáciou organických flokulantov
- Kemira H_2S Control – monitoring a eliminácia sulfánu (H_2S) v stokových sieťach a ČOV
- Kemira DEX – bezpečná metóda dezinfekcie vyčistených odpadových vôd, pred ich opätovným využitím

Uvedené riešenia sú prínosom pre vodárenskú prax, nakoľko zjednodušujú prevádzkovanie ČOV a stokových sietí, eliminujú potenciálne chyby spôsobené ľudským faktorom a skvalitňujú životné a pracovné prostredie, z hľadiska bezpečnosti práce. Ich nezanedbateľným prínosom je zníženie prevádzkových nákladov.

Literatura

1. Kemira, Informačné materiály a študijné prezentácie, Kemira KemConnect, Helsinki, 2018.

TERCIÁRNE DOČISŤOVANIE V DOMOVÝCH A MALÝCH ČOV – SPLNENIE PARAMETROV NA ODTOKU NA ÚROVNI NAJLEPŠEJ DOSTUPNEJ TECHNIKY

Ladislav Pénzes, Michal Cyprian

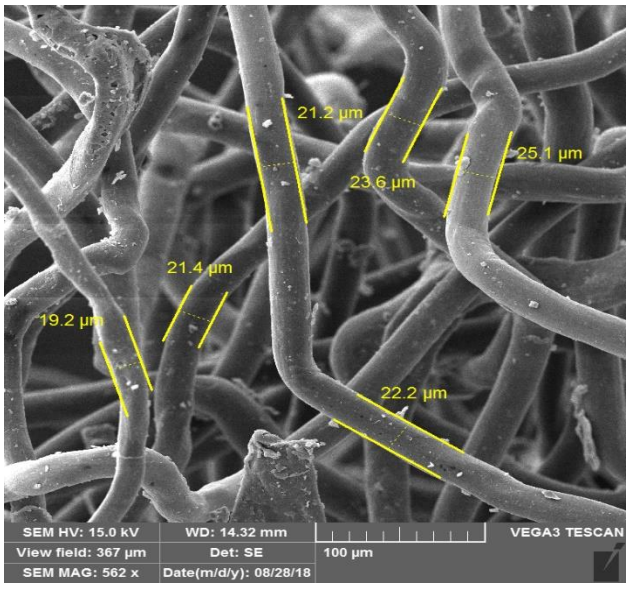
Aquatec VFL, s.r.o. , Továrenská 4054/49, 018 41 Dubnica nad Váhom

Úvod

Vo viacerých prípadoch je potrebné garantovať také hodnoty na odtoku z domových a malých ČOV, ktoré sú na úrovni najlepšej dostupnej techniky na čistenie splaškových odpadových vôd. V praxi sa to vyžaduje zriedkavo, keď sa vypúšťa do zraniteľných oblastí, chránených vodohospodárskych oblastí, alebo málo vodnatých tokov, jazier, vodárenských tokov alebo nádrží, kde sa musí brať do úvahy vplyv na recipient imisným spôsobom. Terciárnym dočistením odpadových vôd je možné vyčistené odpadové vody recyklovať. Zaujímavou možnosťou recyklácie terciárne vyčistených odpadových vôd je ich využitie na ľahkých vegetačných strechách, resp. vegetačných stenách na tienenie obytných a priemyselných budov, kde sa dajú dosiahnúť výrazné energetické úspory, lebo pre zlepšenie efektívnosti vegetačnej strechy a steny je potrebné dotovať vodu 8-10 mesiacov v roku. Pre tento účel bolo vyvinuté a otestované zariadenie na terciárne dočisťovanie biologicky vyčistených odpadových vôd pomocou biologickej filtrácie a UV-dezinfekcie.

Zariadenie na terciárne dočistenie splaškových odpadových vôd

Biologicky (sekundárne) vyčistená splašková odpadová voda odteká z domovej ČOV pre 4 EO do dočisťovacej jednotky AT6F pre 4 EO s nominálnou kapacitou 0,6 m3/d. Dočisťovacie zariadenie typu ATF pozostáva z valcovej polypropylénovej nádrže, v ktorej je piestorovo oddelená miešacia zóna, usadzovacia zóna a zóna stabilizácie kalu. V usadzovacej zóne pod hladinou vody sa nachádza horizontálna filtračná vrstva z netkaného syntetického textilného materiálu, ktorá je pretekaná zdola nahor.



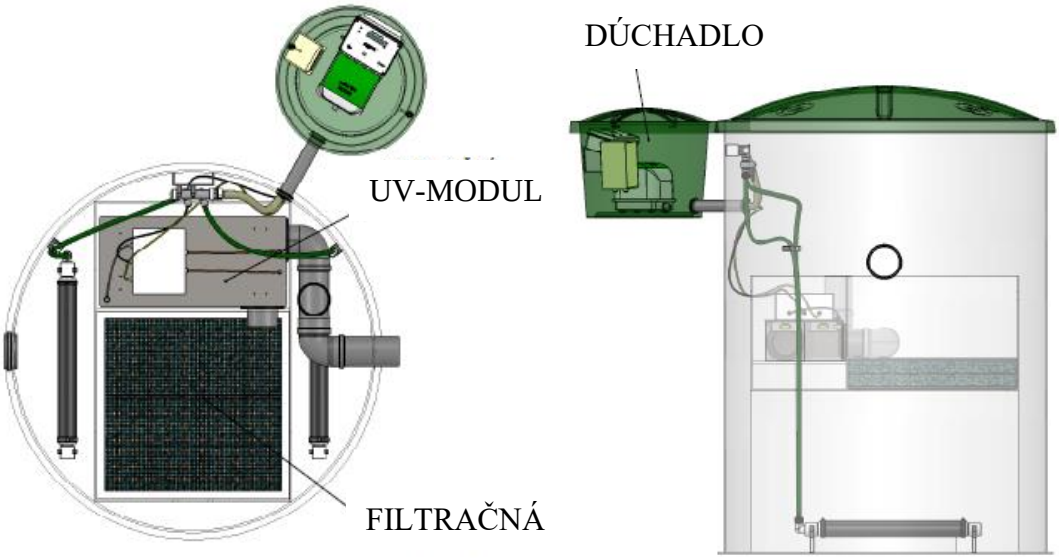
V dočisťovacej jednotke je používaný unikátny filtračný materiál STERED®. Dosky STERED® sú vyrábané z recyklácie zmiešaných odpadov zo syntetických technických textílií používaných v automobilovom priemysle. Z rovnakého materiálu je zostavená aj klimatická, energeticky aktívna vegetačná strecha (stena) STERED®.

Obr.č.1 Typická morfológia Steredových vlákien (vzorka č.5 – STERED® ID 200)[1]

V dočisťovacom zariadení ATF sa odohrávajú procesy biologickej filtrácie, fyzikálnej filtrácie, sedimentácie a dezinfekcia UV-žiarením. Miešací a kalový priestor je prevzdušňovaný jemnobublinnými elementami. Dočisťovacia jednotka bola dimenzovaná na nasledovné parametre:

Tab.č.1 Dimenzované parametre testovanej dočisťovacej jednotky AT6F

Parameter		Prítok	Odtok
CHSK-Cr	$mg.l^{-1}$	300	35
BSK_5	$mg.l^{-1}$	100	10
NL	$mg.l^{-1}$	150	10
Koliformné baktérie	KTJ v 100 ml^{-1}	10^5-10^6	200
Escherichia coli	KTJ v 100 ml^{-1}	10^4-10^5	150
Enterokoky	KTJ v 100 ml^{-1}	10^4-10^5	100



Obr.č.2 Pohľad a rez dočisťovacej jednotky s UV-modulom

Priebeh testovania účinnosti

Testovanie účinnosti prebiehalo podľa STN EN 12566-7 Malé čistiarne odpadových vôd do 50 EO. Časť 7: Prefabrikované jednotky na terciárne čistenie, od 15.4.2019 do 4.8.2019. Vzorky prítoku a odtoku boli odoberané pravidelne ako 24-hodinové zlievané vzorky odoberaných úmerne k prietoku. Vzorky aktivačnej zmesi boli odoberané ako bodové vzorky.

V rámci testovania boli vykonané nasledovné analýzy:

Prítok	teplota, CHSK-Cr, BSK_5, $N\text{-}NH_4$, N_{tot}, P_{tot}, TOC, pH, vodivosť, nerozpustené látky, usaditeľné látky, turbidita, Total coliforms, Escherichia coli, Enterococci
Odtok	Teplota, CHSK-Cr, BSK_5, $N\text{-}NH_4$, $N\text{-}NO_3$, $N\text{-}NO_2$, N_{inorg}, N_{tot}, P_{tot}, TOC, pH, vodivosť, nerozpustené látky, usaditeľné látky, turbidita, Total coliforms, Escherichia coli, Enterococci, konc.O_2
Aktivačná zmes	Teplota, sediment AZ po 30 min., MLSS, O_2

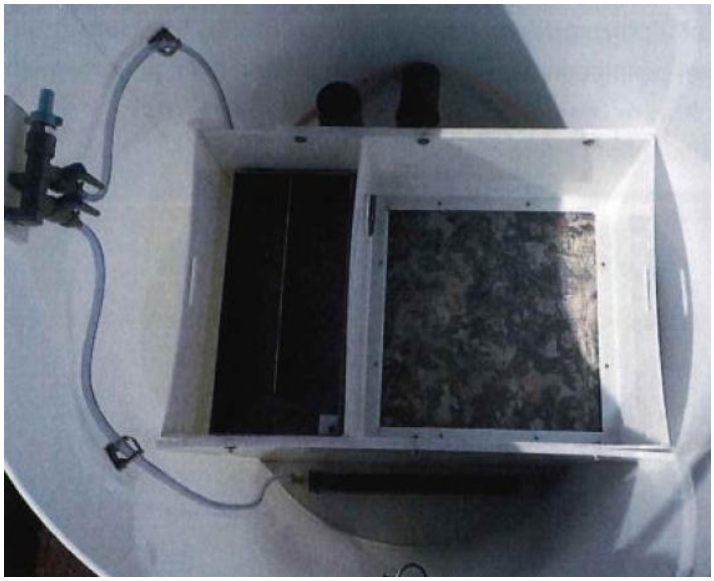
Výsledky testovania

Tab.č.2 Merané hodnoty parametrov v prítoku a odtoku dočisťovacej jednotky počas testu[2]

Parameter		Prítok		Odtok	
		min - max	priemer	min - max	priemer
CHSK-Cr	$mg.l^{-1}$	59 - 456	141	22 – 40	30
BSK_5	$mg.l^{-1}$	8 - 103	23	3 – 4	2
NL	$mg.l^{-1}$	23 - 324	101	5 – 8	4
$N\text{-}NH_4$	$mg.l^{-1}$	0,2 – 17,2	2,5	0,2 – 16,1	1,8
N_{tot}	$mg.l^{-1}$	5 - 32	17	6 – 31	14
P_{tot}	$mg.l^{-1}$	2,3 – 11,4	6,4	1,5 – 11,2	5,4
Koliformné baktérie	KTJ v 100 ml^{-1}	47700 -2419600	614720	0,5 – 165,2	3
Escherichia coli	KTJ v 100 ml^{-1}	4100 - 980400	191467	0 – 10	0,7
Enterokoky	KTJ v 100 ml^{-1}	501 - 202700	27290	2 - 4	1,9

Tab.č.3 Dosiahnutá účinnosť čistenia v dočisťovacej jednotke počas testu[2]

Parameter		Účinnosť čistenia	
		min - max	priemer
CHSK-Cr	$mg.l^{-1}$	35,6 – 93,4	70,5 %
BSK_5	$mg.l^{-1}$	62,5 – 97,1	86,1 %
NL	$mg.l^{-1}$	82,9 – 98,7	94,6 %
$N\text{-}NH_4$	$mg.l^{-1}$	0 – 88,2	38,5 %
N_{tot}	$mg.l^{-1}$	0 – 50	16,6 %
P_{tot}	$mg.l^{-1}$	0 – 63,7	17,4 %
Koliformné baktérie	KTJ v 100 ml^{-1}	-	4-log (99,99%)
Escherichia coli	KTJ v 100 ml^{-1}	-	4-log (99,99%)
Enterokoky	KTJ v 100 ml^{-1}	-	2-log (99,0%)



Obr.č.3 Testované dočisťovacie zariadenie v PIA Aachen

Diskusia, záver

Vyvinuté zariadenie na terciárne dočisťovanie biologicky vyčistených odpadových vôd preukázalo vysokú účinnosť podľa CHSK, BSK_5 a NL, ako aj podľa mikrobiologických ukazovateľov. Tým sa splnili dimenzované odtokové parametre s veľkou rezervou. Podľa očakávania boli účinnosti odstraňovania amoniakálneho dusíka, celkového dusíka a celkového fosforu relatívne nízke, avšak tieto výsledky boli ovplyvnené aj tým, že už v biologickom stupni bolo relatívne vysoké percento dusíka a fosforu odstránené.

Dosiahnuté parametre po terciárnom dočistení môžeme porovnať aj s niektorými požiadavkami na recyklované odpadové vody, ktoré sú v súčasnosti pripravované na európskej úrovni.
V pripravovanej európskej norme prEN 16941-2:2017 pre systémy na využitie sivých vôd sú navrhované nasledovné bakteriologické požiadavky na vyčistené sivé vody podľa účelu využitia[3]:

Parameter		Aplikácia rozstrekovaním	Aplikácia bez rozstrekovania		
			Splachovanie toalety	Polievanie v záhrade	Pranie
Escherichia coli	KTJ v 100 ml^{-1}	nedetekované	250	250	250
Enterokoky	KTJ v 100 ml^{-1}	nedetekované	100	100	100
Legionella pneumophila	KTJ v 100 ml^{-1}	10	-	-	-
Koliformné baktérie	KTJ v 100 ml^{-1}	10	1000	1000	1000

Pripravovaná európska direktíva na minimálne požiadavky pre znovupoužitie vôd vyžaduje nasledovné kvalitatívne požiadavky podľa kvalitatívnych tried[4]:

Kvalitatívna trieda	Indikatívna technológia	Kvalitatívne požiadavky				
		E.coli	BSK_5	NL	Zákal	Iné
		KTJ v 100 ml^{-1}	$mg.l^{-1}$	$mg.l^{-1}$	NTU	
A	Sekundárne čistenie, filtrácia a dezinfekcia	≤10	≤10	≤10	≤5	Legionella <1000 pri rozstrekovaní Vajíčka helmintov ≤1 pri polievaní pastvín
B	Sekundárne čistenie a dezinfekcia	≤100	V súlade s direktívou 91/271/EEC		-	
C	Sekundárne čistenie a dezinfekcia	≤1000			-	
D	Sekundárne čistenie a dezinfekcia	≤10000			-	

Pri porovnaní týchto parametrov s výsledkami testovania účinnosti dočisťovacieho zariadenia AT6F možno konštatovať, že výsledky spĺňajú náročné požiadavky pripravovaných legislatívnych a normovaných požiadaviek, okrem aplikácie rozstrekovaním. Dočisťované odpadové vody v zariadeniach typu ATF bude možné využiť aj na ochladzovanie budov pomocou vegetačných striech a vegetačných stien. Touto metódou bude možné dosiahnúť výrazné energetické úspory, ktoré sa prejavujú tým, že okrem bežného energetického prínosu – zníženia prestupu tepla cez strešný plášť s aplikovaním ľahkej extenzívnej vegetačnej strechy – takéto plochy, strechy sa stávajú klimatickými, energeticky aktívnymi tým, že zo svojho povrchu odparujú zadržanú alebo dotovanú vodu. Dotovanou vodou môže byť terciárne vyčistená splašková odpadová voda. Účinnosť takejto energetickej strechy na úsporách je potom až 24% (kúrenie) a až do 50 % (chladenie)[5].

Obr.č.4 Vegetačná strecha s rozchodníkmi[5]

Obr.č.5 Vegetačná strecha s doskami STERED®[5]

Literatúra

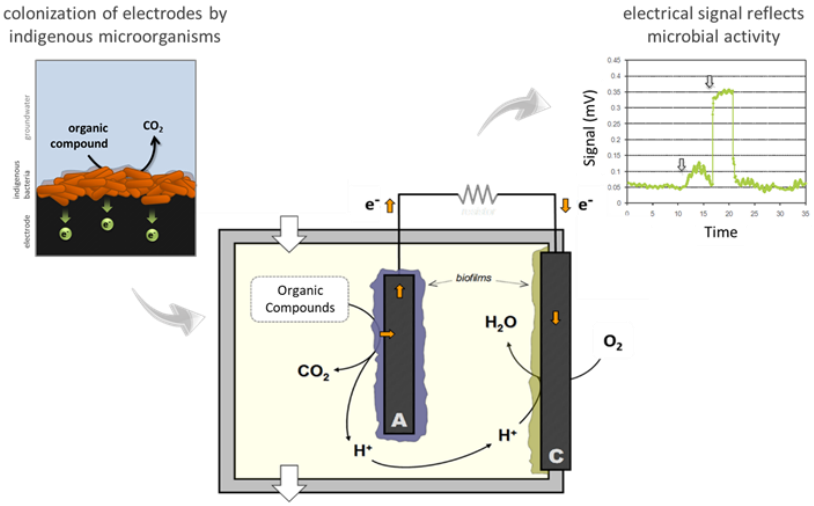
1. Report of textural assesments of Stered ID 200. Ústav chemických procesov AV Praha, 24.9.2018
2. Test report No PIA2019-T7-336S11.03.K, Aachen, Október 2019
3. DIN EN 16941-2 Vor-Ort-Anlagen für Nicht-Trinkwasser – Teil 2: Anlagen für die Verwendung von behandeltem Grauwasser, Deistche und Englishe Fassung prEN 16941-2:2017
4. Regulation (EU) 2020/… OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of.. on minimum requirements for water reuse. Brussels, 17.3.2020
5. Informačný materiál „KLIMATICKÁ, ENERGETICKY AKTÍVNA VEGETAČNÁ STRECHA - cesta k energetickej efektívnosti budovy v súlade s adaptačnými opatreniami na zmenu klímy, Ing. Dušan Mareček CEO MDM Slovakia, s.r.o., Ing. Pavel Schudich , projektový manažét MDM Slovakia,s.r.o., Ing. Juraj Plesník, CEO ,STERED® PR Krajné ,s.r.o., 31.1.2020.

ON-LINE MONITOROVANIE BSK5 A TOXICITY

Olivier SIBOURG [1], Michal Ružička[2], Miroslav Zezula[3]

[1]HYDREKA-ENOVEO, 7 allée Marius Donjon, 69009 Lyon, Francúzsko
[2,3]ECM ECO Monitoring a.s. Nevädzová 5, Bratislava, Slovenská republika
www.ecomonitoring.com

BSK5 je základný ukazovateľ organického znečistenia vôd. On-line monitorovanie jeho ekvivalentu je obtiažne. Často používané respirometrické prístroje vyžadujú pravidelnú starostlivosť o baktériovú náplň analyzátora a korelácia výsledkov s laboratórnymi metódami je problematická. Kompaktné prístroje založené na interpretácii UV absorpcie alebo prepočtu CHSK, prípadne TOC na BSK, tiež neposkytujú úplne uspokojivé výsledky.
Novým prístupom k monitorovanie BSK a toxicity je použitie mikrobiálnych biosenzorov. Princíp spočíva v použití dvoch elektród – anódy a katódy, kedy anóda je ponorená v meranej vode a ku katóde má prístup aj okolitý vzduch s okysličovacím efektom. Približne po týždni ponorenia elektród do sledovanej vody nastane ich kolonizácia vo vode prítomnými charakteristickými mikroorganizmami.



Obr.1. Princíp činnosti biosenzora NODE

Oxidačné a redukčné reakcie, ktoré sú výsledkom mikrobiálnej aktivity, spôsobujú elektrický prúd medzi anódou a katódou. Tento prúd je možné s veľmi dobrou koreláciou interpretovať ako BSK5, respektíve toxicitu vody. Ak sa vo vode objaví toxická látka, táto aktivita sa obmedzí a môže sa až zastaviť.
Usporiadanie elektród môže byť veľmi kompaktné. Jeho dôležitou vlastnosťou je, že elektródy nevyžadujú čistenie, ani elektrické napájanie.
Mikrobiálna kultúra sa udržuje úplne samočinne. Naopak, v prípade „prihorlivého servisu“ očistenie elektród na niekoľko dní senzor znefunkční. Elektrický prúd medzi elektródami, ktorý charakterizuje koncentráciu znečistenia, je možné spracovávať bežnými dátovými terminálmi.

Hlavnými aplikáciami sú monitorovanie:

- BSK5
- Toxicity
- Organickej záťaže

Monitorovanými médiami býva:

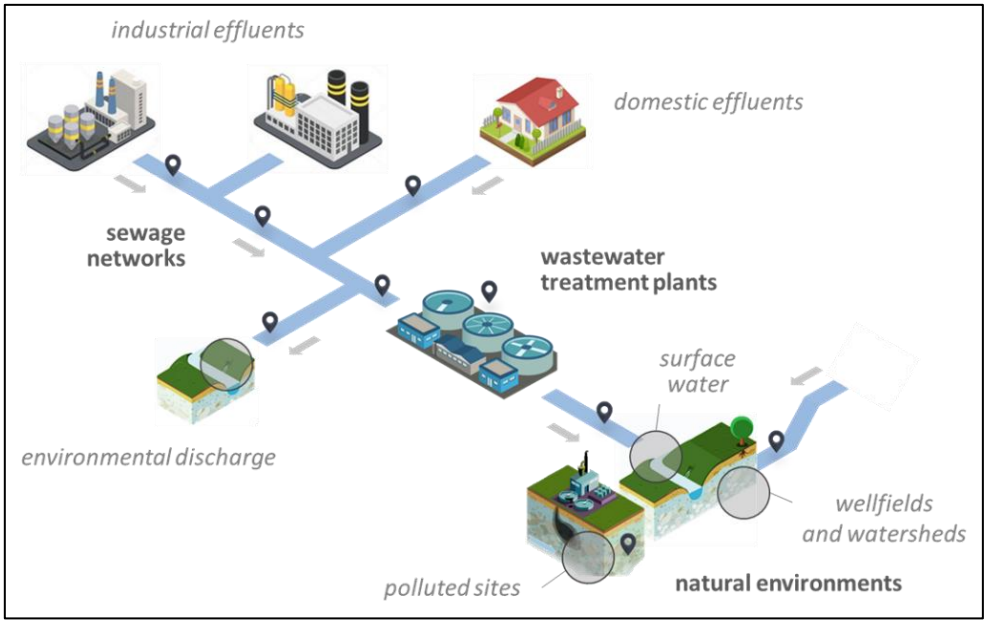
- Komunálna odpadová voda
- Priemyselná odpadová voda

- Povrchové vody
- Podzemné vody

Príklad aplikácie na prítoku do ČOV:

Zaujímavou vlastnosťou elektród je, že ak sa vložia na niekoľko dní do biologického stupňa ČOV a vytvorí sa na nich mikrobiálna vrstva, elektródy možno premiestniť do prítoku ČOV na indikáciu toxicity vody pre baktérie v ČOV. V prípade toxickej udalosti vodu potom možno presmerovať do retencie a zabrániť otráveniu baktérií v ČOV. Citlivosť elektród na tieto baktérie sa trvalo udrží, bez ohľadu na mikrobiálne zloženie odpadovej vody.

Na Obr.2. je scématicky znázornené typické umiestnenie senzorov NODE v kanalizačnej sieti v kritických bodoch siete: na výtoku z priemyselných objektov, v kľúčových bodoch siete z hľadiska možného znečistenia, na nátoku do ČOV, na výtoku do recipientu a pod.



Obr. 2.Typické umiestnenie biosenzorov v kanalizačnej sieti

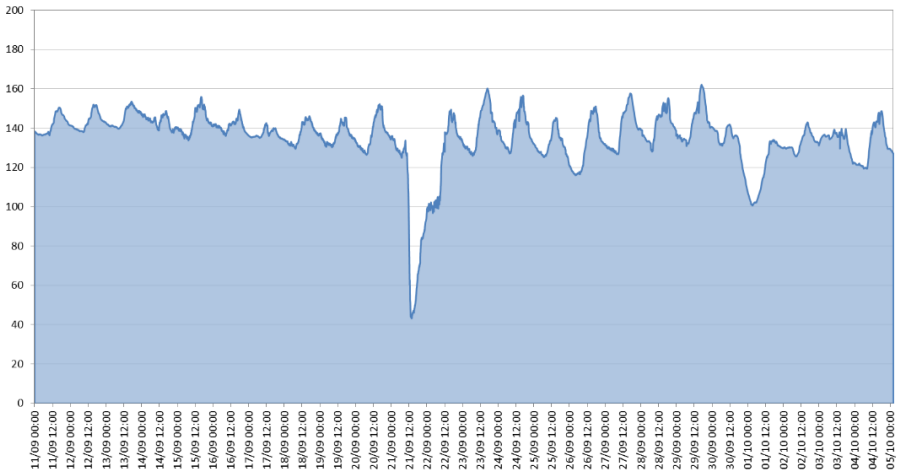
Na obrázku č.3. uvádzame meraný priebeh BSK5 a zrážok v sledovanej lokalite. Vidno poklesy BSK5 (horná krivka) vplyvom nariedenia dažďovou vodou (dolná krivka). Zohľadnenie týchto zmien pri riadení aerácie môže značne šetriť energiu a znižovať náklady prevádzky ČOV.

Obr.3. Priebeh merania BSK5 a zrážok v sledovanej lokalite

Dobrú koreláciu priebehu signálu zo senzora NODE s laboratórnym meraním BSK5 v kanalizácii dokumentuje Obr.4.

Obr. 4.

Príklad aplikácie v kanalizácii:
Na Obr.5.zobrazený reálny priebeh monitorovania kanalizačnej sekcie, nad ktorou došlo k nehode cisternového auta s kyselinou sírovou, ktorá prenikla do kanalizácie.
Priebeh zobrazuje hodnoty BSK5. Pokles hodnoty v strede priebehu je v dôsledku toxického vplyvu kyseliny. Tri významnejšie poklesy koncentrácie v pravej strane grafu boli spôsobené dažďami, ktorých zrieďovací efekt znížil hodnotu BSK5.
Systém je možné spojiť so snímačmi zrážok a „naučiť“ ho rozlišovať medzi normálnym kolísaním BSK5, vplyvu zrážok a identifikáciou toxických udalostí, pri ktorých býva charakteristickým ukazovateľom práve gradient zmeny.

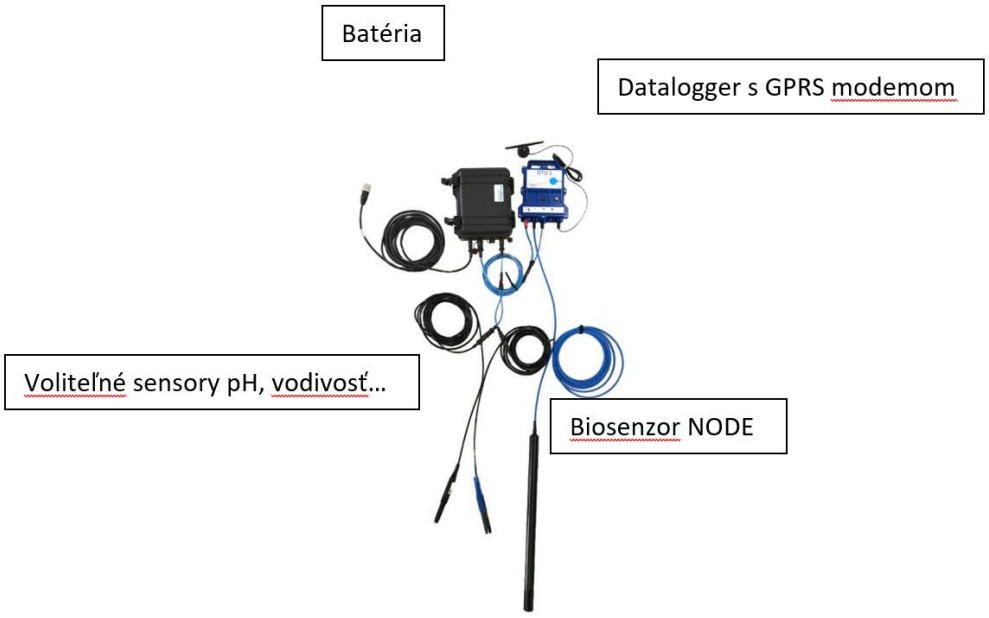


Obr.5. Priebeh monitorovania kanalizačnej siete s toxickou udalosťou

Vo vodnej analytike termín „bezúdržbového prístroja“ býva nenaplneným reklamným sloganom. Pri tejto metóde sa však skutočne napĺňa, a navyše, systém okrem batérií alebo sieťového zdroja pre dátový terminál nevyžaduje žiadne elektrické napájanie. Zdrojom elektrického signálu je samotná mikrobiálna aktivita, ktorá je vlastne meraným komponentom.

Na Obr.6 je zobrazená typická meracia zostava biosenzora NODE.

Zostava pozostáva:
- biosenzor NODE
- datalogger s GPRS modemom a anténou
- napájací zdroj dataloggera – batéria
- voliteľné senzory merania kvality vody – pH, vodivosť, atď.



Posterová sekcia

PRACIE PROCESY – ZDROJ MIKROPLASTOV V ŽIVOTNOM PROSTREDÍ

Noemi Belišová[1], Jozef Kučera[1], Anna Grenčíková[1], Ondrej Púček[2], Anh Le Phuong[3], Tomáš Mackuľak[1]

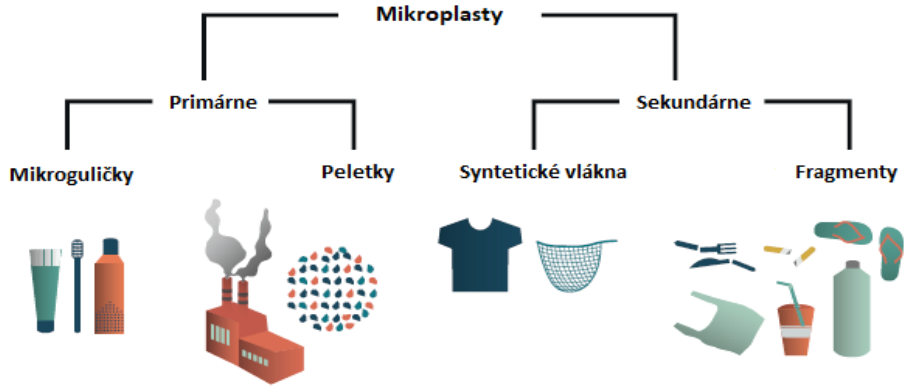
[1]Oddelenie environmentálneho inžinierstva, Ústav chemického inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37, Bratislava
[2] Bratislavská vodárenská spoločnosť a.s. Prešovská 48, Bratislava, 826 64, Slovenská Republika
[3]Department of Chemical Engineering, Faculty of Environment Chemistry and Technology, Centria University of Applied Science, Talonpojankatu 2, 67100 Kokkola, Finland
noemi.belisova@gmail.com

Abstrakt
Mikrovlákna ako aj mikroplasty patria medzi najčastejšie diskutovanú tematiku v environmentálnych odboroch. Ich vznik a výskyt v životnom prostredí je často neoddeliteľnou súčasťou nielen priemyslu, ale aj bežných domácnosti. Nezanedbateľné množstvo uvoľňujúcich sa mikrovlákien pochádza z textilného priemyslu, práčovní ako aj z bežných domových pračiek. Ich vznik je podmienený mechanickou degradáciou, teplotou prania, ako aj dobou prania.
Nakoľko bežná čistiareň odpadových vôd nie je schopná zachytiť uvoľňujúce sa mikrovlákna na odtoku, tak v životnom prostredí narastá ich koncentrácia. V danej problematike sa práve zaoberáme prestupom mikrovlákien z procesov prania či následného sušenia textilu do životného prostredia. Medzi hlavné ciele patrí analýza odpadovej vody, odchádzajúcej z pračiek používaných v domácnosti, ako aj z konkrétnej práčovne v Bratislave, ktorá denne vyprodukuje 35-40 m^3 odpadovej vody, ako aj analýza filtrov, ktoré sa používajú na zachytenie práve týchto mikroplastov na odtoku zo zariadení.
Výsledky analýzy odpadových vôd, filtrov ako aj konkrétneho zariadenia sú potrebné na získanie údajov o koncentrácií vnikajúcich mikroplastov a mikrovlákien do životného prostredia. Taktiež je potrebné získať informácie o účinnosti daných filtrov, ktoré sú zabudované v zariadení sušičky, nakoľko vysoká teplota sušenia podnecuje vznik väčšieho množstva uvoľňujúcich sa mikrovlákien do prostredia.

Kľúčové slová: mikrovlákna, mikroplasty, pracie procesy, textilný priemysel

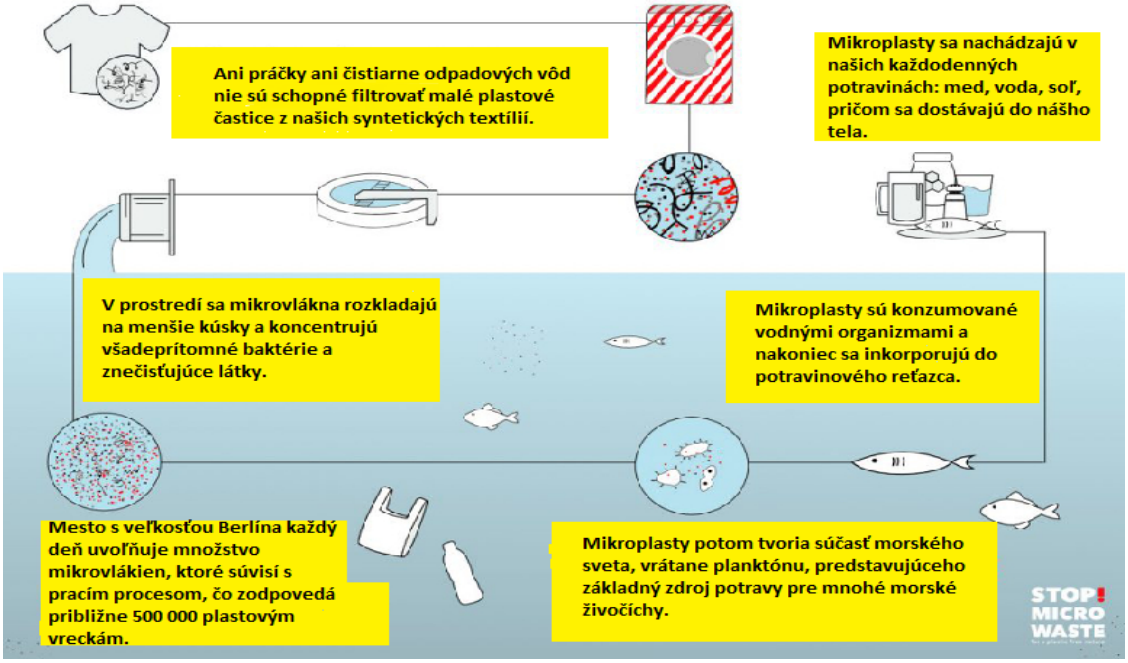
Úvod

Výskyt mikroplastov a mikrovlákien v životnom prostredí sa monitoruje už od 70-tych rokoch minulého storočia, kde prvý krát bol objavený mikroplast v morskom prostredí (Gasperi a kol., 2018). Prestup plastov do vodného prostredia závisí od rôznych zdrojov a ciest, kde značný vplyv má aj hustota osídlenia. Existuje niekoľko možných spôsobov uvoľňovania mikroplastov do životného prostredia, akými sú napr. čistiarne odpadových vôd (ČOV), a to mikroplasty či už z produktov osobnej starostlivosti alebo vlákien, ktoré boli uvoľnené počas procesov prania; aplikácia biomasy z ČOV na poľnohospodársku pôdu; prívaly dažďovej vody, opotrebované pneumatiky počas jazdy, uvoľňovanie rôznych druhov plastov počas priemyselnej výroby či atmosférické usadzovanie rôznych druhov vlákien (Fahrenfeld a kol., 2019). Ročne sa odhaduje 0,8 - 2,5 milióna ton mikroplastov, ktoré sa počas týchto procesov uvoľnia do životného prostredia (Wagner a kol., 2018). V poslednej dobe dochádza k vývoju nových aplikácií v oblasti technológií, pridávaním prvkov založených na nanotechnológiách, a to produkciou plastových nanokompozitov. Inováciami v technológiách plastového priemyslu, sa produkujú plasty, ktoré sú čím ďalej tým viac odolnejšie voči externým vplyvom a následnej degradácií (da Costa, 2018). Mikroplasty sú definované ako častice ktorých dlhší priemer je pod 5 mm (Mendoza, 2018). Mikrovlákna patria taktiež do tejto kategórie, avšak ich vláknitá štruktúra hrúbka vlákna je po celej dĺžke rovnaká (Cesa a kol., 2017). Prvé syntetické vlákna boli vyrobené z polyméru prírodného pôvodu (celulózy). Celulóza je najrozšírenejším polymérom na našej planéte. Začiatok priemyselnej výroby syntetických vlákien siaha do roku 1890, kedy francúzsky gróf Hilaire de Chardonnet spustil svoj závod na výrobu „Hodvábu Chardonnet“ (Black a kol., 1968).



Obr. 8 Rozdelenie mikroplastov podľa ich pôvodu (Germanov a kol., 2018)

Narastajúca produkcia práve textilných materiálov, ktoré sú prídavkami rôznych syntetických látok zdrojom týchto mikrovlákien, (Belišová a kol., 2019; Begum a kol., 2018) predstavuje závažné riziko kontaminácie životného prostredia. Chemické látky, pridávané do textilných materiálov sú za rôznym účelom ako je zmena farby, odolnosť, pružnosť, pozmenená štruktúra samotného materiálu. Využitie textilných materiálov, či už syntetického charakteru alebo s pridaním len určitého percenta syntetickej zložky, má uplatnenie najmä pri športových odevoch, ale aj v poľnohospodárskych a zdravotníckych ochranných odevoch (Cesa a kol., 2017).



Obr. 2 Transport mikrovlákien od zdroja až životného prostredia (Hartline a kol. 2016).

Kontakt chemickej zlúčeniny uvoľňujúcej sa z plastových materiáloch spôsobuje závažné toxikologické zmeny v živých organizmoch či už v morskom alebo inom prostredí. Pracie či sušiace procesy či už v domácnosti, alebo v práčovniach prispievajú v najväčšej miere k primárnym mikroplastov. Takýto druh mikroplastov či mikrovlákien bol analyzovaný v kale, kalových produktoch či odpadovej vode na čistiarni odpadových vôd (De Falco a kol., 2019; N. Belišová a kol., 2019). Výskyt mikrovlákien z pracích procesov je ovplyvnený rôznymi parametrami či už nastavenia zariadenia (použitá teplota prania, čas prania, počet otáčok pracieho cyklu) alebo samotného textilu (typ vlákna, štruktúra materiálu, druh vlákna) a použitých chemikálií na pranie (Hernandez a kol., 2017). Nezanedbateľným parametrom uvoľňovania mikrovlákien z praných textílií môžu byť strižné sily vlákien a zapuzdrenie samotných vlákien do jedného celku. Nakoľko mechanickým opotrebovaním dochádza k ich narušeniu, tak po určitom čase sa uvoľňuje čoraz väčšie množstvo mikrovlákien do odpadovej vody počas prania (Hernandez a kol., 2017). V zahraničí sa v poslednej dobe čoraz častejšie monitorujú odpadové vody z pracích procesov alebo práčovní či samotnej výroby textilných materiálov (De Falco a kol., 2017).

Materiál a metódy

Ako skúmaný objekt sme použili textil, v podobe športových dresov, so zložením 100 % polyester. Prací proces prebiehal pri teplote 40 °C, objem pracej vody bol 6 l. Odev bol praný v dvoch pracích programoch, a to v 45-minútovom a 30-minútovom bez použitia pracieho prášku. Zachyávanie odpadovej vody z pracieho cylu bolo na filtroch s veľkosťami 1, 25 a 100 µm. Opakovanie jednotlivých programov, resp. zachytávanie na jednotlivých filtroch bolo vykonávané v 3 identických experimentech. Každý filter, ktorý sme neskôr použili počas experimentu, bol v prvom rade odvážený na analytických váhach. Spustili sme prací program (35/45 min). Po ukončení pracieho procesu sme nádobu spolu s daným filtrom napojili na odtok, odev bol presunutý do pravej časti práčky, kde došlo k následnému vyžmýkaniu a vypúšťaniu vody do zbernej nádoby cez filter. Na filtri sa zachytával „odpad“ v podobe textilných vlákien. Filtre sa neskôr uložili do kadičiek a nechali sušiť zakryté pri laborátornej teplote 48 hodín a následne boli dosušené v sušiarni (2 hodiny při teplote 60 °C). zvážené boli na analytických váhach. Následne odpadová prefiltrovaná voda, bola dodatočne prefiltrovaná pomocou vákuovej filtrácie, s veľkosťou filtra 0,22 µm (MCE Membrane – Nitrocellulose membrane). Filtre po vákuovej filtrácií boli sušené 2 hodiny pri 105°C v sušiarni a následné zvážené. Rozdiel hmotnosti filtra pred a po praní resp. pred a po vákuovej filtrácií sme ďalej uviedli pri výpočte koncentrácie mikrovlákien (mg/l). Experiment bol vykonávaný taktiež v 3 opakovaniach. Vzorka vody po vákuovej filtrácií s filtrom 0,22 µm ako aj po filtráci s veľkosťami filtrov 1, 25 s 100 µm, bola mikroskopovaná pomocou fluorescenčného mikroskopu Nikon Eclipse Ci-L s LED zdrojom žiarenia a Nicon Plan Fluor 10x0.30 OFN25 DIC L/N1 objektívom. Obrázky boli spracované pomocou programov IC measure a IC capture. Použité bolo štyridsať násobné zväčšenie. Dominantne bola použitá modrá fluorescenčná kocka.

Obr. 3 Zariadenie, využívané na pracie procesy (vľavo práčka (wash program) so žmýkacím programom (dry program), vľavo filtre využívané na zachytenie mikrovlákien po pracom programe.

Výsledky a diskusia

Problém s výskytom mikroplastov v životnom prostredí sa dostáva rapídnym tempom do vedeckej pozornosti. Svedčí o tom aj počet vedeckých publikácií, ktorých rast je vo vedeckých databázach exponenciálny. Viaceré odborné štúdie už dokázali, že práčky na bielizeň sú jedným zo zdrojov mikroplastov a mikrovlákien vo vodnom prostredí. V danom príspevku sme sa zaoberali uvoľnovaním vlákien zo syntetického textilu počas pracích procesov.

Tab. 1 Namerané hodnoty počas pracích procesov športového textilu po dobu 45 a 30 minút.

Prací cyklus 45 min

Veľkosť filtra [µm]	Rozdiel hmotností filtra pred/po praní [g]	Koncentrácia vlákien [mg/l]
1	0,0470	7,83
25	0,0255	4,25
100	0,0047	0,78

Prací cyklus 30 min

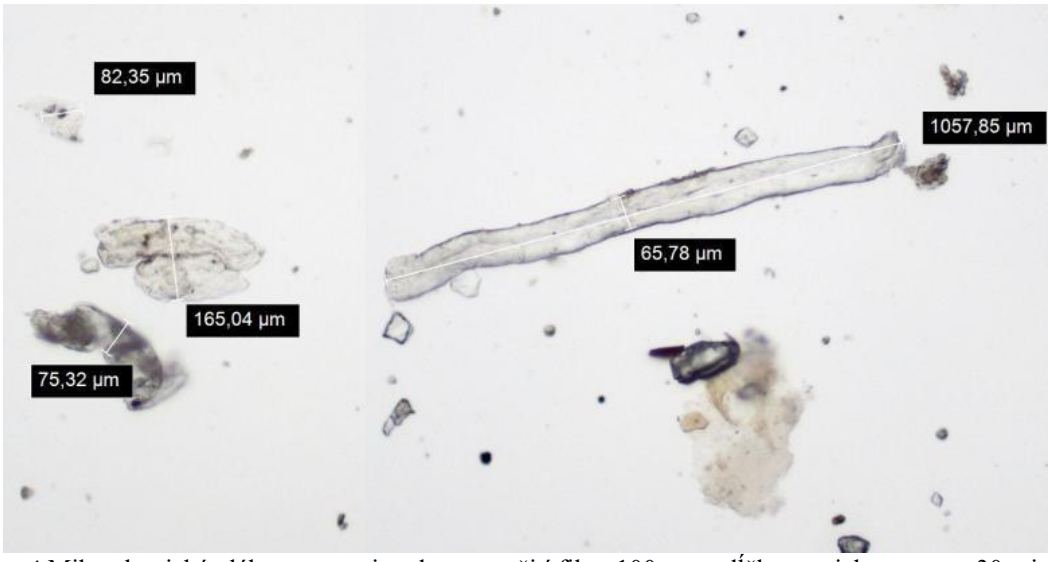
Veľkosť filtra [µm]	Rozdiel hmotností filtra pred/po praní [g]	Koncentrácia vlákien [mg/l]
1	0,0781	13,02
25	0,0697	11,61
100	0,0170	2,82

Tab. 1 znázorňuje výsledky experimentu v podmienkach prania (45 a 30 minút), ako je rozdiel hmotnosti filtrov pred a po praní a danú koncentráciu zachytených mikrovlákien pre daný typ filtra. Pozorujeme stúpajúci trend koncentrácie mikrovlákien zmenšujúcimi sa veľkosťami ôk na filtri pri dĺžke prania 45 minút. Nakoľko experiment prebiehal bez použitia pracích prostriedkov, zachytený filtrát na filtri pozostával najmä z mikrovlákien. Toto pozorovanie bolo taktiež potvrdené pomocou mikroskopie, kde boli viditeľné jednotlivé vlákna. Pri dĺžke prania 30 minút je koncentrácia vlákien vyššia, čo však nie je podľa predpokladu, čím dlhšie pranie, tým viac uvoľnených vlákien, nakoľko pri 45 minútovom praní boli koncentrácie nižšie. Vyššie koncentrácie však mohli vzniknúť opotrebovaním textílií, nakoľko experiment prebiehal stále s rovnakými dresmi, a začal pri dĺžke prania 45 minút. Pri mechanickom trení počas pracích procesov, dochádza k uvoľňovaniu a opotrebovávaniu vlákien. Vákuová filtrácia prebiehala v experimente po 30 minútovom pracom procese, kde v Tab. č 2 môžeme vidieť, že koncentrácia zachytených vlákien bola pozorovaná len po filtri 100 µm. Na Obr. 4 vidíme vlákna zachytené vo vzorke po 30 minútovom praní po filtri 100 µm. Dĺžka vlákna je väčšia ako oko filtra, avšak vlákno je užšie ako 100 µm, z tohto môžeme vidieť, že vlákna prechádzajú filtrami aj kolmo.

Tab. 2 Namerané hodnoty po vákuovej filtrácií v 100 ml vzorky odpadovej vody z pracieho procesu

Vákuová filtrácia - 0,22 µm MCE Membrane – Nitrocellulose membrane

Pracia voda po filtroch s veľkosťou [µm]	Rozdiel hmotností filtra pred/po vákuovej filtrácií	Koncentrácia vlákien [mg/l]
1	0	0
25	0	0
100	0,0004	4



Obr. 4 Mikroskopické vlákna v pracej vode po použití filtra 100 µm a dĺžke pracieho procesu 30 minút.

Pri realizácií experimentu pri reálnej prevádzke, ktorá spracováva najmäa bavnené a syntetické textílie (v sekvenovaných várkach, používaných na pranie), boli stanovené nasledovné paramatere: Celková spotreba vody sa pohybuje v priemere na úrovni 37.8 m^3/d. Koncentrácia častíc väčších ako 25 µm je 67 mg/L. V priebehu t = 24 h predstavuje množstvo týchto častíc 2.5 kg.

Záver

Výsledky, ktoré sme v rámci tejto práce získali, vyjadrujú viacero skutočností, ktoré môžu napomôcť k lepšej stratégii boja s mikroplastami v životnom prostredí. Experiment naznačuje, že použitie filtrov za pracím procesom môže byť jeden z možných spôsobov ako z časti eliminovať prienik mikrovlákien do kanalizačného systému. Do budúcna je tiež potrebné prehodnotiť, aký druh textílií je prospešnejší pre životné prostredie, nakoľko textil na báze prírodných materiálov, nemá taký dopad ako textílie zložené zo syntetických materiálov, ako napr. uvádzané športové dresy so zložením 100 % polyesteru.

Poďakovanie

Publikácia bola vytvorená v rámci projektu grantovej schémy na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov v podmienkach STU v Bratislave „Monitoring a odstraňovanie fragmentov RNA vírusu SARS-CoV-2 v odpadových vodách pomocou železanov“, „Mikroplasty vo vodách Slovenska monitoring a možnosti použitia inovatívnych postupov na ich odstránenie“, a s podporu grantu mladých výskumníkov „Domácnosti ako potenciálny zdroj mikrovlákien pre životné prostredie“ a s podporou projektu APVV-19-0250.

Literatúra

1. J. Gasperi, R. Wright, Dris, S. a kol.: Microplastics in air: Are we breathing it in?, Environmental Science and Helth, 2018, s. 1-5
2. L. M. Rios Mendoza, H. Karapanagioti a N. R. Álvarez: Micro(nanoplastics) in the marine environment: Current knowledge and gaps, Current Opinion in Environmental Science & Health, 2018, 1, s: 47-51
3. Flavia Salvador Cesa, Alexander Turra, Julia Baruque-Ramos: Synthetic fibers as microplastics in the marine environment: A review from textile perspective with a focus on domestic washings, Science of the Total Environment, 2017, 598, 1116-1129
4. Francesca De Falco , Emilia Di Pace, Mariacristina Cocca a Maurizio Avella: The contribution of washing processes of synthetic clothes to microplastic pollution, Science Reports, 9, 2019, 6633
5. Zareena Begum a K.S. Kavi Kumar: Global Environmental Requirements—Textile Industry, Springer, 978-981-10-6295-7, 2018, 61-72
6. Edgar Hernandez, Bernd Nowack and Denise M. Mitrano: Polyester Textiles as a Source of Microplastics from Households: A Mechanistic Study to Understand Microfiber Release During Washing, Environ. Sci. Technol. 2017, 51, 12, 7036-7046
7. Francesca De Falco, Maria Pia Gullo, Gennaro Gentile, Emilia Di Pace, Mariacristina Cocca, Laura Gelabert, Marolda Brouta-Agn_esa, Angels Rovira, Rosa Escudero, Raquel Villalba, Raffaella Mossotti,

Alessio Montarsolo, Sara Gavignano, Claudio Tonin, Maurizio Avella: Evaluation of microplastic release caused by textile washing processes of synthetic fabrics, Environmental Pollution, 236, 2017, 916-925

8. João Pinto da Costa: Micro- and nanoplastics in the environment: Research and policymaking, Current Opinion in Environmental Science & Health, 2018, 1,12-16
9. N. Belišová, B. Kožárová, J. Kučera, A. Vojs-Staňová, R. Grabic, T. Mackuľak: Vplyv mikroplastov na výskyt liečiv a drog v odpadových vodách. In *Voda 2019 [elektronický zdroj] : sborník přednášek a posterových sdělení z 13. bienální konference CzWA. Poděbrady, ČR, 18. - 20. září 2019*. 1. vyd. Brno : CzWA service, 2019, 232-240
10. W.B. Black a J. Preston, Man-Made fibers, 1968, 2, 297
11. Kyung Eun Lee, Environmental Sustainability in the Textile Industry, 2017, Textile Science and Clothing Technology, 978-981-10-2639-3
12. Hua Deng, Ren Wei, Wenya Luo, Lingling Hu, Bowen Li, Ya'nan Di, Huahong Shi, Microplastic pollution in water and sediment in a textile industrial area, Environmental Pollution, 2019, 258,
13. N.L. Fahrenfeld, Georgia Arbuckle-Keil, Nasrin Naderi Beni, Shannon L. Bartelt-Hunt: Source tracking microplastics in the freshwater environment, Trends in Analytical Chemistry, 2019, 112, 248-254
14. M. Wagner, S. Lambert: Freshwater Microplastics, Emerging Environmental Contaminants?, 2018, 3-8, ISBN 978-3-319-61614-8
15. N. Belišová, J. Kučera, N. Bachratá, T. Mackuľak: Occurrence of Microplastics during Washing Processes. In *11th Eastern European Young Water Professionals Conference, 1.-5.10.2019, Praha: Book of Abstracts*. 1. vyd. Praha University of Chemistry and Technology, 2019, 1-2
16. HARTLINE, N. L. et al. 2016. Microfiber Masses Recovered from Conventional Machine Washing of New or Aged Garments. In *Environmental Science & Technology*. ISSN 0013-936X, vol. 50, no. 21, p. 11532-11538.
17. GERMANOV, E. S. et al. 2018. Microplastics: No Small Problem for Filter-Feeding Megafauna. In *Trends in Ecology & Evolution*. ISSN 0169-5347, vol.33, no.4, p. 227-232.

ŽELEZANY AKO OXIDAČNÉ ČINIDLO PRE DEGRADÁCIU BENZÉNU A TOLUÉNU

Lucia Fašková, Daniela Pavúková, Emília Mališová, Ladislav Štibrányi, Ján Híveš

Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

Úvod

Znečisťovanie životného prostredia organickými látkami predstavuje jednu z najväčších ekologických obáv súčasnosti. Ak si odmyslíme znečistenie tzv. novými znečisťujúcimi látkami (z angl. emerging pollutants), t.j. znečistenie napríklad liečivami, prostriedkami osobnej starostlivosti, ftalátmi, atď., stále zostáva veľké spektrum molekúl, ktoré sa do vôd dostávajú a v ekosystéme pôsobia nepriaznivo.

Nepretržitá výroba petrochemických látok a neustále zvyšovanie mobility vedie k zvýšeným koncentráciám látok, ako sú benzén, toluén, chlórbenzén, polyaromatické uhľovodíky a mnoho ďalších, v podzemných vodách (Qiu et al., 2016). Množstvo vody potrebnej na spracovanie ropy odhaduje na 0,4 až 1,6-násobok na jednotku surovej ropy. Ak vezmeme do úvahy množstvo spracovanej ropy na celom svete, denne sa vytvorí 5,34 až 21,37 milióna kubických metrov odpadovej vody z ropného priemyslu [1]. Rafinérie sú vybavené čistiarňami odpadových vôd, ale ich účinnosť nie je stopercentná a do vodných systémov sa dostáva značné množstvo znečisťujúcich látok. Petrochemický priemysel však nie je jediným zdrojom znečisťovania životného prostredia toluénom. Benzén a toluén môžu pochádzať aj z obrábania kovov, používania a výroby farieb, výroby plastov a vlákien, farbenia textilu alebo dopravy [2]. Ďalším antropologickým zdrojom znečistenia životného prostredia sú úniky v potrubiach produktov alebo na čerpacích staniciach [3,4]. Napriek tomu, že obe látky sú prchavé, je možné ich nájsť v podzemných vodách v blízkosti priemyselných areálov a zriedkavo aj v pitnej vode [5]. Možné zdroje toluénu zahŕňajú aj prírodné zdroje, napr. nedokonalé spaľovanie počas horenia lesa [6], priesaky ropy alebo zvetrávanie exponovaného uhlia z ropných hornín [7]. Obe látky pôsobia ekotoxicky akútne aj chronicky v množstvách miligramov na liter. Existujú však aj dôkazy o subletálnych účinkoch na zvieratá, napríklad toluén má vplyv na enzymatickú aktivitu rýb, ktorá ovplyvňuje ich metabolizmus [8], zmenu hematologických parametrov rýb [9] alebo dokonca oxidačný stres a poškodenie DNA u dážďoviek [10].

Vedecká komunita sa témou odstraňovania benzénu, toluénu a im podobných organických látok významne zaoberá. V súčasnosti sa skúmajú rôzne metódy odstraňovania alebo degradácie, vrátane aplikácie metód využívajúcich hydroxylové radikály, ako napríklad ozonácia [11,12], elektrooxidácia [13,14], katalyzovaná fotooxidácia [15,16] alebo Fentonove reakcie [17,18]. Predložená práca sa zaoberá degradáciou benzénu a toluénu pomocou železanu draselného (K_2FeO_4), ktorý je považovaný za silné oxidačné činidlo, ktoré je šetrné k životnému prostrediu.

Materiály

Benzén bol zakúpený od firmy LACHEMA, o.p. Brno a toluén od firmy Centralchem s.r.o. Čistota použitých materiálov bola overená pomocou plynovej chromatografie, pričom sme zistili, že benzén má čistotu 95,5 % a toluén 88,5 %. Železan draselný s čistotou 70,0 % bol pripravený elektrochemicky z taveniny hydroxidu draselného. Železany sú známe ako silné oxidačné činidlá s oxidačno-redukčným potenciálom 2,2 V v kyslých a 0,72 V v zásaditých podmienkach. V priebehu oxidácie látok v roztoku, a teda ich redukcie, vzniká ako vedľajší produkt reakcie aj hydroxidový anión, ktorý mení pH hodnotu prostredia smerom k zásaditému. Postup prípravy železanov je možné nájsť v literatúre [19].

Experiment a metodika

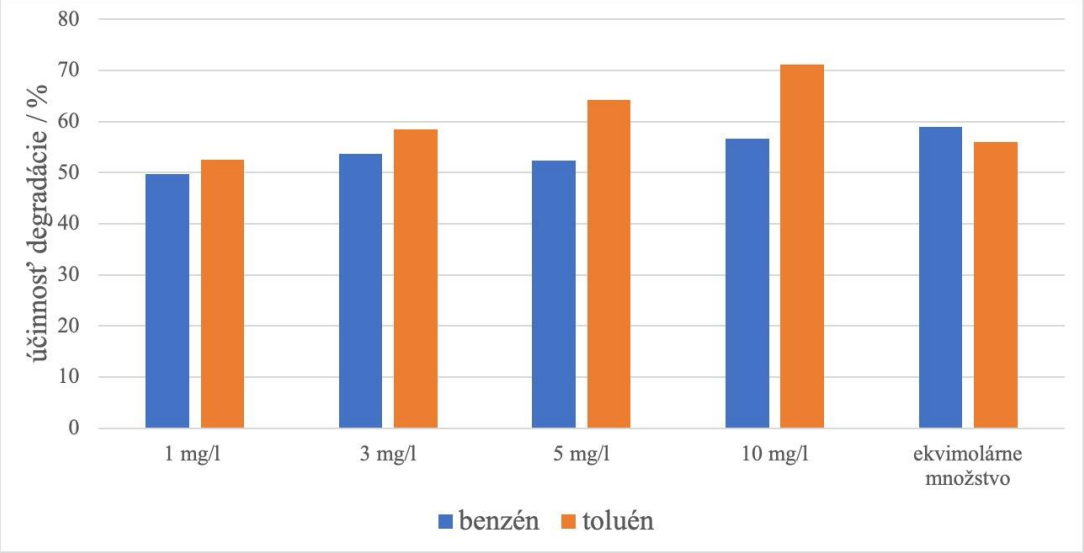
Pripravili sme zásobné roztoky benzénu a toluénu s koncentráciou 0,1 ml/l. Z každého zásobného roztoku sme odobrali päťkrát po 100 ml do Erlenmayerových baniek. Do baniek sme pridávali práškový železan draselný, tak aby koncentrácia železanového aniónu (FeO_4^{2-}) bola 1, 3, 5 a 10 mg/l. Posledné vzorky obsahovala ekvimolárne množstvo železanového aniónu k študovanej látke, t.j. 222 mg/l čistého K_2FeO_4 v prípade benzénu a 186 mg/l v prípade toluénu. Keďže rozkladným produktom železanu je hydroxid draselný, počas oxidácie sme merali aj hodnotu pH pomocou pH metra, a to okamžite po pridaní železanu a tiež 10, 20 a 30 minút po pridaní. Po 30 minútach bol roztok prefiltrovaný cez striekačkový filter a analyzovaný pomocou vysokoúčinnej

kvapalinovej chromatografie. Použili sme vysokoúčinný kvapalinový chromatograf Thermo Fisher UltiMate 3000 Rapid Separation. Komponenty chromatografu a podmienky: detektor: UltiMate DAD, kolóna: SUPELCOSIL LC-18 250 mm x 4,6 mm x 5 µm, vlnová dĺžka detektora: 254 nm, mobilná fáza: metanol-voda v pomere 8:2 v izokratickom móde, objemový prietok mobilnej fázy: 0,6 ml/min, tlak v kolóne: 136 bar.

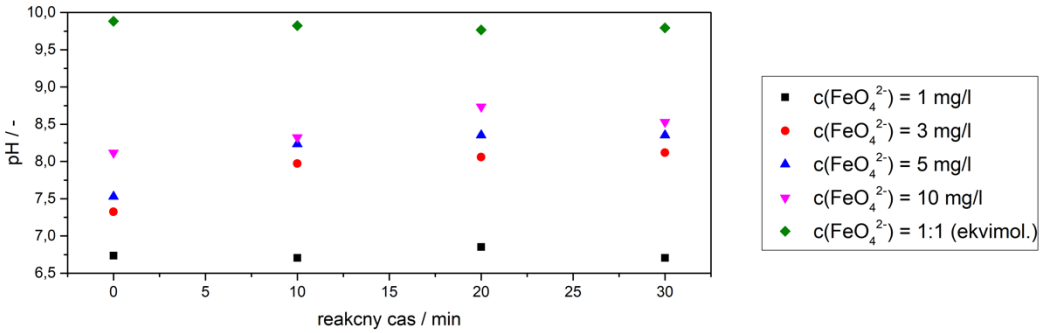
Výsledky merania

Benzén

Degradácia benzénu železnom draselným poskytla najvyššiu účinnosť pri najvyššej koncentrácii železanového aniónu, teda pri ekvimolárnom množstve, a to 58,9 %. Naopak, pri najnižšej koncentrácii sme dokázali zdegradovať 49,8 % pôvodného množstva benzénu. Údaje zo všetkých meraní sú uvedené na Obrázku 1. Vzhľadom na fakt, že pri experimente s ekvimolánym množstvom železanového aniónu sme použili vyše 200-násobne vyššie množstvo ako pri experimente s najnižšou účinnosťou, môžeme usúdiť, že aj použitie menších množstiev železanov je pomerne úspešné v degradácii benzénu. Dalo by sa očakávať, že odstránenie pri ekvimolárnom množstve bude úspešnejšie, avšak existuje vysvetlenie pomocou oxidačno-redukčného potenciálu železanov. Ako bolo uvedené vyššie, pri vyššom (zásaditom) pH majú nižší oxidačno-redukčný potenciál, a sú teda slabšími oxidovadlami ako pri nižšom (kyslom) pH. Na doplnenie, pri najnižšej koncentrácii sme nezaznamenali významnú zmenu pH, avšak pri ekvimolárnom množstve bola táto zmena výrazná, čo je možné vidieť na Obrázku 2. Hodnota pH zásobného vodného roztoku benzénu bola 5,98. Čo sa týka oxidačných produktov, v chromatografickom zázname sme pozorovali dva produkty, ktoré boli polárnejšie ako pôvodná molekula.



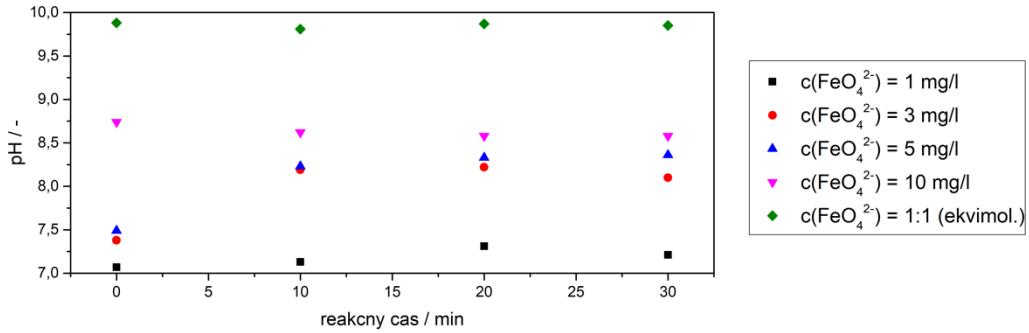
Obr. 1: Účinnosti degradácie benzénu (modrý) a toluénu (oranžový) pri použití železanu draselného, údaje pre použité množstvo predstavujú koncentráciu železanového aniónu (FeO_4^{2-})



Obr. 2: Zmena v hodnotách pH pri degradácii benzénu železanom draselným

Toluén

Oxidácia toluénu železanom draselným poskytla podobné výsledky ako v prípade benzénu, ako je vidieť na Obrázku 1. Maximálna dosiahnutá účinnosť bola 71,2 % pri použití 10 mg/l železanového aniónu. Najmenšiu mieru degradácie sme dosiahli pri najmenšom použitom množstve 1 mg/l železanu, a to 52,5 %. Čo je zaujímavé, v prípade toluénu nedokázalo ekvimolárne pridané množstvo železanu dosiahnuť lepšiu účinnosť ako približne 60-násobne nižšia koncentrácia (3 mg/l), čo má opäť teoretickú oporu v hodnote oxidačno-redukčného potenciálu vzhľadom k pH prostredia. Čo sa týka zmeny pH, s vyšším množstvom pridaného železanu smerovali hodnoty pH do zásaditejších, a to najviac pri ekvimolárnom množstve. Namerané hodnoty pH sú uvedené v Obrázku 3. Produktmi oxidácie boli dve látky s polárnejším charakterom v porovnaní s toluénom.



Obr. 3: Zmena v hodnotách pH pri degradácii toluénu železanom draselným

Záver

Vykonanými experimentami sme dokázali, že je možné oxidovať benzén a toluén vo vodných roztokoch použitím elektrochemicky pripraveného železanu draselného. Najvyššie dosiahnuté účinnosti boli 58,9 % v prípade benzénu a 71,2 % v prípade toluénu. Rovnako sme potvrdili vplyv hodnoty pH na účinnosť degradácie železanov.

Poďakovanie

Autori príspevku ďakujú za finančnú podporu, ktorá bola poskytnutá v rámci projektu OP VaV ITMS 26240120034 a vďaka podpore MŠVVaŠ SR v rámci projektu VEGA 1/0343/19. Práca bola taktiež podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV 17 0183 a Grantovou schémou na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov v podmienkach STU v Bratislave (ElCapFe).

Literatúra

1. Singh R.L., Singh R.P.: Advances in biological treatment of industrial waste water and their recycling for a sustainable future. Springer, Singapore (2019)
2. European Chemicals Bureau: European Union Risk Assessment Report Toluene. Office for Official Publications of the European Communities, Italy (2003)
3. van der Meijde M. et al.: A spectral - geophysical approach for detecting pipeline leakage. Int J Appl Earth Obs 11(1): 77–82 (2009)
4. dos Anjos Santos M. et al.: Human risk assessment of benzene after a gasoline station fuel leak. Rev. Saúde Públ 47(2): 335–344 (2007)
5. Leutsch F., Bertkow M.: A short primer on benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX) in the environment and in hydraulic fracturing fluids. Dostupné online: https://environment.des.qld.gov.au/__data/assets/pdf_file/0020/87140/btex-report.pdf (2010)
6. Barboni T. et al.: Volatile and semi-volatile organic compounds in smoke exposure of firefighters during prescribed burning in the Mediterranean region. Int J Wildland Fire 19(5): 606–612 (2009)
7. Barberes G.A. et al.: Groundwater Natural Contamination by Toluene in Beja and Faro Districts. PortugalGeosci. 8(1), 9 (2018)
8. Dange A.D., Masurekar V.B.: Toluene toxicity: Effects of sublethal levels on enzyme activities in seawater adapted tilapia (Sarotherodon mossambicus Peters). J. Biosci. 3(2): 129–134 (1981)
9. Inyang I.R. et al: Effect of Toluene on the Organosomatic Indices and Electrolytes in the Liver and Muscle of Adult Clarias Gariepinus. MOJ Toxicol. 4(6): 440–444 (2008)
10. Liu Y. et al.: Oxidative stress and DNA damage in the earthworm Eisenia fetida induced by toluene, ethylbenzene and xylene. Ecotoxicology 19: 1551–1559 (2010)

11. Kuo C.H., Chen S.M.: Ozonation and peroxone oxidation of toluene in aqueous solutions. Ind. Eng. Chem. Res. 35: 3973–3983 (1996)
12. Sekiguchi K. et al.: Ozone-Assisted Catalysis of Toluene with Layered ZSM-5 and Ag/ZSM-5 Zeolites. Catal Commun 4(5): 247–252 (2003)
13. Farinos R.M., Ruotolo L.A.M.: Comparison of the electrooxidation performance of three-dimensional RVC/PbO2 and boron-doped diamond electrodes. Electrochim. Acta 224: 32–39 (2017)
14. Rabaaoui N. et al.: Anodic oxidation of nitrobenzene on BDD electrode: Variable effects and mechanisms of degradation. Sep. Purif. Technol. 107: 318–323 (2013)
15. Xu T. et al.: Isolated Pt single atomic sites anchored on nanoporous TiO2 film for highly efficient photocatalytic degradation of low concentration toluene. J. Hazard. Mater. 388: 121746 (2020)
16. Kim S.R. et al.: Phenol degradation using an anodized graphene-doped TiO2 nanotube composite under visible light. Appl. Surf. Sci. 477: 71–78 (2019)
17. Huling S.G. et al.: Fenton-like initiation of a toluene transformation mechanism.Water Res. 45(16): 5334–5342 (2011)
18. Ramteke L.P., Gogate P.R.: Treatment of toluene, benzene, naphthalene and xylene (BTNXs) containing wastewater using improved biological oxidation with pretreatment using Fenton/ultrasound based processes. J Ind Eng Chem 28: 247–260 (2015)
19. Kubiňáková E. et al.: Electrolytic ferrate preparation in various hydroxide molten media. J. Appl. Electrochem. 45: 1035–1042 (2015)

APLIKÁCIA ŽELEZANOV - EKOLOGICKÝCH OXIDAČNÝCH ČINIDIEL DO ODPADOVÝCH VÔD

Benköová Michaela, Mališová Emília, Híveš Ján, Červenková Andrea, Pavúková Daniela, Fašková Lucia

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Oddelenie anorganickej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
michaela.benkoova@stuba.sk

Súčasný stav

Súčasným problémom odpadových, povrchových a taktiež podzemných vôd je narastajúce znečistenie veľkého množstva rôznych, ťažko degradovateľných mikropolutanov (farmaceutiká, čistiace prostriedky, pesticídy, produkty každodennej hygieny). Rôzne štúdie sa zameriavajú na možnosti odstraňovania týchto nežiaducich látok z vôd rôznymi pokročilými oxidačnými metódami (AOPs). Ako ekologická možnosť úpravy vôd sa javí použitie železanov.

Železany

Železany sú zlúčeniny, v ktorých sa železo nachádza v oxidačnom stupni VI. Sú to tuhé kryštalické látky s tmavofialovým sfarbením. Tieto látky sa vo vodách správajú ako koagulačné, dezinfekčné a oxidačné činidlo zároveň. Rozkladajú stabilné anorganické, organické aj biologické látky a pri ich rozklade nevznikajú žiadne karcinogénne či toxické produkty, ale len látky bežne sa nachádzajúce v životnom prostredí (oxidy železa najmä Fe_2O_3). Taktiež sa využívajú v organických syntézach, v koróznom inžinierstve alebo v galvanických alkalických článkoch. Majú vysoký redoxný potenciál, od ktorého sa odvíja ich vysoká reaktivita, ale zároveň aj pomerne nízka stabilita. Kvôli problémom so stabilitou nie je možné skladovať železany dlhší čas, pretože sa postupne znižuje ich čistota. Existujú dve možnosti prípravy železanov, a to chemické a elektrochemické metódy. Pri chemických metódach sa jedná o viackrokové syntézy využívajúce široké spektrum rôznych chemikálii. Elektrochemické metódy sú pomerne jednoduché jednokrokové syntézy, pri ktorých sa železan vylučuje z alkalického roztoku hydroxidov [1,2].

Stabilita a možnosti jej zvýšenia

Pri štúdiu stability železanových roztokov sa uvažuje príprava a stabilizácia železanu vo vode optimalizovaním podmienok prípravy alebo pridaním koexistujúcih iónov a pufrov [3]. Možnosti stabilizácie železanov v kvapalných roztokoch a v tuhom skupenstve boli predmetom záujmu viacerých výskumných skupín [4-9].

Walz a kol. [4] študovali stabilizáciu železanu bárnatého pomocou nanopórových povlakov oxidu kremičitého a oxidu titaničitého pre použitie v alkalických článkoch a lítiových batériách.

Zhang a kol. [5] skúmali kompozitné povlaky Y_2O_3-ZrO_2 použité na zlepšenie stability a prenosu náboja K_2FeO_4 katód v alkalickom elektrolyte hydroxidu draselného.

Licht a kol. [6] zistili, že povlak 5 % -ného manganistanu draselného v acetonitrile bol schopný vylepšiť stabilitu železanu bárnatého.

Viaceré výskumy na zlepšenie stability železanov použili kombináciu organických zlúčenín a anorganických materiálov. Pri potiahnutí K_2FeO_4, používaného ako katodický materiál pre alkalické superiónové batérie, časticami ftalocynínu, H_2Pc. Ukázalo sa, že rozklad K_2FeO_4 v elektrolyte bol poťahom H_2Pc očividne potlačený [7]. Výrazne sa zvýšila stabilita aj K_2FeO_4 elektród ich potiahnutím 2,3-naftalocyanínom ($C_{48}H_{26}N_8$) voči nepotiahnutým elektródam [8]. Taktiež bola zvýšená stabilita K_2FeO_4 katód vo vlhkom vzduchu a roztoku elektrolytu KOH použitím tetrafenylporfyrínových (TPP) povlakov (8 hmot. %) [9].

Cieľom tejto práce bolo použitie elektrochemicky pripravovaného železanu draselného do modelových vzoriek vôd kontaminovaných zvolenými mikropolutantmi a do vzoriek odobraných z reálnych odpadových vôd, obsahujúcich celú škálu rôznych kontaminantov. Zároveň sa porovnávala účinnosť degradácie práškového železanu draselného o rôznej čistote. Spektrofotomoetrickou analýzou bola určovaná čistota použitého železanu draselného. Degradačná účinnosť vybraných mikropolutantov v modelových roztokoch bola stanovená pomocou vysokoúčinnej kvapalinovej chromatografie. Degradačná účinnosť v reálnej odpadovej vode odoberanej z výtoku

zo zdravotníckeho zariadenia bola vyhodnocovaná kombináciu hmotnostnej spektrometrie s kvapalinovou chromatografiou.

Experimentálna časť

Železan draselný, K_2FeO_4 využívaný v experimentálnej časti bol pripravený priamo na Oddelení anorganickej technológie OAT, Slovenskej technickej univerzity (STU) v Bratislave. Bol pripravovaný elektrochemicky s použitím obetovanej anódy zo železnej zliatiny a vodného roztoku hydroxidu sodného. Následne bol vyzrážaný s hydroxidom draselným, a tým sa získal tuhý železan draselný.

Používaný bol komerčne dostupný zeolit (prírodné adsorpčné činidlo s pórovitou štruktúrou) ZeoCem Micro od firmy ZEOCEM. Požívané boli 2 frakcie o rôznej zrnitosti označené ako B a C, pričom veľkosť zŕn v jednotlivých frakciách bola:

B = 0,2 mm
C = (0,2 - 0,5) mm

Pri UV-VIS spektrofotometrickej analýze bol na rozpustenie železanu používaný 20 %-ný roztok NaOH (p.a.), čistoty 99 % od firmy CENTRALCHEM a deionizovaná voda.

Pri HPLC analýze bola používaná destilovaná voda pripravená v destilačnej aparatúre.

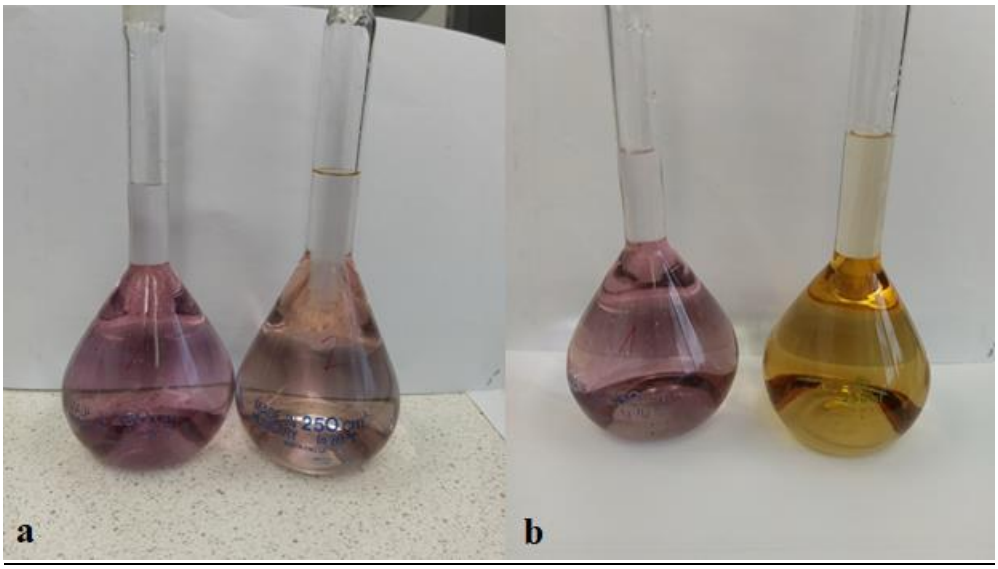
Kofeín (p.a.) o čistote min. 99 % bol zakúpený od firmy Sigma-Aldrich a karbamazepín (p.a.) o čistote min. 98 % bol tiež od firmy Sigma-Aldrich a skladovaný pri teplote 4 °C.

Výsledky a diskusia

Aplikácia železanov do modelových vzoriek

Železany boli aplikované do modelových roztokov karbamazepínu a kofeínu a tie boli následne analyzované pomocou HPLC. K dispozícii boli železany, ktorých čistota sa stanovila spektrofotometricky. Priemerná hodnota čistoty menej čistého železanu dosahovala 28,06 %, koncentrovanejší železan dosahoval čistotu až 74,65 %.

Účinnosť degradácie železanmi bola overovaná v zásobných roztokoch karbamazepínu a kofeínu s koncentráciou 10 $mg.l^{-1}$ pomocou HPLC analýzy. Mobilnú fázu tvorilo 500 ml acetonitrilu (ACN) v 500 ml vody (50:50 ACN:H_2O) pufrované 0,68 g KH_2PO_4 a 0,5 ml trietylamínu (TEA). Pracovalo sa pri prietoku 1,7 $ml.min^{-1}$ a tlaku 75 bar. Pre porovnanie účinnosti železanov rôznej čistoty, sa aplikovali do znečistených vodných roztokov 6,4 mg 28 %-ného a 75 %-ného železanu. Po pridaní železanov rôznej čistoty sa pozorovali výrazné zmeny v zafarbení a v následnom odfarbovaní sa zásobných roztokov, najmä roztokov CBZ (obr. 1). Už tieto farebné rozdiely indikovali možnú rozdielnosť degradačných účinkov aj napriek rovnakému množstvu použitej aktívnej zložky. Tiež sa do roztokov aplikovali samotné zeolity, jemnejšia a hrubšia frakcia, zeolity B a C. Výsledky sú zhrnuté v tabuľkách 1 a 2. Z výsledkov je zrejmé, že pri použití 75 %-ného Fe(VI) vzrástla účinnosť degradácie pri karbamazepíne v porovnaní s 28 %-ným Fe(VI) takmer dvojnásobne a pri kofeíne to bolo viac ako päťnásobne. To znamená, že na účinnosť má vplyv aj čistota použitého železanu, nie len koncentrácia, a tá závisí od spôsobu prípravy.



Obr. 1: Vizuálne rozdiely v dôsledku aplikácie železanov čistoty 28 % a 75 % do zásobného roztoku CBZ.
a. ihneď po aplikácii **b.** po 20 minútach

Tab.1. Overenie účinnosti degradácie železanmi a zeolitmi v modelových roztokoch karbamazepínu

Špecifikácia/prídavok	**čas pôsobenia/ min**	**Plocha píku**	**Účinnosť degradácie/ %**
štandard	-	4,1735	-
	-	4,0784	-
	-	4,0511	-
Fe (VI) (28 %)	165	3,4738	15,29
	180	3,3881	17,38
	190	3,3530	18,24
Fe (VI) (75 %)	190	2,7818	32,17
	205	2,7642	32,60
zeolit B	-	3,3841	15,04
	-	3,4327	16,30
zeolit C	-	3,4137	16,76
	-	3,3690	17,85

Tab. 2 Overenie účinnosti degradácie železanmi a zeolitmi v modelových roztokoch kofeínu

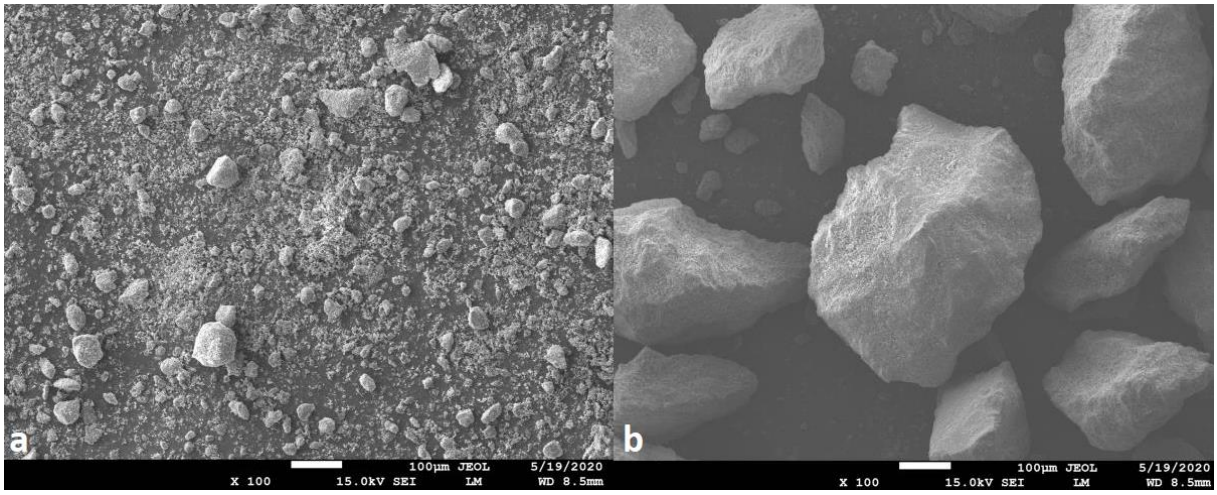
Špecifikácia/prídavok	**čas pôsobenia/ min**	**Plocha píku**	**Účinnosť degradácie/ %**
štandard	-	1,6926	-
	-	1,6298	-
Fe (VI) (28 %)	30	1,6169	2,67
	30	1,6301	1,87
Fe (VI) (75 %)	30	1,4300	13,92
	30	1,4790	10,97
zeolit B	-	1,4328	13,75
	-	1,4489	12,78
zeolit C	-	1,6121	2,96
	-	1,5892	4,33

Pre čo najlepšie priblíženie sa reálnym hodnotám mikropolutantov v odpadových vodách sa znížili koncentrácie karbamazepínu a kofeínu na čo najnižšie, pomocou HPLC, detekovateľné hodnoty, a teda 1 $mg.l^{-1}$ pre CBZ a 2 $mg.l^{-1}$ pre kofeín. Do týchto modelových roztokov boli aplikované železany zatabletované v zeolite B, pričom koncentrácie 28 %-ného železanu v tabletách boli 6,72 $mg.l^{-1}$ a 2,8 $mg.l^{-1}$. V prípade takto koncentrovaných zásobných roztokov oboch študovaných mikropolutantov bol degradačný účinok 100 % pre obe kombinácie zmesí železan-zeolit. Úplné odfarbenie roztokov po pridaní tabliet bolo pozorované do 30 minút pri koncentrácii Fe(VI) 2,8 $mg.l^{-1}$ a do 60 minút pri koncentrácii Fe(VI) 6,72 $mg.l^{-1}$.

Definovanie rozdielnej degradačnej účinnosti rôznych železanov i zeolitov

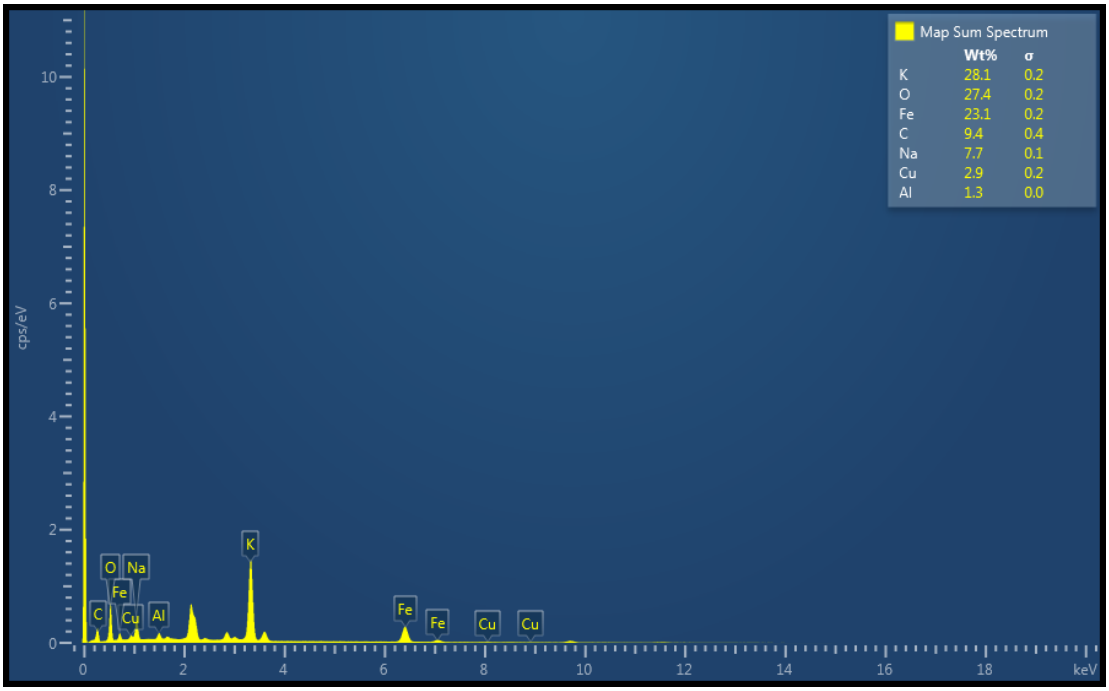
Snahou skenovacieho elektrónového mikroskopu (SEM) a energeticky disperznej röntgenovej spektroskopie (EDS) bolo vysvetliť rozdielne degradačné účinnosti pri použití zeolitov rôznych frakcií a zároveň pri aplikácii železanov o rozdielnej čistote.

Metóda SEM bola využitá na analýzu povrchov a štruktúry používaných zeolitov. Vďaka snímkam získaným zo skenovacieho mikroskopu je možné detailnejšie porovnať štruktúry jednotlivých frakcií (obr. 2). Zatiaľ čo jemnejšia frakcia B mala skôr práškovú štruktúru (obr. 2a), hrubšiu frakciu C tvorili väčšie hrudky (obr. 2b). V dôsledku hrubšej štruktúry (a teda výrazne rozdielnejšej veľkosti a distribúcie pórov) bola frakcia C horšia pre adsorpciu kofeínu než frakcia B, zatiaľ čo pri karbamazepíne nemala rozdielna zrnitosť vplyv na degradačnú účinnosť (teda na mieru adsorpcie CBZ do zeolitu).

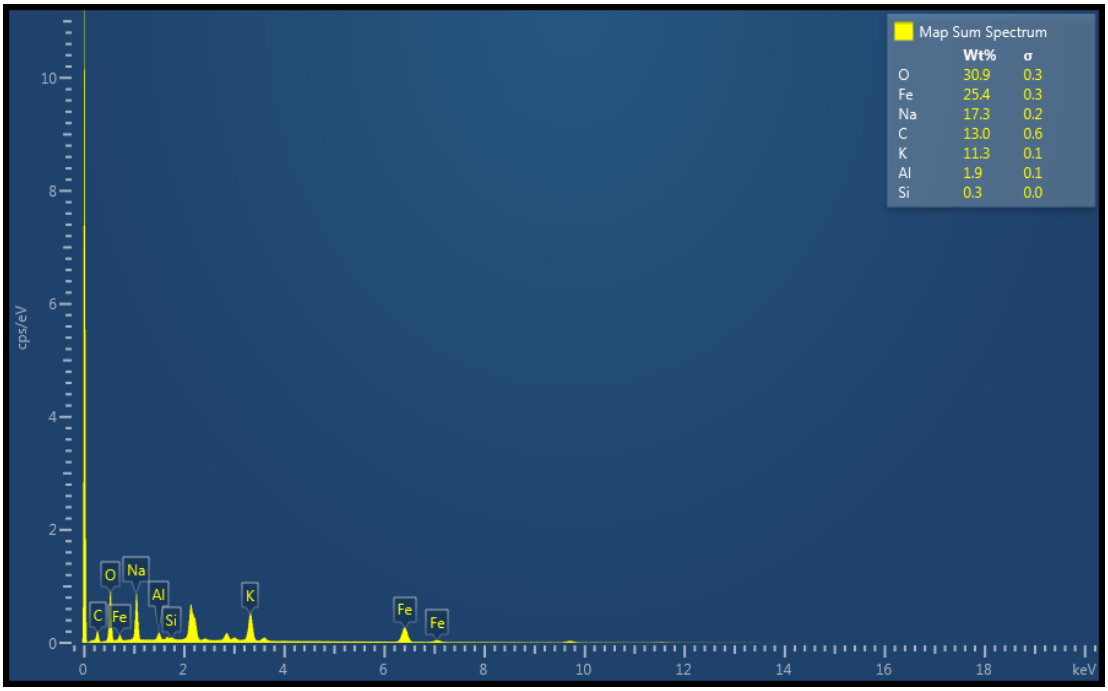


Obr. 2: SEM snímky zeolitov rôznych frakcií (100 x zväčšenie) **a.** SEM snímka zeolitu frakcie B **b.** SEM snímka zeolitu frakcie C

Vďaka metóde EDS bol elektrónový mikroskop využitý na prvkovú analýzu železanov. Cieľom bolo zistiť rozdiely v zložení čistejšieho (približne 70 %) a menej čistého (približne 30 %) železanu. Na základe získaných EDS spektier možno konštatovať, že 70 %-ný železan (obr. 3) obsahoval výrazne viac draslíka a menej sodíka. Práve draslík (vo forme KOH), ktorý sa pri príprave železanu používal na vyzrážanie K_2FeO_4, zvýšil jeho stabilitu. V samotnom železane sa tak nachádzal väčší podiel tuhého a stabilnejšieho železanu draselného než pôvodne z roztoku pripraveného, menej stabilného, železanu sodného. Potvrdzuje to aj výrazne vyšší podiel sodíka v cca 30 %-nom železane (obr. 4) ako je v 70 %-nom železane. V čistejšom železane sa nachádzala navyše meď, ktorá železan pravdepodobne tiež do určitej miery zastabilizovala, keďže prítomnosť tohto prvku sa v menej čistom železane nezaznamenala.



Obr. 3:EDS spektrum 70 %-ného železanu



Obr. 4: EDS spektrum 30 %-ného železanu

Záver

Železany rôznej čistoty rovnako ako zeolity rôznych frakcií boli aplikované do modelových roztokov karbamazepínu a kofeínu. Účinnosť bola vyhodnocovaná pomocou HPLC analýzy. Zistilo sa, že na účinnosť degradácie má vplyv nielen aplikovaná koncentrácia železanu, ale aj jeho čistota, keďže výrazne vyššia účinnosť degradácie sa dosiahla s čistejším železanom.

Rozdiely v štruktúre používaných prírodných adsorpčných činidiel sa objasnili vďaka SEM analýzam, ktoré jednoznačne potvrdzujú rozdielne veľkosti zeolitových častíc pri rôznych frakciách, ktoré následne súvisia s veľkosťou a distribúciou pórov v jednotlivých zeolitových frakciách.

Odlišnosti v zložení železanov rôznych čistôt sa potvrdili pomocou EDS analýz. Železan vyššej čistoty môže byť stabilnejší a účinnejší pre odstraňovanie rôznych mikropolutantov vďaka vyššiemu obsahu draslíka a medi. V tejto oblasti je však potrebné realizovať ešte podrobnejší a rozsiahlejší výskum.

Následne bol železan v kombinácii so zeolitom vo forme tabliet aplikovaný do matrice reálnej odpadovej vody. Tabletami železanu a zeolitu sa podarilo degradovať veľké množstvá mikropolutantov obsiahnutých v tejto vode pod limit detekcie, a tiež dokázali zdegradovať vo výraznej miere veľké množstvá ďalších polutantov. Použite železanov v kombinácii so zeolitmi sa teda javí ako perspektívne pre úpravu reálnych znečistených vôd, najmä vytekajúcich z významných lokálnych znečisťovateľov, akými sú napr. nemocnice, domovy dôchodcov, či iné centrá venujúce sa zdravotne znevýhodneným pacientom.

Poďakovanie

Táto práca vznikla vďaka podpore Ministerstva Školstva, Vedy, Výskumu a Športu SR v rámci projektu VEGA 1/0343/19, Agentúrou pre podporu výskumu a vývoja APVV-17-0183 a vďaka Grantovej schéme na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov v podmienkach STU v Bratislave (ElCapFe).

Literatúra

1. Lee, Y., et al: J. Chemistry of Ferrate (Fe(VI)) in Aqueous Solution and its Applications as a Green Chemical. J. Ind. Eng. Chem., pp. 161 – 171 (2004).
2. Kubiňáková, E., et al: Elektrochemická príprava železanov z tavenín hydroxidu sodného. Chem. Listy, pp. 714-717 (2015).
3. Wang, B., et al.: The adoption and mechanism of KIO_4 for redox-equilibrated stabilization of FeO_4^{2-} as an equalizer in water. Ionics, pp. 1967-1972 (2016).
4. Walz, K.A., et al: Evaluation of SiO_2 and TiO_2 coated $BaFeO_4$ cathode materialsfor zinc alkaline and lithium non-aqueous primary batteries. J. Power Sources, pp. 545-549 (2007).

5. Zhang, Y., et al: Development of potassium ferrate(VI) cathode material stabilized with yttria doped zirconia coating for alkaline super-iron battery. Electrochim. Acta, pp. 1159 – 1163 (2011).
6. Licht, S., et al: Solid phase modifiers of the Fe(VI) cathode: Effects on the super-iron battery. Electrochem. Commun., pp. 527 (1999).
7. Huang, J., et al: Preparation and stability study of potassium ferrate (VI) coated with phthalocyanine for alkaline super.iron battery. J. Solid State Electrochem., pp. 723 – 730 (2015).
8. Wang, S., et al: Evaluation of potassium ferrate(VI) cathode material coated with 2,3-Naphthalocyanine for alkaline super iron battery. Electrochem. Commun., pp. 367 – 370 (2010).
9. Chen, H., et al: Stabilization of potassium ferrate cathodic material coated with tetraphenylporphyrin. Electrochim. Acta, pp. 62 – 70 (2012).
10. Kubiňáková, E., et al: Electrolytic ferrate preparation in various hydroxide molten media. J. Appl. Electrochem., pp. 1035 – 1042 (2015).

NIE JE VŠETKO ZLATO ČO SA BLYŠTÍ: TRBLIETKY AKO SIGNIFIKANTNÝ ZDROJ MIKROPLASTOV?

Anna Grenčíková, Noemi Belišová, Tomáš Mackuľak

Oddelenie environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37, Bratislava

Úvod

Trblietky sa nachádzajú v širokom rade kozmetických produktov od farieb a krémov na telo po laky na nechty či rúže. Predávané sú i samotné za účelom aplikácie na tvár, dekolt či ruky. Svoje tradičné miesto nachádzajú i v umeleckých potrebách a taktiež v textilnom priemysle (Guerranti a kol., 2019).

Kvôli trblietavému efektu je zloženie trblietok častokrát pripisované rôznym kovom alebo minerálom. Avšak kovová zložka (Al, Ti, Fe alebo Bi), zodpovedná za lesk, tvorí len minoritnú časť trblietky a v niektorých prípadoch nemusí byť vôbec prítomná (Blackledge a kol., 2007). Podstatu tvorí zväčša polymérna vrstva alebo niekoľko vrstiev zložených prevažne z PET (môže byť vo forme BoPET – biaxiálne-orientovaný polyetyléntereftalát). Dostupné sú však i trblietky, ktorých základ tvorí PMMA (polymetylmetakrylát), PVC (polyvinyl chlorid), zmes epoxidových alebo fenolformaldehydových živíc (Yurtsever, 2019a). V kompozitnom zložení trblietok môžu byť prítomné i rôzne farbivá (Tagg a kol., 2019; Yurtsever, 2019b). Trblietky sú vyrábané v širokej škále veľkostí (napríklad v rozmedzí 50 – 6250 µm) či tvarov (mnohouholníky, kruhy, hviezdy, polmesiace, srdiečka,...) strihaním kompozitnej alebo čisto polymérnej fólie. Pričom zväčša platí, čím špecifickejší tvar tým väčšia veľkosť trblietky, aby bol tvar jasne rozoznateľný. Najčastejšie používané trblietky majú hexagonálny tvar a veľkosť okolo 200 µm (Backledge a kol., 2007).

Na spotrebiteľskom trhu sú dostupné i trblietky, ktorých nosnou zložkou sú materiály z obnoviteľných zdrojov ako je napríklad regenerovaná celulóza, ktorej pôvodom je prevažne drevina Eucalyptus. Existujú i takzvané jedlé varianty trblietok, ktorých základ tvorí arabská guma, kukuričný škrob alebo cukrárenské dekorácie. Momentálne sa však jedná skôr o marginálnu skupinu trblietok, limitovanú možnosťou farbenia i finálnymi tvarmi (Yurtsever, 2019a).

Malá veľkosť trblietok, dermálne oleje alebo rovnomerné elektrostatické sily spôsobujú, že sa trblietky ľahko prilepia na ľudskú pokožku a ich odstránenie si vyžaduje niekoľkonásobné opláchnutie miesta vodou. Takto jednoducho vstupujú trblietky do vodného prostredia, ktorým môže byť povrchová i odpadová voda. Trblietky môžu, podobne ako syntetické mikrovlákna, do odpadovej vody vstupovať procesom prania či sušenia textílií ktoré sú trblietkami zdobené (Tagg a kol., 2019). Štúdia Tagg a kol. (2019) polemizuje o účinnosti odstránenia trblietok na čistiarňach odpadových vôd. Vzhľadom na ich chemickú kompozíciu uvádza predpoklad, že sa môžu správať podobne ako konvenčné mikroplasty, ktorých zloženie je prevažne PET (polyester/polyetyléntereftalát). Taktiež nevylučuje koncentrovanie trblietok v kale a ich možný vstup a rozptyl v iných zložkách životného prostredia. Trblietky môžu do životného prostredia vstupovať i prostredníctvom komunálneho odpadu, kde môžu byť zachytené napríklad na odličovacích tampónoch. Taktiež môžu kontaminovať akékoľvek prostredie v ktorom sa s nimi manipuluje. Vo forenznej vede sú v špecifických prípadoch využívané ako dôkazový materiál, pretože sa môžu ľahko prenášať z jednej osoby na druhú a kontaminovať fyzické dôkazy. Forenzná veda pritom prihliada na jasné zloženie, farbu a tvar trblietok (Aardahl a kol., 2005; Zellner a kol., 2009).

Použitie trblietok sa dá vo všeobecnosti označiť ako veľmi nepraviteľné a v niektorých aplikáciách až sezónne, prihliadajúc na karnevaly či festivaly. Miesta konania takýchto akcií tak môžu vystupovať ako významné bodové zdroje znečistenia životného prostredia trblietkami. Avšak rovnako ako i v iných skupinách mikroplastov je potrebné možným vstupom trblietok do životného prostredia venovať väčšiu pozornosť aj z dôvodu, že ich rôzne aplikácie na spotrebiteľskom trhu sú tak rozmanité a zasahujú široké spektrum kupujúcich bez ohľadu na vek či pohlavie.

Všeobecne je známe, že malý rozmer mikro až nanoplastov je zodpovedný za ich prístupnosť širokej škále živých organizmov (Grenčíková a kol., 2019). Potenciálny negatívny efekt závisí tak od ich veľkosti ako i tvaru, podobne ako je to extenzívne dokazované v prípade nanomateriálov (Sukhanova a kol., 2018). Časť literatúry zaoberajúcej sa toxicitou mikroplastov popisuje dopad sférických mikročastíc, ktoré sú dostupné i ako analytické štandardy (de Sá a kol., 2018). Trblietky sa vyznačujú tvarovou rôznorodosťou zahŕňajúcou ostré hrany, podobne ako je to u mikrofragmentov – sekundárnych mikroplastov. V dostupnej literatúre sa môžeme stretnúť s vyjadrením, že práve ostré hrany a nepraviteľný tvar prispieva k vyššej toxicite (najmä z pohľadu mechanického poškodenia) sekundárnych mikroplastov pred tými primárnymi (Mak 2019). Z tohto dôvodu je možné predpokladať i výrazne

negatívny dopad trblietok, ktoré svojimi ostrými hranami môžu prispievať k mechanickému poškodeniu napríklad tráviaceho traktu organizmov.
Literatúra taktiež poukazuje na lúhovanie rôznych prídavných látok z mikroplastov, ktoré môžu mať toxický efekt. Príkladom môžu byť retardéry horenia či farbivá pridávané do plastov pri ich spracovávaní. Naopak niektoré mikroplasty majú schopnosť na svojom povrchu zakoncentrovávať polutanty z okolia a následne ich desorbovať vo vnútornom prostredí organizmu (Verla a kol.,2019).
V prípade trblietok a ich interakcie s polutantami prítomnými v životnom prostredí (napr. perzistentné organické) doteraz neboli vykonávané žiadne štúdie popisujúce možné uvoľňovanie aditív či sorbovanie látok z prostredia. V prípade trblietok ako kompozitných materiálov je možné predpokladať lúhovanie nie len organických látok ale i toxických kovov, ktorým môže byť napríklad hliník. V našej štúdii sa ako prví zameriavame práve na kvantifikovanie schopnosti trblietok lúhovať organické i anorganické znečistenie v prostredí deionizovanej i modelovej odpadovej vody (výluh z cigariet).

Materiál a metódy

Študované znečisťujúce látky a použité analytické metódy

Ako modelový polutant boli použité komerčné trblietky dostupné v bežnom papierníctve (CRAFTY CAPERS, CV/GL-28429, 6 farieb, bez bližšie uvedených údajov o zložení od výrobcu). Priemerná veľkosť trblietok bola stanovená pomocou optického mikroskopu Nikon Eclipse Ci-L s LED zdrojom žiarenia a Nicon Plan Fluor 10x0.30 OFN25 DIC L/N1 objektívom. Obraz bol premietaný z mikroskopu do počítača, kde bol spracovaný pomocou programov IC measure a IC capture. Úprava trblietok, v zmysle degradácie ich povrchu, bola vykonaná pomocou UV - C lampy (UVP 34-0007-01, 254 nm). Zmeny chemickej štruktúry trblietok boli sledované pomocou infračervenej spektroskopie (FTIR, Thermo Fisher)
Ako referenčné prostredia na sledovanie lúhovania organických a kovových polutantov z trblietok boli použité demineralizovaná voda a výluh z cigaretových ohorkov a filtrov značky CAMEL v demineralizovanej vode. Cigaretové ohorky neboli bližšie charakterizované.
Parametere CHSK, hliník a fenoly vo výluhoch i referenčných prostrediach boli stanovované kyvetovými testami od spoločnosti HACH LANGE za pomoci spektrofotometra HACH DR 6000.

Pracovný postup a podmienky experimentu

Degradácia trblietok germicídnym UV - C žiarením

Navážené množstvo trblietok 1g bolo rovnomerne rozmiestené na povrch sklenenej petriho misky, tak aby sa trblietky navzájom neprikrývali. Následne boli ožarované UV - C žiarením (256 nm) nepretržite 72 h. Po uplynutí tejto doby boli hneď použité v testoch sledovania možnosti lúhovania vybraných polutantov z trblietok.

Príprava výluhu z cigaretových ohorkov a filtrov

Na každý výluh boli použité 4 cigaretové ohorky respektíve cigaretové filtre (ohorky očistené od papiera a zvyšku tabaku) s priemernou hmotnosťou 0,364 g respektíve 0,163 g. Tieto ohorky boli vložené do erlenmayerových baniek a zaliate 450 ml demineralizovanej vody. Banky boli zvrchu uzavreté alobalom a ponechané bez miešania pri laboratórnej teplote 72 h. Následne bola zmes prefiltrovaná cez papierový skladaný filter a filtrát bol hneď použitý v testoch sledovania možnosti lúhovania vybraných polutantov z trblietok.

Lúhovanie vybraných polutantov z trblietok

Testy lúhovania vybraných polutantov z trblietok boli prevádzané v niekoľkých variantách. K dispozícii boli dve varianty trblietok (nedegradované a degradované UV-C žiarením) a 3 varianty prostredí (demineralizovaná voda, výluh z cigaretových ohorkov, výluh z použitých cigaretových filtrov). Pri každom pokuse bolo navážených 0,250 g zvolených trblietok pridaných do 90 ml zvoleného referenčného prostredia. Takáto zmes sa nechala stáť bez miešania alebo bola miešaná (200 otáčok/minúta) na magnetickom miešadle 72 h. Po uplynutí stanovenej doby bola zmes prefiltrovaná cez papierový skladaný filter. Vo filtrátoch boli stanovené parametre CHSK, fenoly a Al. Po filtrácii boli trblietky vysušené na vzduchu pri laboratórnej teplote a uskladnené na ďalšie plánované analýzy, rovnako ako zvyšok nepoužitých filtrátov.

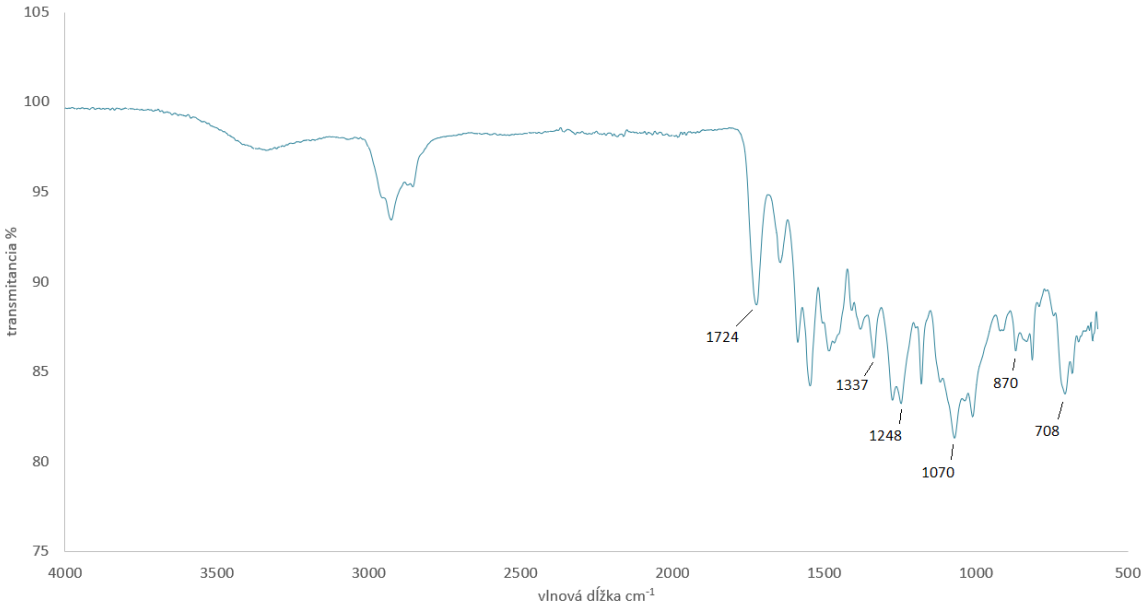
Výsledky a diskusia

V prípade našej štúdie boli ako modelový materiál zvolené sýto ružové trblietky, bežne dostupné v papierníctve. Balenie obsahuje 150 g trblietok v šiestich farbách a môže byť využívané ako alternatíva drahších kozmetických trblietok, kde balenie obsahuje približne 2 g trblietok jednej farby. Priemerná veľkosť hexagonálních trblietok bola určená na 1157 µm.
Materiálové zloženie nie je výrobcom uvádzané avšak bolo určené pomocou infračervenej spektroskopie. Infračervená spektroskopia je jednou z preferovaných analytických metód aplikovaných pri identifikácii

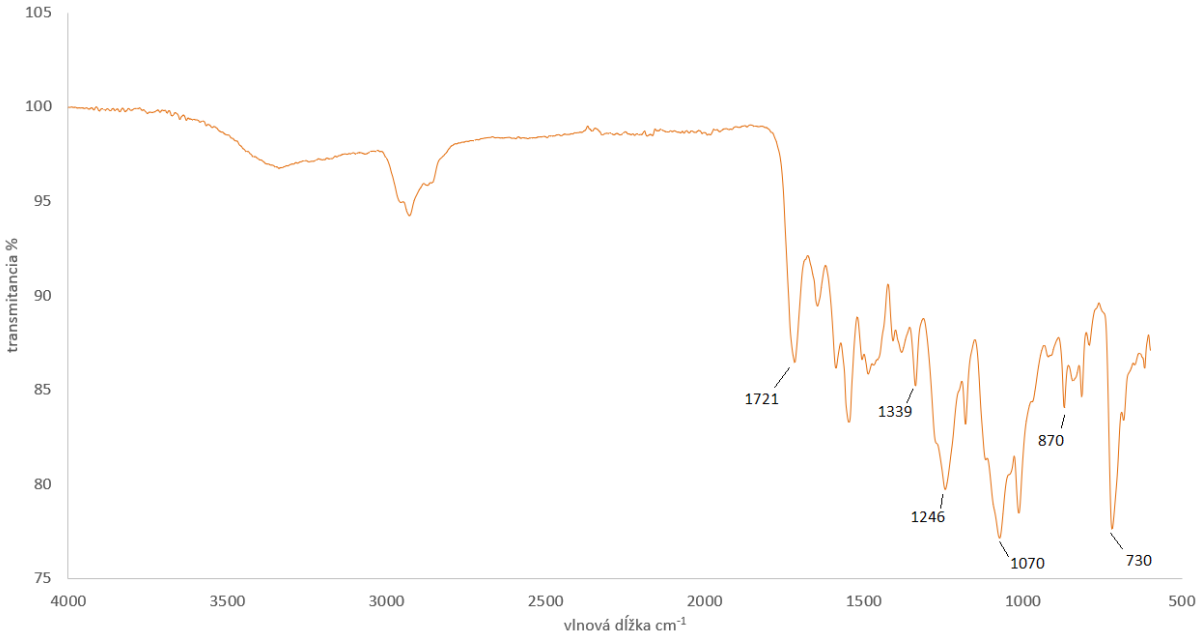
polymérov extrahovaných zo životného prostredia v podobe mikro i makro plastov. Metóda dokáže odlíšiť i jemné zmeny v štruktúrach látok ku ktorým môže dochádzať v priebehu degradácie materiálu (Sang, 2020). Súčasná literatúra odkazuje i na potenciál metódy rozlíšiť pôvod niektorých polymérnych materiálov (PET vs biorozložiteľný PET) na základe rozdielneho stupňa kryštalinity/amorfnosti, ktoré sa odráža v získaných spektrách (Mecozzi, 2019).

Pre PET je charakteristických hneď niekoľko píkov typických vlnových dĺžok napríklad silný pík pripisovaný -C=O väzbe karboxylovej skupiny v okolí vlnových dĺžok 1710 – 1740 cm^{-1}. Ďalej 1245, 1100, 870 a 730 cm^{-1} pre väzby aromatického éteru (C-O), alifatického éteru (C-O), aromatické (C-H) a alifatické (C-H) (Ioakeimidis, 2016). PET môže byť od iných polyesterov, napríklad PBT (polybutyléntereftalát) a PTT (polytrimetyléntereftalát), rozlíšený vďaka prezencii píku v okolí 1339 cm^{-1}, ktorý je odozvou O-C-H vibrácie typickej pre PET *trans* konformér. V prípade PET ani PBT nie je v spektre prítomný pík 1039 cm^{-1}, ktorý je charakteristický pre PTT C-C vibráciu metylénových skupín gauche-gauche konformácie. Metylénové jednotky v PET sú v konformačnom usporiadaní *trans-trans* (PBT *trans-gauche-trans*) a teda túto odozvu nevykazujú. (Piccini, 2014) Starnutie PET môže byť potvrdené v spektrách infračervenej spektroskopie zmenou intenzity typických píkov a výskytom nových, nepôvodných a pre PET netypických. Takýmito odozvami môžu byť napríklad píky nachádzajúce sa vo vlnových dĺžkach 620 a 1435 cm^{-1} charakteristické pre alkýnové a alkánové väzby (Ioakeimidis, 2016). Ďalšia literatúra popisuje i nárast innetzity píku hydroxylovej skupiny (C-O) s odozvou vo vlnovej dĺžke 3391 cm^{-1} (Sang, 2020).

Nami namerané infračervené spektrá vo všetkých prípadoch vykazujú zhodu s opisom spektier PET z literatúry. Zároveň nie sú pozorované výrazné zmeny medzi spektrom pred a po ožarovaní UVC žiarením s prihliadaním na intenzitu a výskyt konkrétnych píkov ako boli popisované vyššie. (Obrázok 1 a 2).



Obr. 1. FTIR spektrum trblietok pred ožarovaním UVC žiarením



Obr. 2. FTIR spektrum trblietok po ožarovaní UVC žiarením po dobu 72 h

Naša štúdia bola stavaná na otázkach, akým spôsobom a do akej miery môžu trblietky prispievať k organickému znečisteniu referenčného prostredia, ktorými boli demineralizovaná voda, voda znečistená cigaretovými ohorkami a filtrami získanými z týchto ohorkov. Sledované parametre referenčných prostredí zobrazuje tabuľka 1. Toto zostavenie experimentu malo za cieľ do určitej miery modelovať situáciu hudobných festivalov, kde môže vznikať takýto druh odpadových vôd (Mackuľak, 2015). Zároveň môžu byť tieto vody ľahko kontaminované trblietkami, ktorých výskyt na festivaloch nie je výnimočný.

Tab. 1. Vybrané analytické parameter referenčných prostredí

refererenčné prostredie	pH	vodivosť (µS/cm)	CHSK (mg/l)	fenoly (mg/l)	Al (mg/l)
demineralizovaná voda	6,7	16,2	<5 (≈ 0,3)	0	0
výluh (filtre)	6,4	61,1	75	0,856	0,057
výluh (ohorky)	6,9	291,0	141	0,565	0,190

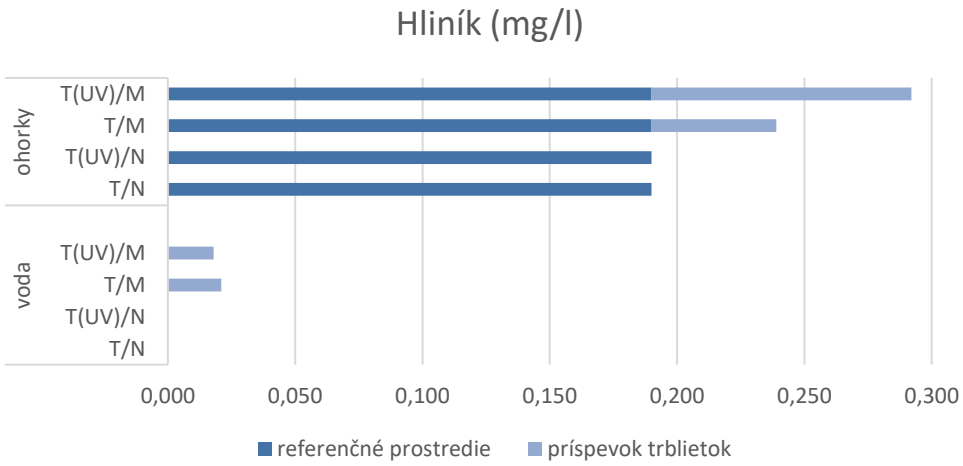
V priebehu experimentov bol sledovaný i efekt intenzívneho miešania modelových vôd s trblietkami. Pri tomto miešaní, sú trblietky mechanicky namáhané a je možné predpokladať, že vznikajúce mechanické poškodenia môžu prispievať k lúhovanému znečisteniu. Táto hypotéza prvotnými meraniami však potvrdená nebola. Ako je vidieť v tabuľke 2, namerané hodnoty vybraných analytických parametrov sa medzi vzorkami, ktoré boli a neboli miešané výrazne nelíšia. Naše zistenia však potvrdzuje predpoklad, že trblietky dokážu prispievať k navýšeniu organického znečistenia (skupinový parameter CHSK) vo vodách i bez toho, aby bol styk oboch entít (voda – trblietka) zintenzifikovaný miešaním. Je tiež možné predpokladať aj to, že k navýšeniu organického znečistenia lúhovaného z trblietok do vôd, prispievajú najmä farbivá inkorporované do trblietok. Uvoľňovanie farieb do prostredia môže mať viacero negatívnych efektov. Jedným z často skúmaných je fototoxický a fotodynamický efekt. Týmto spôsobom sa generujú rôzne reaktívne kyslíkové formy (ROS).

V prípade hliníka je možné sledovať iné mechanizmy (Obr. 3). Hlinik bol vo vyšších množstvách stanovený práve v miešaných vzorkách a dá sa teda predpokladať, že mechanické namáhanie trblietok prispieva k jeho rýchlejšiemu uvoľňovaniu do prostredia demineralizovanej vody i výluhu z cigaretových ohorkov.

V prípade sledovania vplyvu predúpravy trblietok UV-C žiarením, ktoré v laboratórnych podmienkach simuluje zrýchlené starnutie plastov v životnom prostredí účinkom slnečného žiarenia, je možné konštatovať, že trblietky vystavené UV žiareniu ako i tie nevystavené prispievajú k navýšeniu znečistenia vo vodách približne rovnako.

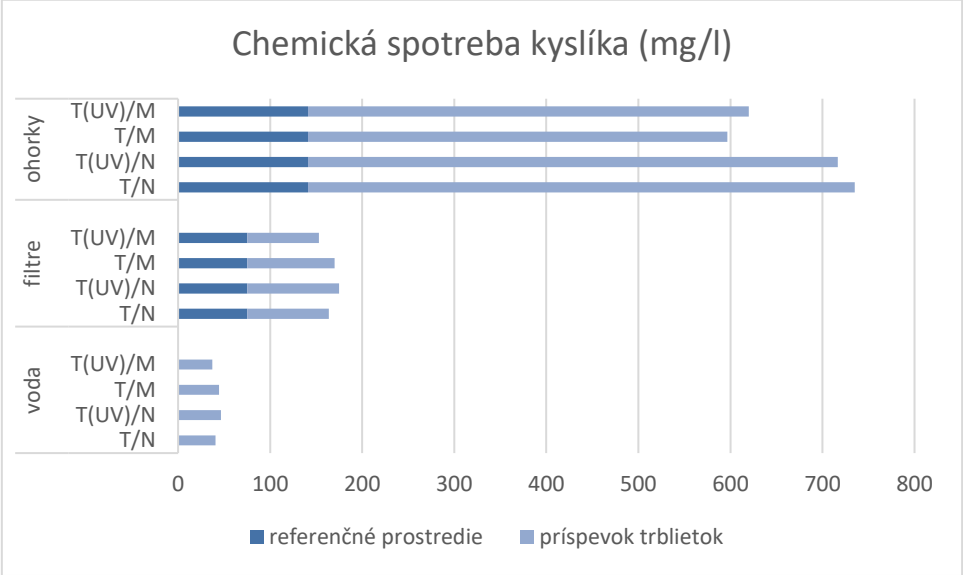
Tab. 2. Namerané hodnoty vybraných znečisťujúcich látok (CHSK, fenoly, hliník), vo výluhoch trblietok v zvolených referenčných prostrediach

vzorka		CHSK (mg/l)	fenoly (mg/l)	Al (mg/l)
voda				
trblietky	nemiešané	41	0,074	0
trblietky (UV)		47	0,171	0
trblietky	miešané	45	0,072	0,021
trblietky (UV)		37	0,161	0,018
výhuh (filtre)				
trblietky	nemiešané	164	0,912	-
trblietky (UV)		175	0,907	-
trblietky	miešané	170	0,812	-
trblietky (UV)		153	0,806	-
výluh (ohorky)				
trblietky	nemiešané	735	-	0
trblietky (UV)		717	-	0
trblietky	miešané	597	-	0,239
trblietky (UV)		620	-	0,292



Obr. 3. Koncentrácia hliníka v mg/l skladaná z príspevku referenčného prostredia a príspevku miešaných (M) i nemiešaných (N) trblietok (T/T(UV))

Všeobecne je možné uviesť, že medzi konkrétnymi meranými parametrami vyniká organické znečistenie, ktoré bolo navýšené vo všetkých troch referenčných prostrediach (Obr. 4). Lúhovaný príspevok organického znečistenia trblietok bol najvýraznejší vo výluhu z cigaretových ohorkov (+ 500 mg/l). Priemerná nameraná CHSK (≈ 42 mg/l) sa oproti pôvodnej CHSK referenčnej vzorky (≈ 0,3 mg/l) navýšila o približne 13 000%. V prípade výluhov z cigaretových ohorkov a použitých filtrov je možné uviesť, že príspevok 0,250 g trblietok do celkovej hodnoty CHSK je porovnateľný s príspevkom 4 ohorkov/filtrov do celkového meraného organického znežistenia. Aj z tohto dôvodu je možné považovať trblietky za významný zdroj znečistenia vôd.



Obr. 4. Koncentrácia CHSK v mg/l skladaná z príspevku referenčného prostredia a príspevku miešaných (M) i nemiešaných (N) trblietok (T/T(UV))

Záver

Naša štúdia sa ako prvá zaoberá bližším výskumom trblietok ako podskupiny sekundárnych mikroplastov. Stručne zhŕňa teoretické vedomosti o tejto skupine polutantov a následne experimentálne overuje možnosť lúhovania organického i kovového znečistenia z trblietok do rôznych vodných prostredí. Závery našej štúdie sú nasledovné:

- Trblietky je možné vzhľadom na veľkosť a zloženie označiť ako mikroplasty
- Trblietky sú schopné lúhovať zo svojej štruktúry organické znečistenie a to v stave pokojovom i stave kedy sú v prostredí miešané
- Príspevok tohto znečistenia v modelových odpadových vodách (výluh z cigaretových filtrov a ohorkov) je porovnateľný (rovnaký až niekoľkonásobne vyšší) s príspevkom 4 cigaretových filtrov/ohorkov
- K výraznému navýšeniu organického znečistenia dochádza i v prostredí demineralizovanej vody
- Trblietky môžu prispievať k navýšeniu koncentrácie fenolov v referenčných prostrediach
- Trblietky môžu prispievať i k navýšeniu kovového znečistenia (hliník) v týchto prostrediach

Na základe uvedeného si dovoľujeme poukázať na trblietky, ako na významný polutant zo skupiny primárnych mikroplastov, ktorému by podľa našich výsledkov mala byť venovaná zvýšená pozornosť vedúca k zavedeniu právnych opatrení podobných, aké je možno sledovať u iných primárnych mikroplastov používaných v kozmetike.

Poďakovanie

Publikácia bola vytvorená v rámci projektu grantovej schémy na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov v podmienkach STU v Bratislave „Mikroplasty vo vodách Slovenska - monitoring a možnosti použitia inovatívnych postupov na ich odstránenie“ v rámci projektu grantovej schémy na podporu mladých výskumníkov v podmienkach STU v Bratislave „Domácnosti ako potenciálny zdroj mikrovlákien pre životné prostredie“ a APVV 19-0250.

Literatura

Aardahl K., Kirkowski S., Blackledge R.D. (2005) A target glitter study. *Sciense & Justice*, 45(1), p. 7-12.

Andrary A. (2017). The plastic in microplastics: A review. *Marine Pollution Bulletin*, 119, p. 12-22.

Blackledge R. (2007). *Forensic Analysis on the Cutting Edge: New Methods for Trace Evidence Analysis*. Wiley, USA.

de Sá L.C., Oliveira M., Ribeiro F., Rocha T.L., Futter M. N. (2018). Studies of the effects of microplastics on aquatic organisms: What do we know and where should we focus our efforts in the future? *Science of The Total Environment*, 645, p. 1029-1039.

Grenčíková A., Škulcová A., Bondarev D., Ryba J., Mackuľak T. (2019) *Mikroplasty?! Od výroby po náš tanier*, Spektrum, Bratislava.

Guerranti C., Martellini T., Perra G., Scopetani C., Cincinelli A. (2019). Microplastics in cosmetics: Environmental issues and needs for global bans. *Environmental toxicology and pharmacology*, 68, p. 75-79.

Ioakemidis C., Fotopoulou K. N. Karapanagioti H. K., Gerara M., Zeri C., Papathanassiou E., Galgani F., Papatheodorou G. (2016) The degradation potential of PET bottles in the marine environment: An ATR-FTIR based approach, *Scientific Reports*, 6, p (23501).

Mackuľak, T., Grabic R., Gál M., Gál. M., Birošová L., Bodík I. (2015). Evaluation of different smoking habits during music festivals through wastewater analysis. *Environmnetal Toxicology and Pharmacology*, 40(3), p. 1015-1020.

Mak C-W., Yeung K., Chan K. (2019). Acute toxic effects of polyethylene microplastic on adult zebrafish. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 182, p. 109442.

Mecozzi M., Nisini L.. (2019) The differentiation of biodegradable and non-biodegradable polyethylene terephthalate (PET) samples by FTIR spectroscopy: A potential support for the structural differentiation of PET in environmental analysis, *Infrared Physics & Technology*, 101, p (119 – 126).

Piccini P., Senaldi Ch., Lopes Joao F. A. (2014) Fibre labelling. Polytrimethylene terephthalate - PTT - DuPont: Final report.

Sang T., Wallis C. J., Hill G., Britovsek G. J. P. (2020) Polyethylene terephthalate degradation under natural and accelerated weathering conditions, *European Polymer Journal*, 136, p. 109873.

Sukhanova A., Bozrova S., Sokolov P., Berestovoy M., Karaulov A., Nabiev I. (2018). Dependence of Nanoparticle Toxicity on Their Physical and Chemical Properties. *Nanoscale Research Letters*, 13, p. 44.

Tagg A., Ivar do Sul J. (2019). Is this your glitter? An overlooked but potentially environmentally-valuable microplastic. *Marine Pollution Bulletin*, 146, p. 50-53.

Yurtsever M. (2019a). Glitters as a Source of Primary Microplastics: An Approach to Environmental Responsibility and Ethics. *Journal of Agricultural and Environmental Ethics*, 32(3), p. 459-478.

Yurtsever M. (2019b). Tiny, shiny, and colorful microplastics: Are regular glitters a significant source of microplastics? *Marine Pollution Bulletin*, 146, p. 678-682.

Zellner M., Quarino L. (2009). Differentiation of Twenty-One Glitter Lip-Glosses by Pyrolysis Gas Chromatography/Mass Spectroscopy. *Journal of Forensic Sciences*, 54(5), p. 1022-1028.

OXIDACE AMONIAKÁLNÍHO DUSÍKU V ODPADNÍCH VODÁCH OZONEM

Tereza Kounovská, Jan Bindzar

VŠCHT Praha, Ústav technologie vody a prostředí, Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice

Úvod

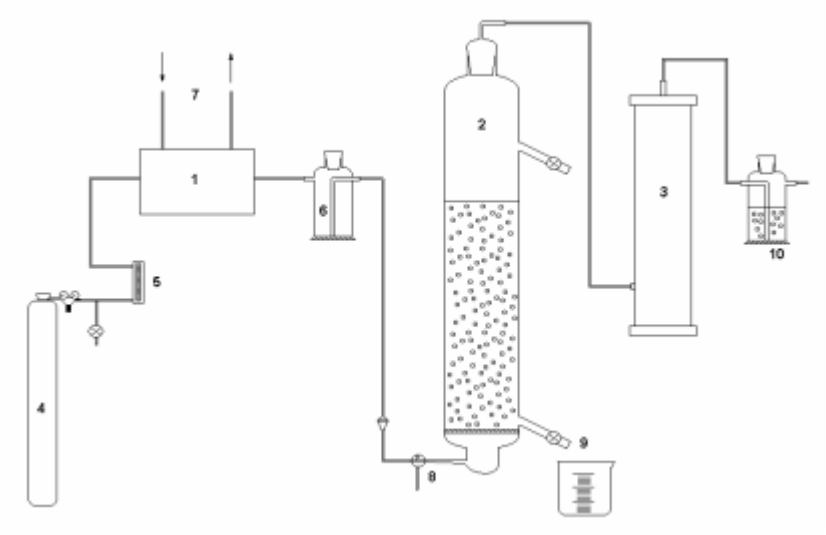
V povrchových, podzemních i odpadních vodách se vyskytuje dusík v různých formách (organický, anorganický, v rámci disociovaných či nedisociovaných sloučenin, v oxidované či redukované formě apod.). Odstraňování dusíku z odpadních vod se na čistírnách provádí zejména biologickou cestou (procesy v aktivovaném kalu - nitrifikace, denitrifikace). Cílem této práce je vyzkoušet a ověřit, zda je možné biologický způsob oxidace amoniakálního dusíku nahradit vybraným pokročilým oxidačním procesem (v tomto případě ozonizací) tam, kde by biologické čištění nebylo možné použít (například vysoké koncentrace sloučenin dusíku a CHSK, dlouhodobý nedostatek některých makronutrientů či mikronutrientů a potřeba jejich externího dávkování, přítomnost špatně rozložitelných organických sloučenin, látek toxických či inhibitorů nitrifikace a denitrifikace, nebo nedostatek místa pro vybudování biologické linky atd.). Ideálním produktem oxidace ozonem by měl být plynný dusík N_2.
zonizace amoniaku byla v literatuře popsána jako obtížný proces, kdy v alkalickém prostředí (doporučená hodnota pH nad 9) za použití katalyzátoru a přebytku ozonu byly produktem dusičnany [1]. Novější poznatky však popisují i případy, kdy se amoniakální dusík při katalytické ozonizaci oxidoval na plynný dusík N_2 a částečně na dusičnany. Poměr produktů ozonizace amoniakálního dusíku závisel na použitém katalyzátoru, kterým byly vybrané oxidy kovů [2-5]. Oproti autorům, kteří při svých experimentech ozonizovali vodu s obsahem NH_4Cl, se naše předchozí i současná práce zabývá ozonizací vody s obsahem NH_4Cl a fenolu.
V dříve provedených experimentech při ozonizaci vzorku syntetické odpadní vody ve složení 1120 $mg \cdot l^{-1}$ CHSK, 1090 $mg \cdot l^{-1}$ N_{amon} a dávce 0,25 $mmol \cdot l^{-1}$ Mn, počáteční hodnotě pH přibližně 5,6 a za použití dávky ozonu 34,5 $g \cdot l^{-1}$, dosahovala účinnost odstranění dusíku 32 % [6]. Z dalších provedených experimentů s cílem zvýšení účinnosti procesu (delší dobou ozonizace, ozonizací s úpravou pH a následně pokračováním v ozonizaci, zvýšením koncentrace chloridů a katalyzátoru) měla účinnost odstranění dusíku 34,6 % varianta zvýšení koncentrace chloridových iontů přídavkem NaCl (5 $g \cdot l^{-1}$) při dávce ozonu 34,5 $g \cdot l^{-1}$ [7]. Anion Cl^- má důležitou roli při oxidaci kationu NH_4^+. Reakcí Cl^- s ozonem vznikají ionty ClO_x^- (x = 1, 2, 3, 4), které působí jako oxidační činidlo. Tyto ionty následně oxidují NH_4^+ v přítomnosti katalyzátoru za vzniku N_2, NO_3^- a Cl^- [5]. O něco nižší účinnost (31,5 %) byla dosažena při kombinaci celkové dávky ozonu 69 $g \cdot l^{-1}$ spolu s úpravou pH zpět do oblasti, ve které byl pozorován značný úbytek sloučenin dusíku [7].

Materiál a metody

Experimenty byly prováděny na syntetické odpadní vodě o koncentraci N_{amon} cca 100 $mg \cdot l^{-1}$ a CHSK přibližně 500 $mg \cdot l^{-1}$. Zdrojem amoniakálního dusíku byl chlorid amonný, který sloužil zároveň jako zdroj chloridů pro reakci, dále uhličitan amonný a síran amonný kvůli sledování vlivu přítomného aniontu na oxidaci N_{amon}. Jako organická látka byl zvolen fenol. Počáteční pH vzorků byly v případě potřeby upraveny na hodnotu přibližně 5,6 pomocí roztoků NaOH a HCl, při experimentech s uhličitanem amonným na sledování vlivu přítomného aniontu na oxidaci N_{amon} byl místo HCl použit roztok HNO_3, aby do reakce nebyly vneseny chloridy.
Pro ozonizaci s katalyzátorem v homogenní fázi byly připraveny jednotlivé roztoky katalyzátorů o koncentraci 1 $mol \cdot l^{-1}$ daného kovu z $MnSO_4 \cdot H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ a $CoCl_2$. Dávkováno bylo 0,1 $mmol \cdot l^{-1}$ a 0,25 $mmol \cdot l^{-1}$ kovu na 1 l vzorku, v případě Mn navíc 0,05 $mmol \cdot l^{-1}$, 0,5 $mmol \cdot l^{-1}$ a 1 $mmol \cdot l^{-1}$ na 1 l vzorku.
Testována byla také ozonizace s katalyzátorem v heterogenní fázi. Použity byly následující práškové oxidy kovů: CuO, SnO_2, Al_2O_3, ZnO, Fe_2O_3, TiO_2, MgO. V rámci jednotlivých pokusů bylo naváženo 0,1 g a 1 g daného oxidu na 1 l vzorku.
Každý experiment začínal s 1 litrem syntetické vody, ke kterému byly jednotlivě přidány výše zmíněné katalyzátory.

Ozonizace

Ozonizace při homogenní katalýze probíhala ve skleněné koloně o vnitřním průměru 5,5 cm a výšce 80 cm, která byla naplněna 1 l vzorku. Spodní část kolony byla opatřena fritou pro rovnoměrnou distribuci O_3. Nad fritou byl kohout pro odběr vzorků. Za kolonou byla nainstalována promývačka naplněná vodou. Zdrojem ozonu byl ozonizátor LIFEPOOL 1.0/OXCW. Kyslík pro generování ozonu pocházel z kyslíkové tlakové lahve a jeho čistota byla 99,5 %. Průtok kyslíku byl ručně regulován pomocí rotametru tak, aby dosahoval hodnoty 0,5 $l \cdot min^{-1}$, koncentrace ozonu činila přibližně 115 $mg \cdot l^{-1}$ O_3. Schéma použité aparatury je na Obr. 1.



1 - ozonizátor
2 - kolona
3 - destruktor zbytkového ozonu
4 - kyslíková tlaková láhev
5 - průtokoměr
6 - promývací láhev - pojistka proti vniknutí sledovaného roztoku do ozonizátoru
7 - chlazení ozonizátoru vodou
8 - trojcestný kohout
9 - odběrové místo
10 - kontrolní promývací láhev

Obr. 1: Schéma ozonizační aparatury

U heterogenní katalýzy byla výše zmíněná kolona nahrazena Woulfovou lahví se třemi hrdly nahoře. Ozon byl ke vzorkům přiváděn přes nástavec promývací lahve opatřený koncovkou s fritou, obsah lahve byl promícháván pomocí magnetického míchadla. Vzorky byly odebírány vytlačením požadovaného objemu vzorku vlivem přetlaku v nádobě.

Obr. 2: Alternativní kolona pro ozonizaci vzorků s pevnými katalyzátory

Analýzy

Před ozonizací byly v připraveném roztoku syntetické vody stanoveny hodnoty pH, CHSK a N_{amon}. Po ozonizaci následovala analýza přítomných forem anorganického dusíku, pH, CHSK a u vybraných experimentů také adsorbovatelných organicky vázaných halogenů (AOX) a chloridů.

Koncentrace amoniakálního, dusitanového a dusičnanového dusíku v ozonizovaných vzorcích byly stanoveny spektrofotometricky: N_{amon} Nesslerovou metodou [8]; dusitany reakcí s amidem kyseliny sulfanilové a N-(1-naftyl)-1,2-ethylendiamin-dihydrochloridem, modifikovanou metodou dle ČSN EN 26777 [9]; dusičnanový dusík byl stanoven reakcí s 2,6-dimethylfenolem podle ČSN 75 7455 [10]. Protože u mnohých vzorků se projevil rušivý vliv aktivního chloru způsobující pozitivní chybu stanovení N_{amon}, byly tyto vzorky analyzovány též metodou odměrného neutralizačního stanovení amoniakálního dusíku pomocí destilace [8]. Hodnota CHSK byla stanovena dichromanovou metodou ve zkumavkách podle normy ČSN ISO 15705 [11]. AOX byly stanoveny podle normy ČSN EN ISO 9562 [12] vsádkovým třepacím postupem. Obsah chloridů byl analyzován nástřikem desítek až stovek mikrolitrů vzorku přímo do cely analyzátoru AOX, následovaným mikrocoulometrickou titrací.

Výsledky

Vliv aniontů na účinnost odstranění dusíku

Jedním z cílů experimentů bylo vyzkoušet, zda je přítomnost chloridů skutečně klíčová pro oxidaci amoniakálního dusíku. V Tab. 1 jsou uvedeny naměřené koncentrace N_{amon} před a po ozonizaci vybraných amonných sloučenin (chloridu, síranu a uhličitanu amonného). Jelikož bez přídavku fenolu nedocházelo k oxidaci N_{amon}, byly provedeny analogické pokusy s fenolem a přídavkem 0,1 mmol·l^{-1} Mn. Úbytek amoniakálního dusíku byl zaznamenán pouze v případě katalyzované ozonizace vzorku NH_4Cl s fenolem. Na základě získaných poznatků tak byl pro další pokusy zvolen chlorid amonný jako zdroj amoniakálního dusíku.

Tab. 1: Přehled koncentrací CHSK, N_{amon} a $N\text{-}NO_3^-$ v závislosti na přítomném aniontu (Cl^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}) ve vzorcích syntetické odpadní vody před ozonizací a po 60 minutách ozonizace (dávka O_3 = 6,75 g·l^{-1}). U vybraných vzorků byly stanoveny také koncentrace AOX a Cl^-.

Vzorek	**Dávka Mn [mmol·l^{-1}]**	**$CHSK_{poč}$ [mg·l^{-1}]**	**$CHSK_{konc}$ [mg·l^{-1}]**	**ρ ($N_{amon, poč}$) [mg·l^{-1}]**	**ρ ($N_{amon, konc}$) [mg·l^{-1}]**	**ρ ($N\text{-}NO_3^-$) [mg·l^{-1}]**	**AOX [µg·l^{-1}]**	**Cl^- [mg·l^{-1}]**
NH_4Cl	0	x	x	96	110	<1,5	x	x
$(NH_4)_2SO_4$	0	x	x	100	100	<1,5	x	x
$(NH_4)_2CO_3$	0	x	x	96	95	2,7	x	x
NH_4Cl + fenol	0	410	50	97	100	3,1	<40	290
NH_4Cl + fenol	0,1	410	<50	97	77	12	280	230
NH_4Cl + fenol	0,25	410	<50	97	76	6,4	150	280
$(NH_4)_2SO_4$ + fenol	0,1	430	<50	100	100	<1,5	x	x
$(NH_4)_2CO_3$ + fenol	0,1	450	<50	100	100	3,3	x	x

Ozonizace při použití homogenních katalyzátorů

Vliv dávky katalyzátoru na oxidaci N_{amon} lze pozorovat v Tab. 2. Počáteční koncentrace amoniakálního dusíku byla 100 mg·l^{-1}. Ze získaných hodnot lze sledovat rozdílnost optimální dávky katalyzátoru pro syntetickou vodu s organickou látkou (0,25 mmol·l^{-1} Mn) a bez organické látky (1 mmol·l^{-1} Mn). Dusíkovou bilancí počátečního a konečného stavu vychází, že větší účinnost odstranění dusíku byla dosažena v případě katalyzovaného vzorku s fenolem.

V Tab. 1 a 2 jsou u vybraných vzorků uvedeny koncentrace chloridů a v průběhu ozonizace vznikajících AOX. Teoretická koncentrace Cl^- v syntetické odpadní vodě byla na počátku přibližně 300 mg·l^{-1}. Chloridy jsou při ozonizaci oxidovány na ionty ClO_x^-, které se podílí na oxidaci amoniakálního dusíku. Zároveň však kvůli přítomnosti organických sloučenin vznikají AOX, což jsou problematické a nežádoucí látky. Snížit koncentraci

AOX lze vyšší dávkou ozonu, nebo zvýšením dávky katalyzátoru, což ovšem vede k nižší účinnosti odstranění dusíku [7].

Tab. 2: Vliv dávky katalyzátoru na výsledné hodnoty N_{amon} a $N\text{-}NO_3^-$ po 60 minutách ozonizace (dávka O_3 = 6,75 $g \cdot l^{-1}$). Počáteční koncentrace CHSK u vzorku s fenolem byla 500 $mg \cdot l^{-1}$ a počáteční koncentrace N_{amon} u obou vzorků byla 100 $mg \cdot l^{-1}$.

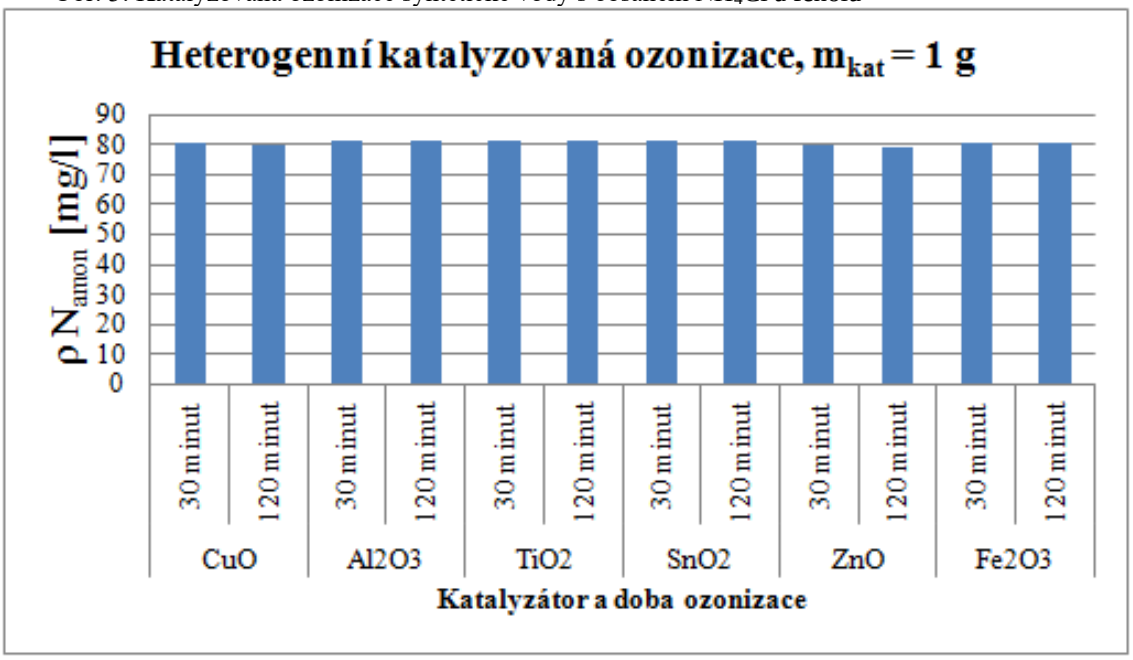
	NH_4Cl + fenol					**NH_4Cl**	
Dávka Mn [$mmol \cdot l^{-1}$]	**CHSK [$mg \cdot l^{-1}$]**	**ρ (N_{amon}) [$mg \cdot l^{-1}$]**	**ρ ($N\text{-}NO_3^-$) [$mg \cdot l^{-1}$]**	**AOX [$\mu g \cdot l^{-1}$]**	**Cl^- [$mg \cdot l^{-1}$]**	**ρ (N_{amon}) [$mg \cdot l^{-1}$]**	**ρ ($N\text{-}NO_3^-$) [$mg \cdot l^{-1}$]**
0,05	56	100	5,4	x	x	98	<1,5
0,1	60	91	6,4	290	220	98	<1,5
0,25	<50	83	6,6	240	220	97	<1,5
0,5	<50	100	<1,5	x	x	96	<1,5
1	60	100	<1,5	x	x	92	2,0

(Vysvětlivky k Tab. 1 a 2: (x) - hodnota nebyla měřena)
Všechna měření $N\text{-}NO_2^-$ u vzorků vycházela pod mezí stanovitelnosti ($\rho(N\text{-}NO_2^-)$ <0,05 $mg \cdot l^{-1}$), proto nebyla do tabulek přidána.

Vedle vlivu složení syntetické odpadní vody byly testovány také různé ionty kovů, které sloužily jako homogenní katalyzátory při ozonizaci. Mezi vybranými kationty byly Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+}, Sn^{2+}, Zn^{2+} a Co^{2+} v dávkách 0,1 $mmol \cdot l^{-1}$ a 0,25 $mmol \cdot l^{-1}$ kovu na 1 l vzorku. Již zmíněný Mn^{2+} byl účinný už v dřívějších pokusech ve vzorcích obsahujících NH_4Cl a fenol [6,7]. Žádný další zvolený kation nedokázal ve vzorku vody obsahující NH_4Cl a fenol snížit koncentraci N_{amon}, po ozonizaci byly koncentrace N_{amon} srovnatelné s počátečními.
Ozonizace při použití heterogenních katalyzátorů
Podobně jako v případě homogenních katalyzátorů nebylo při ozonizaci za použití heterogenních katalyzátorů dosaženo výraznějšího úbytku dusíku ze syntetické vody. Ve většině případů navíc zkumavkové spektrofotometrické analýzy forem dusíku vykazovaly chyby (odlišné zbarvení vzorku po přidání činidel oproti očekávané barevné změně, vyšší koncentrace N_{amon} po provedené ozonizaci než u počátečních vzorků). Proto byla pro měření hmotnostní koncentrace N_{amon} použita odměrná neutralizační metoda s destilací vzorků.

Výsledky měření koncentrace N_{amon} v paralelních pokusech s 0,1 g a 1 g katalyzátoru na 1 l vzorku jsou zaznamenány v grafech na Obr. 3 a 4. Počáteční koncentrace N_{amon} byla u všech vzorků 93 $mg \cdot l^{-1}$. Pro minimální rozdíly jsou uváděny pouze hodnoty v časech prvního a posledního odběru vzorku.

Obr. 3: Katalyzovaná ozonizace syntetické vody s obsahem NH_4Cl a fenolu



Obr. 4: Katalyzovaná ozonizace syntetické vody s obsahem NH_4Cl a fenolu

Závěr

Z dosažených výsledků je zřejmé, že přítomnost chloridů je důležitá pro proces katalytické ozonizace k odstraňování dusíku z testované synteticky připravené odpadní vody. V roztoku se však musí nacházet i organická látka, v tomto případě fenol. Analogické pokusy bez obsažených chloridů měly velmi nízkou až nulovou účinnost odstranění dusíku, podobně jako ozonizace pouhého NH_4Cl.

Při homogenní katalytické ozonizaci bylo testováno několik různých roztoků iontů kovů, žádný z nich však zdaleka nedosahoval účinností již dříve zkoušeného roztoku $MnSO_4.H_2O$.

U heterogenní katalytické ozonizace nebylo možno provést dusíkovou bilanci kvůli rušivým vlivům při analýzách, a tedy ani vypočítat účinnost jednotlivých variant experimentů. Porovnat mezi sebou lze pouze koncentrace N_{amon} po ozonizaci vzorků, které byly změřeny odměrnou neutralizační metodou s destilací vzorku. Z dosažených

výsledků vyplývá, že za daných podmínek žádný z použitých oxidů při ozonizaci významně nesnižuje koncentraci N_{amon} v syntetické odpadní vodě, a to ani při desetkrát vyšší dávce katalyzátoru.

Poděkování
Tento výstup vznikl v rámci projektu Specifického vysokoškolského výzkumu – projekt č. A2_FTOP_2020_005.

Literatura

1. PITTER, P. Hydrochemie. 5. aktualizované a doplněné vydání. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2015. s. ISBN 978-80-7080-928-0.
2. CHEN, Y. et al. Low-temperature conversion of ammonia to nitrogen in water with ozone over composite metal oxide catalyst. Journal of Environmental Sciences, 2017. ISSN 1001-0742.
3. ICHIKAWA, S.-I. et al. Catalytic oxidation of ammonium ion in water with ozone over metal oxide catalysts. Catalysis Today, 2014, sv. 232, s. 192-197. ISSN 0920-5861.
4. LIU, H. et al. Ozonation of ammonia at low temperature in the absence and presence of MgO. Journal of Hazardous Materials, 2019, sv. 376, s. 125-132. ISSN 0304-3894.
5. MAHARDIANI, L. Cobalt oxide (Co_3O_4) as an active and selective catalyst for catalytic ozonation of ammonia nitrogen in water. 2016.
6. KOUNOVSKÁ, T. Transformace anorganických sloučenin dusíku při aplikaci pokročilých oxidačních procesů. Ústav technologie vody a prostředí. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,
7. KOUNOVSKÁ, T. a BINDZAR, J. Oxidace amoniakálního dusíku v odpadních vodách ozonem. 13. bienální konference VODA 2019, Poděbrady, 18. - 20. 9. 2019, 482-486.
8. HORÁKOVÁ, M., ET AL. Analytika vody. Vyd. 2. opr. a rozš. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2003. s. ISBN 80-7080-520-X.
9. ČSN EN 26777 Jakost vod – Stanovení dusitanů – Molekulární absorpční spektrofotometrická metoda.
10. ČSN 75 7455 Jakost vod – Stanovení dusičnanů – Fotometrická metoda s 2,6-dimethylfenolem – Metoda ve zkumavkách.
11. ČSN ISO 15705 Jakost vod - Stanovení chemické spotřeby kyslíku (CHSKcr) - Metoda ve zkumavkách.
12. ČSN EN ISO 9562 Jakost vod - Stanovení adsorbovatelných organicky vázaných halogenů (AOX).

PROGRESÍVNE POSTUPY SCHOPNÉ ODSTRAŇOVAŤ VÍRUSY A ICH POTENCIÁLNE INFEKČNÉ FRAGMENTY RNA VYSKYTUJÚCE SA V ODPADOVÝCH VODÁCH ZO ZDRAVOTNÍCKYCH ZARIADENÍ

Jozef Kučera[1], Barbora Konečná[2], Michal Tamáš[3], Andrea Butor Škulcová[1], Noemi Belišová[1], Miroslav Gál[4], Paula Bimová[1], Ondrej Púček[5], Dušan Žabka[1], Tomáš Mackuľak[1]

[1]Oddelenie environmentálneho inžinierstva, Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37, Bratislava
[2]Ústav molekulárnej biomedicíny, Lekárska fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Sasinkova 4, 811 08, Bratislava
[3]MultiplexDX Inc., Ilkovičova 8, 84104, Bratislava
[4]Oddelenie anorganickej technológie, Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37, Bratislava
[5]Bratislavská vodárenská spoločnosť a.s. Prešovská 48, 826 64, Bratislava
jzfkucera@gmail.com

Abstrakt
Celosvetové vypuknutie pandémie COVID-19 vyvolanej koronavírusom SARS-CoV-2 zvyšuje obavy z jeho možného výskytu najmä v zdravotníckych odpadových vodách. Z tohto dôvodu bolo v našej štúdii na odpadovej vode z vybranej nemocnice počas vrcholiacej prvej vlny pandémie na Slovensku testovaných viacero rôznych pokročilých oxidačných spôsobov, schopných účinne odstraňovať fragmenty RNA, ktoré môžu predstavovať potenciálne riziko šírenia infekcie. Dosiahnuté výsledky všetkých skúmaných oxidačných postupov akými sú železany a Fentonova reakcia a jej modifikácie preukázali účinnosť degradácie celkovej RNA nad 99 %. Tieto často skúmané postupy tak môžu byť v súčasnosti využívané ako účinný spôsob náhrady napríklad chlorácie s dostatočnou účinnosťou aj pri odstraňovaní vírusu SARS-CoV-2 a jeho možných RNA fragmentov z odpadových vôd zdravotníckych zariadení.

Kľúčové slová: Fentonova reakcia, železany(VI), nemocničná odpadová voda, RNA a DNA fragmenty, degradácia, SARS-CoV-2

Úvod

V súčasnosti poznáme asi 6 000 rôznych typov vírusov [1] s asi 200 druhmi schopnými infikovať ľudí [2]. Svetová zdravotnícka organizácia (WHO) uvádza, že až 12 miliónov ľudí zomiera každý rok na infekčné črevné choroby a infekcie prenášané vodou [3]. V nasledujúcom období sa predpokladá, že tento problém sa prehĺbi ďalším rastom obyvateľstva, klimatickými zmenami, prírodnými katastrofami, migráciou, globalizáciou a s tým súvisiacimi výzvami v oblasti hygieny a odpadového hospodárstva [4].
Vírusy alebo rezistentné druhy mikroorganizmov vyskytujúce sa v odpadových vodách sú v niektorých prípadoch zodpovedné za vážne choroby a je dôležité venovať zvýšenú pozornosť ich výskytu v kanalizácii, nielen počas súčasnej pandémie [4-6]. Je všeobecne známe, že niekoľko bežne detegovaných skupín vírusov (rotavírusy, koronavírusy, adenovírusy, enterovírusy, norovírusy, polyomavírusy atď.) sa prenášajú odpadovou vodou [4, 6, 7]. Štúdia publikovaná Yeo a kol. (2020) potvrdzuje možný prenos vírusu SARSCoV-2 fekálno-orálnou cestou [8]. Približne u 2 - 50% pozitívnych prípadov na COVID-19 bol pozorovaný symptóm hnačky [9-11], pričom vírusová RNA bola detegovaná vo výkaloch [9, 12]. Štúdia publikovaná Medemou a kol. (2020) okrem iného upozorňuje na možnosť detegovania vírusu prostredníctvom jeho vybraných fragmentov RNA priamo v odpadových vodách [13]. Možnú prítomnosť vírusu SARS-CoV-2 alebo jeho fragmentov RNA v odpadovej vode môže ovplyvňovať množstvo faktorov. Štúdiou Pan a kol. 2020 sa zistilo, že zo 17 testovaných výkalov infikovaných jedincov bola vírusová RNA prítomná u deviatich [14]. Woelfel a kol. (2020) popisuje výskyt u 8 jedincov z 9 infikovaných [15]. Chen a kol. (2020) potvrdzuje prítomnosť RNA u 12 jedincov z 22 infikovaných [16]. Lescure a kol. (2020) popisuje prítomnosť RNA vo výkaloch u dvoch z piatich infikovaných pacientov [17]. Woelfel a kol. (2020) a

Wang a kol. (2020) sa tiež pokúsili rekultivovať vírus zo stolice [15, 18]. Iba Wang a spol. (2020) bol úspešný, kultivoval dvakrát aktívny vírus zo štyroch vzoriek [18].
Ďalším dôležitým faktorom je rozdielna doba uvoľnenia vírusu z infikovaného jedinca prostredníctvom exkrementov [19, 20]. Stále je však potrebné poznať rýchlosť uvoľňovania vírusu počas infekcie z ľudského tela (niektoré vírusy, ktoré sa dobre šíria vodou, sa uvoľňujú z ľudského tela v množstvách od 10^2/g do 10^{12}/g exkrementu) [4]. Pan a kol. (2020) zistili, že množstvo vírusu SASR-CoV 2 vo výkaloch niektorých jedincov sa môže pohybovať v rozsahu od 550 kópií do 1,21 x 10^5 na ml [14]. Lescure a kol. (2020) popisuje výskyt u jedného pacienta 6,2-6,8 $\log_{10}$ kópií na gram stolice a 7,4-8,1 $\log_{10}$ kópií na gram u iného pacienta [17].
Woelfel a kol. (2020) pozorovali výskyt vírusovej RNA u 8 rôznych pacientov a zistili, že by u jedného pacienta mohol počet kópií RNA počas vrcholu infekcie dosiahnuť 10^8 na gram exkrementov [15]. Prítomnosť vírusu sa následne v niektorých štúdiách potvrdila aj v moči infikovaných osôb [21]. Štúdia Li a kol. (2020) zdôrazňuje, že až 86% osôb infikovaných vírusom je v populácii asymptomatických [22], a môžu tak byť potenciálnym zdrojom vírusov alebo fragmentov RNA, napríklad pre komunálne a zdravotnícke odpadové vody. V súčasnosti však nebol WHO hlásený žiadny fekálny alebo orálny prenos ochorenia COVID-19 [12].
Odpadové vody zo zdravotníckych zariadení (zvýšené množstvo pacientov s výskytom ochorenia COVID-19) sú preto značný koncentrovaným zdrojom, kde možno očakávať zvýšený výskyt tohto vírusu či jeho RNA fragmentov. V súčasnosti nepoznáme dobu, počas ktorej môže byť v odpadovej vode daný vírus aktívny (vplývajú na to rôzne faktory, ako prítomnosť kyslíka, tuhých častíc, teplota, chemické zloženie, mikrobiálne spoločenstvo, pH, atď.) [4]. Výsledky získané pri príbuznom víruse SARS-CoV naznačujú, že tieto typy vírusov môžu byť v odpadovej vode nejaký čas infekčné [23]. SARS-CoV si za určitých podmienok v odpadovej vode zachováva infektivitu až 14 dní pri teplote 4 °C, avšak pri teplote 20 °C sú to len 2 dni [23]. Tieto výsledky ponúkajú predpoklad, že SARS-CoV sa môže šíriť kanalizačným systémom.
WHO však nemá dôkaz o tom, že by pracovníci na čistiarni odpadových vôd boli infikovaný príbuzným vírusom SARS-CoV-2 pri kontakte s odpadovou vodou a prejavilo sa u nich ochorenie COVID-19 [23].
Aj keď doteraz neexistujú dôkazy o aktivite SARS-CoV-2 v odpadových vodách, je pravdepodobné, že vírus môže byť inaktivovaný rýchlejšie, ako neobalené ľudské vírusy (napr. adenovírusy, norovírusy, rotavírusy alebo hepatitída A) [4,9]. Teplo, vysoká alebo nízka hodnota pH, slnečné žiarenie a bežné dezinfekčné prostriedky (napríklad na báze chlóru) značne urýchľujú jeho inaktiváciu [9]. Odpadové vody však môžu obsahovať taktiež na antibiotiká rezistentné gény, infekčnú RNA či patogény, a preto je potrebné skúmať možné inovatívne dezinfekčné technológie a postupy.
Dočisťovať odpadové vody z hľadiska chemického a biologického znečistenia sú s vysokými účinnosťou schopné najmä pokročilé oxidačné postupy (AOPs) a ich rôzne modifikácie [24, 25]. Kľúčovým krokom účinnosti AOPs je produkcia voľných radikálov, pričom dominuje najmä hydroxylový radikál a rôzne formy ROS [26]. Okrem už popísaných postupov sa v súčasnosti pri čistení a dezinfekcii vôd javia ako veľmi zaujímavé možnosti využitia železanov teda železa vo forme (VI) [26]. Jedná sa o silné oxidačné činidlá, ktoré sú schopné degradovať širokú škálu mikropolutantov vyskytujúcich sa v odpadových vodách [27]. AOPs postupy sú v súčasnosti intenzívne skúmané ako možný spôsob pri odstraňovaní skupín vírusov, ktoré sú schopné šíriť sa v kanalizačnom systéme.
Doterajšie výsledky degradácie DNA a RNA fragmentov v odpadových vodách pomocou Fentonovej reakcie FR či s použitím železanov boli nedostačujúce. V našej práci bola preto skúmaná modifikovaná Fentonova reakcia, klasická Fentonova reakcia a železany ako silné oxidačné činidlo. V modifikovanej Fentonovej reakcii (FLR) boli železné stružliny Fe(0) použité ako následný zdroj železnatých iónov Fe(II):

$$Fe^0 + H_2SO_4 \rightarrow Fe^{2+} + SO_4^{2-} + H_2 \quad (1)$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO\bullet + HO^- \quad (2)$$

Železany sa pripravujú tepelnými, chemickými a elektrochemickými metódami. Suchá oxidácia železa sa uskutočňuje pri vysokých teplotách (800 °C) počas niekoľkých hodín, pričom pri konvenčnej mokrej oxidácii vzniká nerozpustný železan draselný (K_2FeO_4) zásaditou oxidáciou Fe(III) chlórnanom. Negatívnou stránkou týchto výrobných procesov je škodlivý vplyv na životné prostredie, komplikovaný postup, viacstupňová syntéza a vysoké náklady. Aby sa eliminovali nevýhody predchádzajúcej metódy, bola vyvinutá metóda elektrochemickej prípravy Fe (VI) pri nízkej teplote a v silne zásaditom roztoku[28].

Naša štúdia bola rozdelená do dvoch častí. Cieľom prvej časti bolo monitorovanie prítomnosti fragmentov RNA a DNA v odpadových vodách z nemocnice počas vrcholiacej prvej vlny ochorenia COVID -19 na Slovensku. V monitorovanej nemocnici bolo v tej dobe vyše 450 pacientov pričom u 20 bola potvrdená diagnóza COVID-19.

Cieľom druhej časti bola degradácia fragmentov RNA a DNA v odpadovej vode na odtoku z nemocničnej čistiarne odpadových vôd. Boli použité tri rôzne degradačné metódy, a to Fentonova reakcia (FR), modifikovaná Fentonova reakcia (FRL) a aplikácia železanov. Dosiahnuté výsledky naznačujú vysokú účinnosť všetkých skúmaných degradačných postupov pri odstraňovaní RNA a DNA fragmentov z odpadových vôd.

Materiál a metódy

Charakteristika nemocnice

V tejto štúdii boli skúmané odpadové vody (prítok aj odtok pre porovnanie prítomnosti fragmentov RNA a DNA) z Univerzitnej nemocnice Bratislava s približne 500 stálymi lôžkami. Táto nemocnica je vybavená čistiarňou s mechanickým predčistením, klasickou nitrifikáciou a následnou chlórovou dezinfekciou s koncentráciou aktívneho chlóru 5 mg/l. Odpadová voda na následne degradačné experimenty bola odoberaná za dezinfekciou pred vyústením do stokovej siete.

Odber vzoriek a analýza odpadových vôd

Vzorky odpadových vôd (prítok a odtok – Univerzitná nemocnica Bratislava) boli odoberané z odberného miesta automatickým odberovým zariadením od 7. do 10. hodiny, dekantované vzorky v 10-minútových intervaloch s celkovým objemom 1800 ml.

Chemikálie a prístroje na degradáciu pomocou FR a FLR

Všetky chemikálie používané na degradáciu odpadovej vody z nemocničnej ČOV pomocou FR a FLR (síran železitý ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 98%),), 30% roztok peroxidu vodíka (H_2O_2), kyselina sírová (H_2SO_4) a hydroxid sodný (NaOH))), boli získané od spoločnosti Lachema Company (Brno, Česká republika) a mali p.a. čistotu. Vodné roztoky boli pripravené z demineralizovanej vody, pH sa stanovilo pomocou pH sondy (Sentek, Spojené kráľovstvo). Miešanie sa uskutočňovalo elektromagnetickým miešadlom MM2A (Česká republika).

Degradačné metódy

Fentonova reakcia a modifikovaná Fentonova reakcia (FLR systém $Fe^0/H_2O_2/H_2SO_4$).

Podrobnosti o degradačných metódach Fentonovej reakcie a modifikovanej Fentonovej reakcie sú podrobne popísané v našich predchádzajúcich prácach [28].

Železany

Železan draselný bol pripravený nasledovne: elektrolýza sa uskutočnila v olejovom termostate s kalibrovaným senzorom, s nádobou z nehrdzavejúcej ocele a otvoreným PTFE téglikom so vzorkou (KOH). Termočlánok bol ponorený do Dewarovej banky s ľadovou vodou. Anóda bola vyrobená z mäkkej ocele triedy 11 (VALSTEEL, Česká republika). Elektróda pozostávala z navzájom spojených piatich tyčí s priemerom 8,5 mm a výškou 46 mm. Protielektróda bola zložená z rovnakého materiálu ako anóda. Katóda a anóda boli rozdelené prepážkou. Hmotnostný zlomok KOH bol menej ako 70 % (hmotn./hmotn.). Na základe fázového diagramu bola pre tento experiment zvolená teplota 40 °C Prúdová hustota anódy bola optimalizovaná na 20 mA/cm^2. Konečná koncentrácia pripraveného železanu draselného bola takmer 80 % (hmotn./hmotn.).

300 ml odpadovej vody (pH 7,2) bolo z odtoku pridaných do dvoch 500 ml Erlenmeyerových baniek. Následne sa požadované množstvo železanu rozpustilo v 70 % roztoku NaOH. Konečná koncentrácia železanu použitého v štúdii bola 0,5 mg/l. Po 20 minútach reakcie sa koagulát odfiltroval a vo filtráte boli stanovené koncentrácie fragmentov RNA a DNA. Experiment prebiehal v triplikátoch a prezentované výsledky predstavujú priemerné hodnoty získané z meraní.

Výsledky a diskusia

Liečivá, ich rozkladné produkty, mikroorganizmy rezistentné voči antibiotikám, vírusy, DNA a RNA fragmenty sa do vodného ekosystému dostávajú v prevažnej miere na odtoku z čistiarní odpadových vôd. Dôvodom je obmedzená schopnosť čistiarní odstraňovať tento typ znečistenia [4].

Vzhľadom na viaceré štúdie [29-31] zaoberajúce sa schopnosťou čistenia odpadových vôd zo zdravotníckych zariadení je známe, že použitie a účinnosť napr. biologického (nitrifikácia-denitrifikácia), chemického (hlavne chlorácia či koagulácia) a mechanického čistenia, ktoré patria k najčastejším procesom predúpravy odpadových vôd, sú len obmedzené [31].

Z tohto dôvodu boli v našej štúdii podrobene študované možnosti využitia environmentálnych postupov: Fentonova reakcia (FR), modifikovaná Fentonova reakcia (FLR) a použitie železanov pri dočistení odpadovej vody z nemocnice.

Tab.1. Výskyt celkovej RNA a DNA v odpadovej vode na prítoku a odtoku z nemocničnej čistiarne odpadových vôd a pokles ich hodnôt na odtoku po použití oxidačných postupov

Odpadová voda	Degradačná metóda	Celková koncentrácia RNA [ng/ml]	Celková koncentrácia DNA [ng/ml]
Prítok	-	9,5	2,11
Odtok	Chlorácia	3,450	4,884
	Chlorácia	2,811	3,672
	Chlorácia	1,911	2,624
Odtok	Železany	0,001	0,000
	Železany	0,001	0,000
	Železany	0,001	0,000
Odtok	Fentonova reakcia FR	0,033	0,000
	Fentonova reakcia FR	0,190	0,000
	Fentonova reakcia FR	0,001	0,000
Odtok	Modifikovaná FR	0,064	0,000
	Modifikovaná FR	0,253	0,135
	Modifikovaná FR	0,064	0,000

Z predkladanej tabuľky je možné pozorovať, že skúmaná nemocničná čistiareň odpadových vôd je schopná aj s použitím dezinfekcie založenej na aplikácii plynného chlóru, odstraňovať celkové RNA fragmenty s účinnosťou nad približne 60 %. Podobné závery sú prezentované aj v štúdii Zhang a kol. 2020 [23]. V našej štúdii sme následne za účelom zvýšenia účinnosti dočistenia odpadovej vody z odtoku aplikovali vybrané oxidačné postupy. Tie boli schopné vo všetkých prípadoch odstraňovať celkovú RNA s účinnosťou nad 86 %. Účinnosť odstránenia celkovej DNA bolo dokonca nad 94 %. Pri porovnaní jednotlivých procesov, najvyššiu účinnosť pri odstraňovaní celkovej DNA a RNA z odtoku čistiarne dosahovali železany a klasická Fentonova reakcia (nad 99 %) (tabuľka 1).

Železany a Fentonova reakcia sú účinne oxidačné procesy, ktoré majú schopnosť odstraňovať rôzne vírusy, ktoré sú buď prítomné v odpadovej vode alebo sa vedia touto cestou šíriť. Modifikovaná Fentonova reakcia využívala ako zdroj železa odpadové železné stružliny a teda jej využite výrazne znižuje náklady na realizáciu klasickej Fentonovej reakcie. Modifikovaná Fentonova reakcia vykazovala o niečo nižšiu účinnosť odstraňovania celkovej RNA a DNA ako klasická FR a železany. Je to spôsobené postupným uvoľňovaní Fe^{2+} do reakcie. Výhodou tohto menej účinného postupu oproti železanom a FR je menšia finančná náročnosť (Tab.2).

Tab.2. Odhadované náklady jednotlivých technológií použitých pri dočistení nemocničných odpadových vôd

Metóda	(EUR/m^3)
Nemocničná ČOV len nitrifikácia	0.8–1.1
Nemocničná ČOV nitrifikácia a dezinfekcia	0.9–1.3
Fentonova reakcia	1.2–1.5
Modifikovaná Fentonova reakcia	0.7–1.0
Železany (33 % čistota)	1.0–1.1

Záver

Pandémia infekčného ochorenia COVID-19 v súčasnosti zasiahla vyše 200 krajín sveta. Na začiatku septembra 2020 bolo hlásených Svetovou zdravotníckou organizáciou (WHO) vyše 26 miliónov infikovaných jedincov a vyše 865 000 úmrtí zapríčinených vírusom SARS-CoV-2. Aj keď Slovensko nebolo pandémiou zasiahnuté tak, ako USA, Španielsko, Rusko či Taliansko, eviduje k dátumu 25.9 2020 3975 pozitívne testovaných s narastajúcim trendom denných prírastkov

V našej štúdii sme sa zamerali na schopnosť vybraných oxidačných postupov odstraňovať celkovú RNA a DNA z odpadové vody po čistení na nemocničnej čistiarni odpadových vôd. V nemocnici bolo počas odberov vzoriek hospitalizovaných 20 infekčných jedincov v koronavírusom SARS-CoV-2. Bolo zistené, že skúmaná čistiareň aj pri použití vyše 4 mg/l aktívneho chlóru vykazuje účinnosť odstránenia celkovej RNA nad 60 %.

V našej štúdii skúmané oxidačné postupy vykazovali pri dočistení odpadovej vody vysokú účinnosť odstránenia celkovej RNA (účinnosť nad 86 %) a DNA (nad 94 %). Z hľadiska porovnania účinnosti jednotlivých procesov pre odstraňovanie celkovej RNA a DNA je možné postupy zoradiť z hľadiska najvyššej účinnosti nasledovne:

Železany > Fentonova reakcia > modifikovaná Fentonova reakcia

Dlhodobo používané dezinfekčné postupy preferované WHO nemusia striktne viesť k úplnému odstráneniu RNA fragmentov vírusov z odpadových vôd nemocníc. Taktiež navyšovanie množstiev používaných prípravkov na báze chlóru môže viesť k tvorbe toxických medziproduktov. Je preto potrebné zvážiť používané postupy a normy a do budúcna vylepšiť stratégiu čistenia týchto typov odpadových vôd

Poďakovanie
Táto práca vznikla s podporou projektov VEGA 1/0343/19, APVV-17-0183, APVV-17-0119, APVV-19-0250, PP-COVID-20-0019 a vďaka projektu VIR-SCAN – Wastewater monitoring data as an early warning tool to alert COVID-19 in the population.

Literatúra

1. https://talk.ictvonline.org/taxonomy/ zobrazené 25.9.2020
2. M. Woolhouse, F. Scott, Z. Hudson, R. Howey, M. Chase-Topping, Human viruses: discovery and emergence, Philos. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci. 367 (2012) 2864–2871. doi: 10.1098/rstb.2011.0354.
3. A. Prüss-Üstün, R. Bos, F. Gore, J. Bartram, Safer water, better health: costs, benefits and sustainability of interventions to protect and promote health, World Health Organization, Geneva, 2008.
4. I. Xagoraraki, E. O´Brien, Wastewater-Based Epidemiology for Early Detection of Viral Outbreak in: S.J. O´Bannon (Ed.), Women in Water Quality, Women in Engineering and Science, Springer Nature, Switzerland AG, 2020, pp. 75-97. doi: 10.1007/978-3-030-17819-2_5.
5. L. Birošová, T. Mackuľak, I. Bodík, J. Škubák, R. Grabic, Pilot study of seasonal occurrence and distribution of antibiotics and drug resistant bacteria in wastewater treatment plants in Slovakia. Sci. Total Environ. 490 (2014) 440-444.
6. I. Xagoraraki, Z. Yin, Y. Svambayev, Fate of viruses in water systems, J. Environ. Eng. 140 (2014) 04014020. doi: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000827.
7. K.G. Andersen, A. Rambaut, W.I. Lipkin, E.C. Holmes, R.F. Garry, The proximal origin of SARS-CoV-2, Nat. Med. 26 (2020) 450-452. doi: 10.1038/s41591-020-0820-9.
8. C. Yeo, S. Kaushal, D. Yeo, Enteric involvement of coronaviruses: is faecal–oral transmission of SARS-CoV-2 possible? Lancet Gastroenterol. Hepatol. 5 (2020) 335-337. doi: 10.1016/S2468-1253(20)30048-0.
9. www.who.int/publications-detail/water-sanitation-hygiene-and-waste-management-forcovid-19 zobrazené 23.3 2020).
10. D. Wang, B. Hu, C. Hu, F. Zhu, X. Liu, J. Zhang, B. Wang, H. Xiang, Z. Cheng, Y. Xiong, Y. Zhao, Y. Li, X. Wang, Z. Peng, Clinical characteristics of 138 hospitalized patients with 2019 novel coronavirus-infected pneumonia in Wuhan, China. JAMA, 323 (2020) 1061-1069. doi: 10.1001/jama.2020.1585.
11. C. Huang, Y. Wang, X. Li, L. Ren, J. Zhao, Y. Hu, L. Zhang, G. Fan, J. Xu, X. Gu, Z. Cheng, T. Yu, J. Xia, Y. Wie, W. Wu, X. Xie, W. Yin, H. Li, M. Liu, Y. Xiao, H. Gao, L. Guo, J. Xie, G. Wang, R. Jiang, Z. Gao, Q. Jin, J. Wang, Clinical features of patients infected with 2019 novel coronavirus in Wuhan, China. Lancet, 395 (2020), 497–506. doi: 10.1016/S0140-6736(20)30183-5.
12. F. Xiao, M. Tang, X. Zheng, Y. Liu, X. Li, H. Shan, Evidence for gastrointestinal infection of SARS-CoV. Gastroenterology, 2020. doi: 10.1053/j.gastro.2020.02.055.
13. G. Medema, L. Hijnen, G. Elsinga, R. Italiaander, A. Brouwer, Presence of SARSCoronavirus-2 in sewage, medRxiv, 2020. doi: doi: 10.1101/2020.03.29.20045880.
14. Y. Pan, D. Zhang, P. Yang, L.L.M. Poon, Q. Wang, Viral load of SARS-CoV-2 in clinical samples, Lancet Infect. Dis. 20 (2020) 411-412. doi: 10.1016/S1473-3099(20)30113-4.
15. R. Woelfel, V.M. Corman, W. Guggemos, M. Seilmaier, S. Zange, M.A. Mueller, D. Niemeyer, P. Vollmar, C. Rothe, M. Hoelscher, T. Bleicker, S. Bruenink, J. Schneider, R. Ehmann, K. Zwirglmaier, C. Drosten, C. Wendtner, Clinical presentation and virological assessment of hospitalized cases of coronavirus disease 2019 in a travel-associated transmission cluster, medRxiv, 2020. doi: doi: 10.1101/2020.03.05.20030502
16. C. Chen, G. Gao, Y. Xu, L. Pu, Q. Wang, L. Wang, W. Wang, Y. Song, M. Chen, L. Wang, F. Yu, S. Yang, Y. Tang, L. Zhao, H. Wang, Y. Wang, H. Zeng, F. Zhang, SARSCoV-2–Positive Sputum and Feces After Conversion of Pharyngeal Samples in Patients With COVID-19. Ann. Intern. Med. (2020). doi: 10.7326/M20-0991.
17. F.X. Lescure, L. Bouadma, D. Nguyen, M. Parisey, P.H. Wicky, S. Behillil, A. Gaymard, M. Bouscambert-Duchamp, F. Donati, Q. Le Hingrat, Clinical and virological data of the first cases of COVID-19 in Europe: a case series, Lancet Infect. Dis. 20 (2020) 697-706. doi:10.1016/S1473-3099(20)30200-0.
18. W. Wang, Y. Xu, R. Gao, R. Lu, K. Han, G. Wu, W. Tan, Detection of SARS-CoV-2 in different types of clinical specimens. JAMA, 323 (2020) 1843-1844. doi: 10.1001/jama.2020.3786.

19. Y. Wu, C. Guo, L. Tang, Z. Hong, J. Zhou, X. Dong, H. Yin, Q. Xiao, Y. Tang, X. Qu, Prolonged presence of SARS-CoV-2 viral RNA in faecal samples, Lancet Gastroenterol.Hepatol. 5 (2020) 434-435. doi: 10.1016/S2468-1253(20)30083-2.
20. Y. Xu, X. Li, B. Zhu, H. Liang, C. Fang, Y. Gong, Q. Guo, X. Sun, D. Zhao, J. Shen,Characteristics of pediatric SARS-CoV-2 infection and potential evidence for persistent fecal viral shedding. Nat. Med. 26 (2020) 502-505. doi: 10.1038/s41591-020-0817-4.
21. J. Sun, A. Zhu, H. Li, K. Zheng, Z. Zhuang, Z. Chen, Y. Shi, Z. Zhang, S. Chen, X. Liu, J. Dai, X. Li, S. Huang, X. Huang, L. Luo, L. Wen, J. Zhuo, Y. Li, Y. Wang, L. Zhang, Y. Zhang, F. Li, L. Feng, X. Chen, N. Zhong, Z. Yang, J. Huang, J. Zhao, Y. Li, Isolation of Infectious SARS-CoV-2 from Urine of a COVID-19 Patient. Emerg. Microbes Infect. 9 (2020) 991-993. doi: 10.1080/22221751.2020.1760144.[
22. R. Li, S. Pei, B. Chen, Y. Song, T. Zhang, W. Yang, J. Shaman, Substantial undocumented infection facilitates the rapid dissemination of novel coronavirus (SARSCoV2), Science 368 (2020) 489-493. doi: 10.1126/science.abb3221
23. D. Zhang, H. Ling, X. Huang, J. Li, W. Li, C. Yi, T. Zhang, Y. Jiang, Y. he, S. Deng, X. Zhang, Y. Liu, G. Li, J. Qu, Potential spreading risks and disinfection challenges of medical wastewater by the presence of Severe Acute Respiratory Syndrome Coronavirus 2 (SARSCoV-2) viral RNA in septic tanks of fangcang hospital, medRxiv, (2020). doi:10.1101/2020.04.28.20083832.
24. Kovalova, Lubomira, et al. "Elimination of micropollutants during post-treatment of hospital wastewater with powdered activated carbon, ozone, and UV." Environmental science & technology 47.14 (2013): 7899-7908.
25. Serna-Galvis, Efraim A., et al. "Degradation of seventeen contaminants of emerging concern in municipal wastewater effluents by sonochemical advanced oxidation processes." Water research 154 (2019): 349-360.
26. Mackuľak, Tomáš, et al. "Hospital wastewaters treatment: Fenton reaction vs. BDDE vs. ferrate (VI)." Environmental Science and Pollution Research 26.31 (2019): 31812-31821.
27. Lee, Yunho, and Urs Von Gunten. "Oxidative transformation of micropollutants during municipal wastewater treatment: Comparison of kinetic aspects of selective (chlorine, chlorine dioxide, ferrateVI, and ozone) and non-selective oxidants (hydroxyl radical)." Water research 44.2 (2010): 555-566.
28. T. Mackuľak, L. Birošová, I. Bodík, R. Grabic, A. Takáčová, M. Smolinská, A.Hanusová, J. Híveš, M. Gál, Zerovalent iron and iron(VI): effective means for the removal of psychoactive pharmaceuticals and illicit drugs from wastewater, Sci Total Environ. 539 (2016) 420–426. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.08.138.
29. C.L. Meza, P. Piotrowski, J. Farnan, T.L. Tasker, B. Xiong, B. Weggler, K. Murrell, F.L. Dorman, J.P.V. Heuvel, W.D. Burgos, Detection and removal of biologically active organic micropollutants from hospital wastewater, Sci. Total Environ. 700 (2020) 134469. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.134469.
30. S.C. Pereira, M. Kelbert, N.A. Daronch, C. Michels, D. de Oliveira, H.M. Soares, Potential of enzymatic process as an innovative technology to remove anticancer drugs in wastewater. Appl. Microbiol. Biotechnol. 104 (2020) 23-31. doi: 10.1007/s00253-019-10229-y.
31. P. Verlicchi, M.A. Aukidy, E. Zambello, What have we learned from worldwide experiences on the management and treatment of hospital effluent? - An overview and a discussion on perspectives. Sci Total Environ. 514 (2015) 467–491. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.02.020

OPTIMALIZACE FUNKCE POLOPROVOZNÍ JEDNOTKY PRO NITRIFIKACI KAPALNÉ FRAKCE FERMENTAČNÍHO ZBYTKU

Pavel Míchal[1], Pavel Švehla[1], Andrea Benáková[2], František Humpál[1], Pavel Tlustoš[1]

[1]Česká zemědělská univerzita v Praze, FAPPZ, KAVR, Kamýcká 129, 165 00 Praha 6 - Suchdol
[2]Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, ÚTVP, Technická 5, 166 28, Praha 6

Abstrakt
Příspěvek se zabývá vyhodnocením dlouhodobého provozu poloprovozního nitrifikačního reaktoru na úpravu kapalné frakce fermentačního zbytku (tzv. fugátu) vznikajícího společně s pevnou frakcí (tzv. separátem) při provozu bioplynové stanice jako produktu separace fermentačního zbytku (tzv. digestátu). Tato úprava spočívá v biologické nitrifikaci amoniakálního dusíku obsaženého ve fugátu, přičemž nitrifikace umožní oxidaci významné části amoniakálního dusíku na dusičnany a zároveň vede k poklesu pH fugátu, čímž mohou být minimalizovány ztráty dusíku těkáním amoniaku v průběhu skladování fugátu i při jeho aplikaci na zemědělskou půdu. Vhodná optimalizace nitrifikace fugátu pak může vést k získání kvalitního materiálu, který obsahuje ve velké míře oxidované formy dusíku, jež při následném tepelném zahuštění nepřechází do takto vznikajících produktů (destilát). Součástí poloprovozní fáze je též identifikace nitrifikačních bakterií účastnících se vlastní nitrifikace fugátu. Prezentovány jsou základní charakteristiky poloprovozní jednotky pro nitrifikaci fugátu v průběhu prvních 250 dnů provozu. Bylo zjištěno, že koncentrace amoniakálního dusíku na odtoku z poloprovozní nitrifikační jednotky za optimálních podmínek nepřesahují v průměru 130 mg/l, koncentrace dusitanového dusíku nepřesahovala hodnoty 6 mg/l. Průměrná hodnota koncentrace $N\text{-}NO_3^-$ v optimálních podmínkách dosahovala 3 000 mg/l.

Klíčová slova: fermentační zbytek, fugát, bioplynová stanice, nitrifikace, nitrifikační bakterie

Úvod

Anaerobní digesce (AD) efektivně převádí biologicky rozložitelné odpady na bioplyn, který se skládá převážně z methanu a oxidu uhličitého. Vzniklý bioplyn se používá k výrobě elektřiny a tepla v kogeneračních jednotkách. Na konci procesu zůstává tzv. fermentační zbytek (digestát) s variabilní sušinou v rozmezí 2 až 12 % [1, 2]. V současné době se v celé EU nachází více než 17 tisíc bioplynových stanic (BPS) [3], avšak při jejich výstavbě nebyl brán dostatečný zřetel na velké množství vznikajícího digestátu a nakládání s ním. Z tohoto důvodu je zapotřebí hledat racionální přístupy vedoucí ke zpracování fermentačního zbytku a k udržitelnému hospodaření s tímto konečným produktem AD [4, 5].

Fermentační zbytek je v některých provozech BPS separován na dvě složky: na pevnou složku (tzv. separát) a na kapalnou frakci (tzv. fugát). Separát se vyznačuje vysokou sušinou dosahující 20–30 % a může být využit pro řadu účelů (hnojivo, stelivo, pěstební substrát či jeho složka apod.). Z celkové hmotnosti digestátu zaujímá separát pouze 10 až 20 % a je v něm koncentrováno přibližně 60 % fosforu [6]. Naopak fugát se vyznačuje nízkou sušinou pohybující se zpravidla mezi 0,8 a 4 %, přičemž obsahuje relativně vysoké koncentrace živin – zejména amoniakálního dusíku (5-15 % sušiny; koncentrace v jednotkách g/l), draslíku, ale i fosforu (cca 1 % sušiny, většinou desítky až stovky mg/l) [7, 8]. Z celkového množství fermentačního zbytku představuje fugát 80–90 % hmotnosti digestátu [9]. Nejběžnějším využitím fugátu je jeho přímá aplikace na zemědělskou půdu. Jeho použití je však omezeno nitrátovou směrnicí 91/676/EHS [9].

Optimalizovat využití živin obsažených ve fugátu je možno různými přístupy, které jsou zpravidla založeny na zakoncentrování živin či jejich získání v relativně čisté podobě. Známé jsou fyzikálně-chemické metody vedoucí k získání amonného dusíku, popřípadě k současnému získávání amonného dusíku a fosforu – například stripování amoniaku, srážení struvitu či sorpce na biochar či jiné materiály [10, 11, 12, 13]. Bylo potvrzeno, že významnou část živin obsažených ve fugátu je možno převést do biomasy zelených řas, kterou je možno dále využívat [14, 15]. Všechny uvedené postupy jsou ale více či méně selektivní, tedy umožňují využít pouze vybrané živiny a jejich efektivita je navíc zpravidla omezená. Fugát, který je zbaven základních živin, se ve většině případů stává těžko využitelným a v podstatě odpadním materiálem.

Alternativním řešením vedoucím k minimalizaci ztrát dusíku může být aplikace nitrifikace, popřípadě kombinace nitrifikace a tepelného zahuštění. Samostatná nitrifikace vede k minimalizaci ztrát dusíku těkáním amoniaku v průběhu skladování fugátu i při jeho aplikaci na zemědělskou půdu, přičemž $N\text{-}NO_3^-$ je z pohledu ztrát dusíku podstatně stabilnější formou, zároveň pokles pH „stabilizuje“ i tu část N-amon, která případně nepodlehne nitrifikačnímu procesu. Dusičnany dále představují mobilnější zdroj dusíku pro rostliny než N-amon [16]. Kombinace nitrifikace a tepelného zahušťování zároveň vede k významné redukci objemu fugátu a jeho zakoncentrování do podoby komplexního kapalného hnojiva [17]. Vznikající destilát může být využit v rámci BPS jako procesní voda k různým oplachům, k ředění vstupních materiálů do BPS či pro zálivku.

Tento příspěvek navazuje na dříve realizované laboratorní testy nitrifikace fugátu [17, 18, 19], přičemž jsou prezentovány první zkušenosti s dlouhodobým chodem poloprovozní nitrifikační jednotky o objemu 1 m^3, která je umístěna v areálu BPS Červené Janovice.

Metodika

Proces nitrifikace v prostředí kapalné frakce fermentačního zbytku byl simulován v poloprovozních podmínkách s využitím modelu fungujícího na principu tzv. směšovací aktivace (CSTR – Completely Stirred Tank Reactor), který se skládá z vlastního reaktoru o provozním objemu až 1 m^3 a z dosazovací nádrže o objemu 200 l, jejichž konstrukce vychází ze zkušeností s předešlým provozem laboratorních reaktorů [18, 19]. Tento dlouhodobý experiment je provozován s fugátem přímo odebíraným z objektu zemědělské BPS, která zpracovává zemědělský hnůj (70 %), kukuřičnou siláž (20 %) a travní hmotu (10 %) jako hlavní substráty pro výrobu bioplynu. Separace fermentačního zbytku na fugát a separát je v rámci této BPS zajištěna mechanickým šnekovým separátorem. Koncentrace N-amon v použitém fugátu dosahuje 2 – 6 g/l při sušině 3 – 8 % a celkové hodnotě CHSK 25 – 80 g/l. Provoz reaktoru je rozdělen do 2 etap (Etapa 1, Etapa 2). V rámci Etapy 1 trvající 100 dnů je popsáno zahájení provozu reaktoru se zásahy směřujícími k optimalizace provozu jednotky. Etapa 2 (150 dnů) popisuje provoz reaktoru v optimálním stavu s postupnou změnou hodnoty pH a postupně se zvyšujícím zatížením. V rámci chemických rozborů byly kontinuálně stanovovány hodnoty těchto parametrů dle Horákové et al. [20]: hodnota pH, koncentrace rozpuštěného kyslíku (mg/l), koncentrace N-amon, $N\text{-}NO_3^-$, $N\text{-}NO_2^-$, chemická spotřeba kyslíku (mg/l).

Nitirifikační bakterie byly detekovány pomocí fluorescenční *in situ* hybridizace (FISH) podle Nielsena et al. [21]. Pro detekci amoniak-oxidujících bakterií (Ammonia Oxidizing Bacteria, AOB) byla využita směs sond NSO190 a NSO1225 specifická pro betaproteobakterie oxidující amoniak (ß-AOB), dále sonda Cluster6a192 specifická pro *Nitrosomonas oligotropha*, sonda NSE1472 specifická pro druhy *Nitrosomonas europea*, *Nitrosomonas halophila*, *Nitrosomonas eutropha*, sonda NEU specifická pro většinu halofilních a halotoleratních *Nitrosomonas* spp., sonda NSMR76 specifická pro *Nitrosomonas marina*, sonda Nmv specifická pro *Nitrosococcus mobilis* a sonda Nsv443 specifická pro rod *Nitrosospira*. Pro dusitany-oxidující bakterie (Nitrite Oxidizing Bacteria, NOB) byla použita směs sond Ntspa662 a Ntspa712 specifická pro rod *Nitrospira*, Nspmar62 specifická pro *Nitrospira marina*, sonda NIT3 specifická pro rod *Nitrobacter*, sonda Ntoga122 specifická pro rod *Nitrotoga*, sonda Ntlc804 specifická pro *Nitrolancea holandica*. Rovněž byla použita sonda Ntspa476 specifická pro *Ca*. Nitrospira nitrosa a *Ca*. Nitrospira nitrficans, které jsou považovány za tzv. commammox mikroorganismy (schopné kompletní oxidace amoniaku na dusitany).

Poloprovozní simulace nitrifikace fugátu

Poloprovozní ověření závěrů plynoucích z laboratorních testů probíhá v areálu zemědělské BPS sloužící jako zdroj fugátu pro nitrifikační reaktor (viz výše). Jako inokulum byl v těchto podmínkách využit aktivovaný kal odebraný v regenerační zóně biologického stupně městské ČOV. Při zahájení provozu byl reaktor naplněn kalem do objemu 600 l. K postupnému nárůstu pracovního objemu na 1000 l došlo v důsledku postupného přidávání zpracovávaného fugátu. Průtok zpracovávaného fugátu byl v okamžiku zahájení experimentů nastaven na 50 l za den při zatížení reaktoru dusíkem cca 0,15 kg/(m^3·d), hodnota pH byla s využitím měřícího a regulačního systému GRYF XBP a dávkování roztoku NaOH nastavena na 6,0 ± 0,1, koncentrace kyslíku přesahovala 4 mg/l. Reaktor byl po technologické stránce provozován analogicky jako laboratorní modely [18, 19], přičemž pro transport tekutin v rámci modelu byla využita peristaltická čerpadla. Vzduch zajišťující aerobní podmínky v reaktoru byl do systému vháněn pomocí membránového dmychadla Secoh JDK-S-200. Fugát vstupující do poloprovozního reaktoru byl v pravidelných intervalech odebírán přímo ze separátoru fermentačního zbytku provozovaného v rámci bioplynové stanice a před vstupem do reaktoru byl uchováván v IBC nádrži o objemu 1 m^3. Stejná nádrž byla použita i pro akumulaci fugátu zpracovaného v nitrifikačním reaktoru. Do této nádrže byl odtok ze systému odváděn z dosazovací nádrže.

Výsledky a diskuse

Průběh zapracování nitrifikačního procesu v reaktoru, který je součástí poloprovozní jednotky pro zpracování fugátu, zatím v zásadě potvrzuje závěry, ke kterým vedl dlouhodobý provoz laboratorních reaktorů [17, 18, 19]. I v tomto případě se ukázalo, že zásadní roli pro aktivitu nitrifikačních organismů hraje aktuální koncentrace FA a zejména FNA, resp. koncentrace N-amon a $N\text{-}NO_2^-$ s přihlédnutím k aktuální hodnotě pH v systému. Velice významný je také vliv zatížení reaktoru dusíkem. Výsledky provozu reaktoru jsou rozděleny do dvou etap.

Etapa 1 (0 až 100 dnů od zahájení provozu)

Vývoj koncentrace základních forem dusíku v odtoku z reaktoru je zachycen na obrázku 1. Od zahájení provozu docházelo k postupnému nárůstu koncentrace $N\text{-}NO_3^-$ jakožto preferovaného finálního produktu nitrifikace. Současně ale rostla v odtoku i koncentrace N-amon. Ta dosahovala po devíti dnech 170 mg/l při koncentraci FA 0,27 mg/l, po 15 dnech dokonce 470 mg/l (koncentrace FA činila 1,52 mg/l). Koncentrace $N\text{-}NO_2^-$ dosahovala 9. dne 13 mg/l při koncentraci FNA 0,05 mg/l. Poté začala koncentrace $N\text{-}NO_2^-$ významně narůstat, přičemž 15. dne dosáhla již 320 mg/l při koncentraci FNA 0,59 mg/l. 23. den stoupla koncentrace $N\text{-}NO_2^-$ dokonce na 1200 mg/l při koncentraci FNA 4,32 mg/l. V této fázi začala v odtoku z reaktoru v důsledku hromadění dusitanů dokonce klesat koncentrace $N\text{-}NO_3^-$.

Hromadění N-amon v reaktoru v prvních dnech jeho provozu naznačuje, že AOB nebyly schopny beze zbytku odstraňovat ze systému svůj substrát. To mohlo být v daných podmínkách způsobeno tím, že zatížení reaktoru dusíkem (0,15 kg/(m^3·d)) bylo příliš vysoké. Důvodem ale mohla být i skutečnost, že hodnota pH dosahující v prvních dnech při nastavené hodnotě 6,0 ± 0,1 reálně 6,3 – 6,6 byla pro neadaptované mikroorganismy AOB příliš nízká [22]. V každém případě hromadění N-amon v reaktoru způsobilo i při relativně nízké hodnotě pH překročení inhibičního limitu FA vůči NOB, který činí 0,1 – 1,0 mg/l [23]. To bylo patrně ve spojitosti s poměrně vysokým zatížením reaktoru dusíkem prvotním důvodem hromadění $N\text{-}NO_2^-$ od 15. dne. Nárůst koncentrace $N\text{-}NO_2^-$ pak inhibiční tlak vůči NOB dramaticky zvýšil, neboť byl silně překročen inhibiční limit FNA dosahující 0,2 – 2,8 mg/l [23]. Tento sled událostí patrně vyvolal v podstatě úplné zastavení aktivity NOB. Z tohoto důvodu se přikročilo ke snížení průtoku fugátu na ¼ a tím i k adekvátnímu snížení zatížení reaktoru. Zároveň byla nastavená hodnota pH změněna z 6,0 ± 0,1 na 7,0 ± 0,1 za účelem přiblížit se optimálním podmínkám pro AOB a NOB [22] a za účelem snížení inhibičního vlivu FNA. Následkem tohoto zásahu došlo k minimalizaci koncentrace N-amon v reaktoru. Ta již v dalším období nepřesahovala 10 mg/l. Aktivita AOB byla tedy za daných podmínek dostatečná pro zpracování prakticky veškerého N-amon a inhibiční vliv FA byl tedy prakticky potlačen. Ke zvýšení jejího významu došlo v souvislosti s nárůstem hodnoty pH mezi dny 49 a 71. Aktivita NOB byla v každém případě stále prakticky nulová, koncentrace $N\text{-}NO_2^-$ neklesala, naopak mírně rostla. Maxima (2300 mg/l) dosáhla 64. den experimentu. Za účelem dalšího snížení vlivu FNA byla požadovaná hodnota pH dále zvyšována, přičemž 37. den byla nastavena na 8,2. Přestože koncentrace FA ani FNA v této fázi provozu reaktoru nepřesahovaly dramaticky inhibiční hodnoty, aktivita NOB nebyla obnovena. Proto byl 57. dne provozu reaktor re-inokulován 50 l aktivovaného kalu z regenerační zóny městské ČOV. Tento zásah nevedl k okamžité změně v zastoupení jednotlivých forem dusíku, koncentrace $N\text{-}NO_2^-$ byla 64. den dokonce nejvyšší za celou dobu experimentu (viz výše). Nicméně, tento zásah, byl patrně hlavním důvodem pozvolného poklesu koncentrace $N\text{-}NO_2^-$ pozorovaného od 71. dne. Od 82. dne provozu reaktoru již byla koncentrace $N\text{-}NO_2^-$ prakticky nulová. Pokles koncentrace $N\text{-}NO_2^-$ umožnil v období mezi 77. a 89. dnem postupné snížení nastavené hodnoty pH z 8,2 až na hodnotu 7,0.

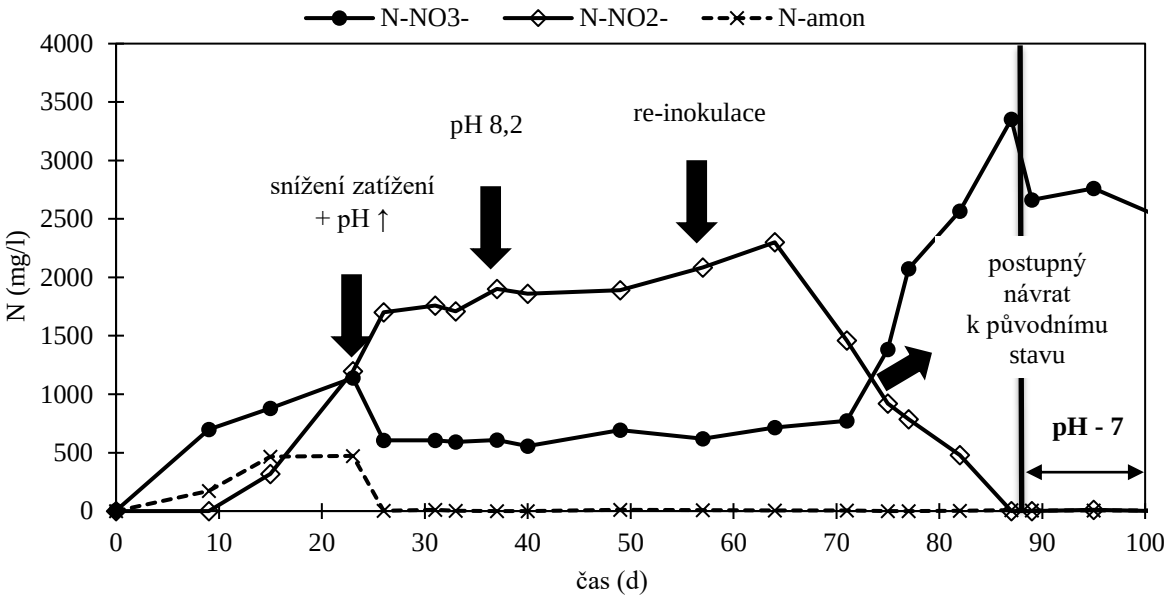
Etapa 2 (101 až 250 dnů od zahájení provozu)

Na základě poklesu koncentrací $N\text{-}NO_2^-$ k nulovým hodnotám na konci Etapy 1, bylo pH reaktoru udržováno na této hodnotě až do 132. dne od zahájení provozu. V důsledku nulových hodnot $N\text{-}NO_2^-$ došlo tento den k dalšímu snížení pH na hodnotu 6,0. Tato hodnota byla v reaktoru udržována až do 192. dne od zahájení provozu. Dlouhodobě nízké hodnoty $N\text{-}NO_2^-$ i N-amon v této periodě jsou dobře patrné i na obrázku č. 2. Od 192. dne došlo k dalšímu snížení hodnoty pH na hodnotu 5,5. Od 213. do 250. dne je pozorován postupný nárůst koncentrace amoniakálního dusíku na odtoku z reaktoru až do koncentrace 600 mg/l, avšak koncentrace $N\text{-}NO_2^-$ zůstala na téměř nulových hodnotách. Od 234. dne pak dochází k postupnému zvyšování zatížení nitrifikačního reaktoru. V každém případě, provoz reaktoru v Etapě 2 dokazuje, že nitrifikační proces v prostředí fugátu může být za předpokladu minimalizace inhibičního působení FA a FNA velice stabilní s $N\text{-}NO_3^-$ jako dominantní formou dusíku v odtoku.

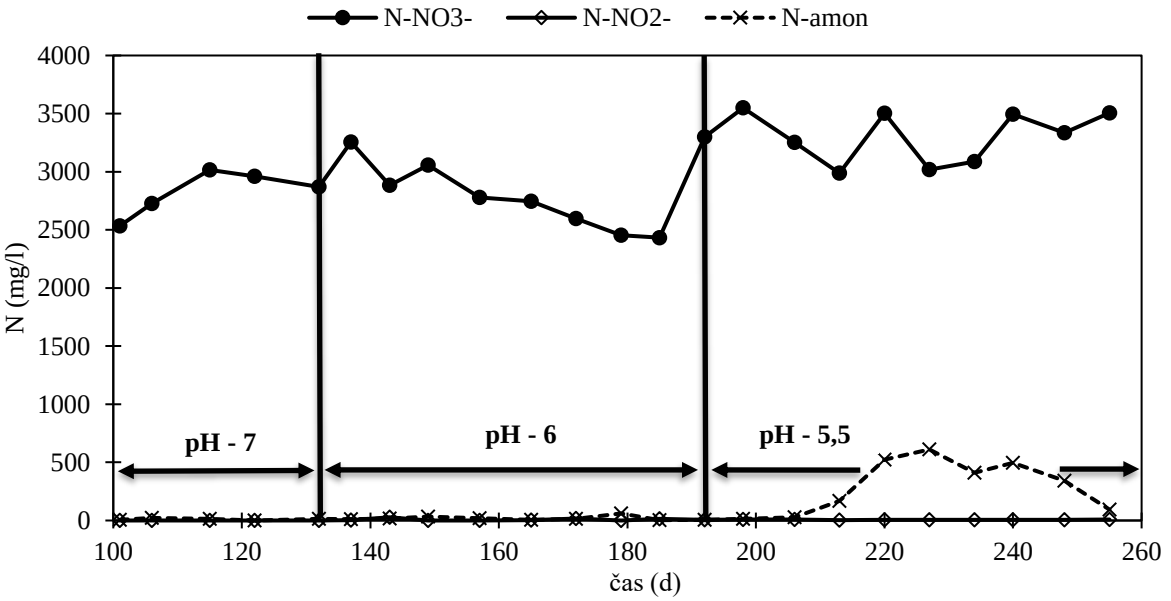
Sledování nitrifikačních bakterií v rámci provozu reaktoru

V průběhu provozu poloprovozní nitrifikační jednotky bylo odebráno několik vzorků nitrifikovaného fugátu pro následné analýzy pomocí fluorescenční *in situ* hybridizace. Přestože je z prezentovaných výsledků i grafů patrné, že první i druhý stupeň nitrifikace v poloprovozním reaktoru bezpečně probíhá, pomocí FISH analýzy nedošlo k detekci žádných druhů nitrifikačních bakterií jak prvního, tak i druhého stupně. To může být způsobeno velkým

množstvím nerozpuštěných částic, které jsou ve fugátu obsaženy, což může vést k „zamaskování“ přítomnosti nitrifikačních bakterií. Dalším možným vysvětlením může být skutečnost, že se nitrifikace fugátu účastní bakterie, které nemusí být zařazené v použitých sondách. Z tohoto důvodu je třeba hledat způsoby, jak detekovat nitrifikační bakterie i v takovéto suspenzi, což může být námětem k dalšímu výzkumu.



Obr. 1. Etapa 1 (0 až 100 dnů od zahájení provozu)



Obr. 2. Etapa 2 (100 až 250 dnů od zahájení provozu)

Závěr

Na základě zkušeností s dlouhodobým provozem laboratorních reaktorů zpracovávajících kapalnou frakci fermentačního zbytku bylo ověřeno, že tento proces je možné spolehlivě provozovat i v nitrifikačním reaktoru o objemu 1 m^3 při nízké hodnotě pH dosahující cca 6,0, resp. 5,5. Při provozu je však nutné průběžně monitorovat stav reaktoru, přičemž pro úspěšné zapracování a následný provoz je zapotřebí se vyvarovat nahromadění FA i FNA v počáteční fázi. Dále je třeba sledovat i ve velice krátkém intervalu aktuální koncentrace N-amon a N-NO_2^- a při jejich nárůstu do desítek mg/l, resp. stovek mg/l činit opatření spočívající v regulaci zatížení reaktoru dusíkem a dalších parametrů vedoucích ke snížení toxicity FA, resp. FNA v systému z důvodu možné inhibice nitrifikačních mikroorganismů. Překvapujícím zjištěním je, že pomocí FISH analýzy nedošlo k detekci nitrifikačních bakterií

prvního i druhého stupně. Z tohoto důvodu je třeba hledat způsoby, jak detekovat nitrifikační bakterie i v takto specifické suspenzi, jakou bezesporu fugát z bioplynových stanic je.

Poděkování
Příspěvek byl vypracován v rámci řešení projektu podporovaného MZe ČR v rámci NAZV, registrační číslo projektu QK1710176. Autoři děkují poskytovateli dotace za finanční podporu výzkumu.

Literatura

1. Nkoa R.: Agricultural benefits and environmental risks of soil fertilization with anaerobic digestates: A review. Agron. Sustainable Dev. 34, pp. 473–492 (2014).
2. Kára, J., et al.: New mixtures and technologies for biogas production at biogas plants of agricultural type processing livestock slurry. Res. Agr. Eng. 55, pp. 62-68 (2009).
3. European Biomass Association. AEBIOM statistical report. AEBIOM. Brussels. p. 264 (2017).
4. Fuchs W., et al.: Assessment of the state of the art of technologies for the processing of digestate residue from anaerobic digesters. Water Sci. Technol. 67, pp. 1984-1993 (2013).
5. Vaneeckhaute C., et al.: Nutrient Recovery from Digestate: Systematic Technology Review and Product Classification. Waste Biomass Valori 8, pp. 21-40 (2017).
6. Wellinger A., et al.: The biogas handbook - Science, production and applications. Woodhead Publishing, Cambridge. (2013).
7. Kolář L., et al.: Agrochemical value of the liquid phase of wastes from fermenter during biogas production. Plant Soil Environ. 56, pp. 23-27 (2010).
8. Straka F., et al.: Bioplyn - Příručka pro výuku, projekci a provoz bioplynových systémů. GAS s.r.o., Říčany. (2010)
9. Nitrátová směrnice 91/676/EHS [cit. 2020-09-26]. Dostupné z: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/ALL/?uri=CELEX:31991L0676
10. Münch, E.V., et al.: Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams. Water Res. 35 (1), 151- 159 (2001).
11. Song Y. H., et al.: 2011. Nutrients removal and recovery from anaerobically digested swine wastewater by struvite crystallization without chemical additions. J. Hazard. Mater. 190, pp. 140-149 (2011).
12. Guštin S., et al.: Effect of pH, temperature and air flow rate on the continuous ammonia stripping of the anaerobic digestion effluent. Process Saf. Environ. Prot. 89 (1), pp. 61-66 (2011).
13. Kizito S., et al.: Evaluation of slow pyrolyzed wood and rice husks biochar for adsorption of ammonium nitrogen from piggery manure anaerobic digestate slurry. Sci. Total Environ. 505, pp. 102-112 (2015).
14. Prajapati S. K., et al.: Bioconversion of algae to methane and subsequent utilization of digestate for algae cultivation: A closed loop bioenergy generation proces. Bioresour Technol. 158, pp. 174-180 (2014).
15. Tale M., et al.: Isolation and characterization of microalgae for biodiesel production from Nisargruna biogas plant effluent. Bioresour Technol. 169, pp. 328-335 (2014).
16. Botheju D., et al.: Digestate nitrification for nutrient recovery. Open Waste Manag J 3, pp. 1-12 (2010).
17. Míchal P., et al.: Zpracování kapalné frakce fermentačního zbytku biologickou nitrifikací a tepelným zahuštěním. *Waste Forum.* 10(4). 299-309 (2017).
18. Švehla P., et al.: Nitrification in a completely stirred tank reactor treating the liquid phase of digestate: The way towards rational use of nitrogen. Waste Manage 64, pp. 96-106 (2017).
19. Svehla P., et al.: Nitrification of the liquid phase of digestate can help with the reduction of nitrogen losses. Environ. Technol. Inno. 17 (100514), pp. 1-10 (2020).
20. Horáková, M., et al: Analytika vody, VŠCHT. Praha (2003).
21. Nielsen P. H., et al.: FISH Handbook for Biological Wastewater Treatment. Identification and quantification of microorganisms in activated sludge and biofilms by FISH. IWA Publishing (2009).
22. Pitter, P., Hydrochemie, VŠCHT. Praha (1999).
23. Anthonisen, A.,et al.: Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. J. Water Pollut. Control Fed. 48, pp. 835-852 (1976).

ODSTRAŇOVANIE FARMACEUTÍK V ODPADOVÝCH VODÁCH POMOCOU AKTÍVNEHO UHLIA

Daniela Pavúková, Lucia Fašková, Emília Mališová, Ladislav Štibrányi, Ján Híveš

Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

Úvod

Každý rok sa vo svete spotrebujú tisícky ton farmaceutík za rôznym účelom. Či už je to na určenie diagnózy, ako prevencia alebo na liečbu chorôb. V nasledujúcich rokoch je predpoklad zvyšovania spotreby liečiv z dôvodu rastu a starnutia svetovej populácie, zvyšovaniu investícii do zdravotnej starostlivosti a zvyšujúcej sa dostupnosti zdravotnej starostlivosti [1]. Rovnaký trend môžeme vidieť aj v prítomnosti farmaceutík v životnom prostredí. Po užití liečiva sa časť z neho metabolizuje a časť zostáva nezmenená. Pôvodné liečivo a metabolity sú následne z tela vylúčené a dostávajú sa na čistiareň odpadových vôd (ČOV). V súčasnosti procesy používané na konvenčných ČOV nie sú vždy dostačujúce na úplné odstránenie zvyškov a metabolitov farmaceutík. Účinnosti odstraňovania sa však líšia a pohybujú sa od záporných hodnôt (napr. diklofenak [2], propranolol [3]) až po takmer 100 % (napr. ketoprofén [4], ibuprofen [2]). O zápornej účinnosti odstránenia hovoríme vtedy, keď sa konjugované metabolity určitých liečiv pri prechode cez ČOV zmenia na pôvodnú zlúčeninu. Medzi takéto liečivá patria diklofenak, simvastatín, venlafaxín, sulfametoxazol a iné [5].

Farmaceutiká sa v životnom prostredí nachádzajú v koncentráciách pohybujúcich sa od ng/L až po mg/L. Tieto koncentrácie sa síce môžu zdať zanedbateľné, avšak farmaceutiká sú látky ktoré sú účinné už v malých množstvách. Vzhľadom na nízke koncentrácie tieto látky obyčajne nie sú pre rastliny a živočíchy akútne toxické avšak môžu mať chronické účinky [6] alebo môžu ovplyvniť ich správanie [7].

Dnes je vo vývoji mnoho technológií, ktoré majú za úlohu tento problém vyriešiť. Fotodegradácia, biodegradácia, elektrooxidácia, elektroflokulácia a koagulácia alebo ozonácia. Aj keď tieto procesy veľakrát dosahujú vysoké účinnosti odstraňovania alebo degradácie, vysoké vstupné a operačné náklady stále bránia ich použitiu v praxi [1]. Absorpcia na aktívne uhlie (AC) je dobre známou metódou čistenia vôd. Je to jednoduchý a veľmi účinný proces, ktorý je navyše aj šetrný k životnému prostrediu vďaka tomu, že AC je možné regenerovať a znova použiť. V jeho prospech hovorí aj skutočnosť, že pri ňom nedochádza k tvorbe toxických vedľajších produktov [8].

V tejto práci boli liečivá vybrané na základe ich výskytu na výtoku z ČOV. Karbamazepín (antikolvulzívum), venlafaxín (antidepresívum) a sulfametoxazol (antibiotikum) podobne ako diklofenak (nesteroidové protizápalové liečivo) sa často na výtoku z čistiarne odpadových vôd nachádzajú vo vyšších koncentráciách ako na prítoku [5] [9], alebo sú ich koncentrácie na výtoku z ČOV relatívne vysoké [10]. Antihistaminiká difenhydramín hydrochlorid a cetirizín dihydrochlorid tiež na čistiarňach vykazujú nízke účinnosti odstraňovania [11] [12].

Materiály

Karbamazepín (CBZ), difehydramín hydrochlorid (DPH), diklofenak (DCF), sulfametoxazol (SMX), venlafaxín (VEN) a cetirizín dihydrochlorid (CTZ) boli zakúpené od firmy Merck s čistotou ≥ 98 %. Na experimenty bolo použité aktívne uhlie karborafín s merným povrchom (metóda BET) 1074 m^2/g, objemom mikropórov pod 2 nm 0,047 cm^3/g, merným povrchom mezopórov 977 m^2/g a celkovým objemom pórov 0,98 cm^3/g.

Metodika

Zásobné roztoky liečiv s koncentráciou 10 mg/L boli pripravené použitím destilovanej vody. Pre účely adsorpčných experimentov sa zo zásobného roztoku odobralo 50ml a pridalo sa aktívne uhlie v koncentráciách (20, 100, 200, 300 a 400) mg/L. Roztoky sa následne miešali po dobu 15 minút pri 500 rpm za laboratórnej teploty. Potom boli prefiltrovné cez striekačkový filter a následne analyzované pomocou vysokoúčinnej kvapalinovej chromatografie. Na analýzu bolo použité zariadenie Thermo Scientific Ultimate 3000 s kolónou Luna C18 (25 cm x 4,6 mm x 5 μm) a detektorom DAD. Merania prebiehali pri rôznych vlnových dĺžkach vzhľadom na analyzované liečivo. Mobilnou fázou bola zmes acetonitrilu a pufrovacieho roztoku v pomere 1:1.

Účinnosť odstránenia bola vypočítaná podľa nasledujúceho vzorca :

$$\eta = \frac{\text{plocha štandard} - \text{plocha vzorka}}{\text{plocha štandard}} * 100\%$$

Výsledky a diskusia

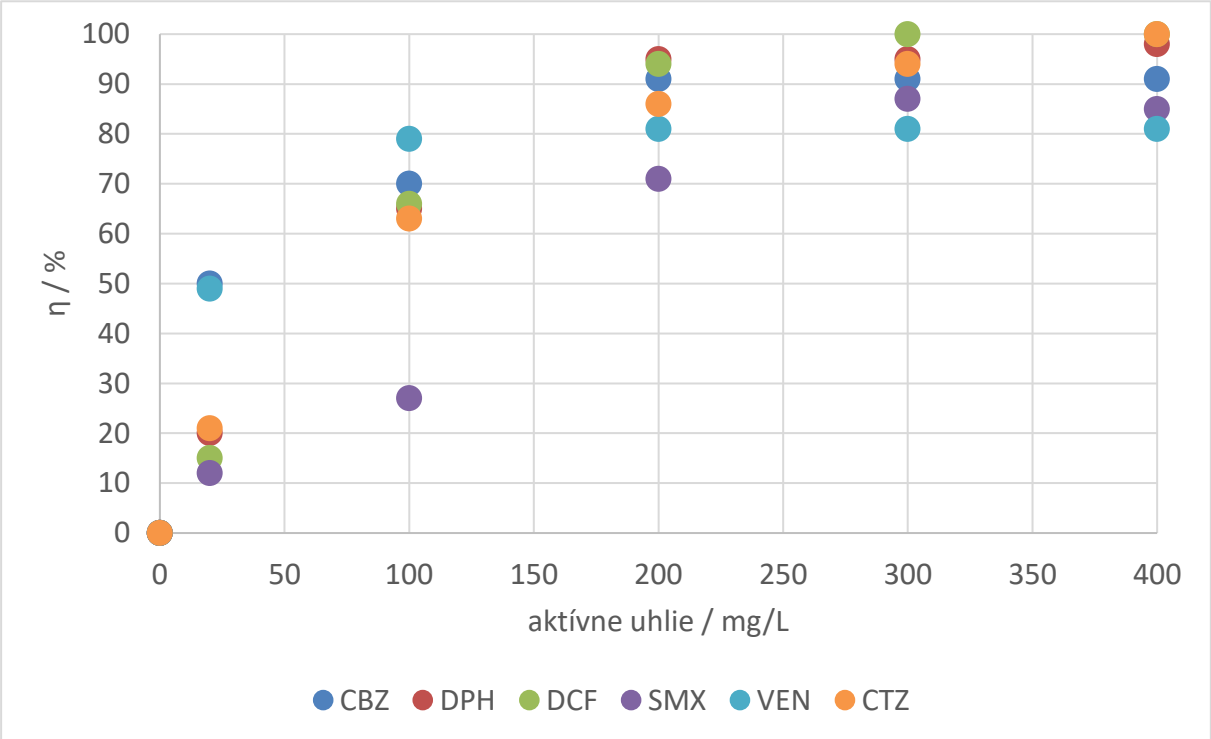
Vo všeobecnosti môžeme povedať, že účinnosť odstránenia rastie s rastúcim prídavkom aktívneho uhlia. Pri adsorpcii liečiv na aktívne uhlie sú dôležité nie len fyzikálno-chemické vlastnosti uhlia ale aj fyzikálnom-chemické vlastnosti liečiva. Použité liečivá sme preto rozdelili podľa veľkosti a podľa ich afinite k vode (Tab1.). Veľkosť molekuly ovplyvňuje najmä rýchlosť adsorpcie. Menšie molekuly sa totiž do pórov AC dostanú rýchlejšie ako to veľké. Afinita k vode, teda hydrofóbnosť alebo hydofilnosť, ovplyvňuje účinnosť adsorpcie [13].

Tab.1. Vybrané vlastnosti liečiv

liečivo	M (g/mol)	Log Kow	rozpustnosť vo vode (mg/L)
DCF	296,1	4,51	2,37
VEN	277,4	3,2	267
CTZ	461,8	2.98	65,8
CBZ	236,27	2.45	18
SMX	253,28	0,89	610
DPH	291,8	-[a]	veľmi dobre rozpustný

[a] relevantné údaje nie sú k dispozícii

Najrýchlejšie sa adsorboval najmenší CBZ. Už po prídavku 20 mg/L aktívneho uhlia bola účinnosť odstránenia 50 %. Podobná účinnosť odstránenia (49%) sa dosiahla pri rovnakom prídavku AC prípade VEN, ktorý by sa v našom prípade dal tiež zradiť medzi menšie molekuly. Na druhú stranu SMX s molekulovou hmotnosťou menšou ako VEN vykazoval odlišné správanie. Jeho adsorpcia na AC bola jednou z najpomalších a celkovo sa dosiahla o niečo nižšia účinnosť odstránenia. Dôvodom je jeho hydrofilnosť. Čím má molekula menšiu afinitu k vode, tým lepšie sa adsorbuje [14]. Celkovo sa však bez ohľadu na hydrofóbnosť či hydrofilnosť molekuly u všetkých liečiv podarilo dosiahnuť účinnosť odstránenia 80 % - 100 %.



Obr.1. Závislosť účinnosti odstránenia liečiva od prídavku aktívneho uhlia (konc. liečiva 10 mg/L)

Záver

Táto štúdia sa zaoberala použitím aktívneho uhlia na odstránenie šiestich vybraných farmaceutík. Zistilo sa, že s rastúcim prídavkom AC rastie účinnosť odstránenia. Bez ohľadu na veľkosť alebo afinitu k vode boli celkovo dosiahnuté účinnosti odstraňovania v rozmedzí od 80 % do 100 % Toto mohlo byť spôsobené relatívne vysokým prídavkom AC (400 mg/L). Je preto nutné zistiť ako sa liečivá správajú pri ešte menších prídavkoch AC a akú úlohu v týchto prípadoch zohráva čas kontaktu adsorbentu a liečiva.

Poďakovanie

Tento projekt bol podporený v rámci projektov OP VaV ITMS 26240120034, VEGA 1/0343/19, APVV-17-0183 a Grantu mladých výskumníkov v rámci Slovenskej technickej univerzity (ElCapFe).

Literatúra

1. Virkutyte J.: Treatment of micropollutants in water and wastewater. IWA Publishing (2010)
2. Elmouatezz Bellah Kermia A., et al.: Occurrence, fate and removal efficiencies of pharmaceuticals in wastewater treatment plants (WWTPs) discharging in the costal environment of Algiers. C R Chim 19, pp. 963-970 (2016)
3. de Jesus Gaffney V., et al.: Occurrence and behaviour of pharmaceutical compounds in Portugese wastewater treatment plant: Removal efficiency through conventional treatment process. Environ Sci Pollut Res 24, pp. 14717-14734 (2017)
4. Fernandez-Lopez C., et al..: Comparison of the removal efficiencies of selected pharmaceuticals in wastewater treatment plants in the region of Murcia, Spain. Ecol. Eng. 95, pp. 811-816 (2016)
5. Papageorgiu M., et al.: Seasonal occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in Central Greece. Sci. Total Environ. 543, pp. 547-569 (2016)
6. Varano V., et al.: Assesing tie environmental hazard of individual and combines pharmaceuticals: acute and chronic toxicity of fluoxetine na propranolol in crustacean Daphnia Magna. Ecotoxicology 26, pp. 711-728 (2017)
7. Wong B., Candolin U., Behavioural responses to changing environments. Behav. Ecol. 26, pp. 665-673 (2015)
8. Ek M., et al.: Activated carbon for the removal of pharmaceutical residues from treated wastewater. Water Sci. Technol. 69, pp. 2372-2380 (2014)
9. Phonsiri V., et al.:Monitoring Occurance and Removal of Selected Pharmaceuticals in Two Different Wastewater Treatment Plants. SN Applied Sciences 1 (2019)
10. Collado N., et al.: Pharmaceuticals occurrence in a WWTP with significant industrial contribution and its input into the river system. Environ. Pollut. 185, pp. 202-212 (2014)
11. Ryu J., et al.: Determination of micropollutants in combined sewer overflows and their removal in a wastewater treatment plant (Seoul, South Korea). Environ. Monit. Assess. 186, pp. 3239-3251
12. Kosonen J., et.al.: The occurrence of antihistamines in sewage waters and in recipient rivers. Environ Sci Pollut Res 16, pp. 555-564 (2009)
13. Nebout P., et al.: Comparison of the Efficiency of Adsorption, Ozonation, and Ozone/Activated Carbon Coupling for the Removal of Pharmaceuticals from Water. J Environ Eng 142. (2016)
14. Nam S-W., et al.: Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon. J. Hazard. Mater. 270, pp. 144-152 (2014)

MÔŽU LIEČIVÁ VPLÝVAŤ NA AKTIVITU KALU?

Petra Szabová, Dóra Varjúová, Patrícia Varšová, Igor Bodík

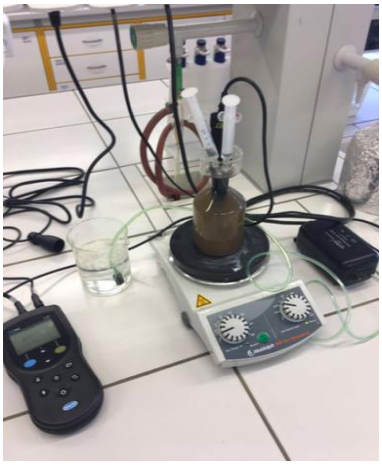
Oddelenie environmentálneho inžinierstva FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
petra.szabova@stuba.sk

Úvod

Na Zemi žije takmer 7,8 miliardy ľudí. Každý jeden človek sa podieľa na aktuálnom stave životného prostredia a taktiež aj na budúcnosti našej Zemi. Pred niekoľkými rokmi vedci zistili, že na odtoku z čistiarne odpadových vôd sú prítomné mikropolutanty ako napr. liečivá, drogy aj hormóny a mnohé iné. Je to zapríčinené hlavne tým, že väčšina lieku sa po užití vylučuje z organizmu v nezmenenej podobe. Vyčistená voda, ktorá je naoko úplne čistá, teda môže obsahovať tieto znečisťujúce látky v širokom koncentračnom rozsahu. Voda je vypustená do recipientu a tak sa stáva znova súčasťou vodného kolobehu.
Prítomnosť týchto mikropolutantov na odtoku z čistiarne odpadových vôd je nežiadúca a preto bolo potrebné začať sa zaoberať touto problematikou. Začali sa robiť prieskumy, výskumy a štúdie ako znížiť koncentrácie resp. eliminovať tieto látky. Cieľom predkladanej práce je zistiť vplyv vybraných liečiv na aeróbnu aktivitu kalu. Liečivá patria do skupiny antibiotík, ktoré sú najviac predpisovaná skupina liečiv na Slovensku.

Metodika práce

V práci boli použité sme tri druhy liečiv, pričom všetky pochádzali z jednej terapeutickej skupiny- antibiotiká. Konkrétne boli použité liečivá: sulfametoxazol, sulfapyridín a ciprofloxacín. Pri meraniach boli roztoky spomínaných liečiv pripravované rozpustením práškovej formy liečiva vo vode. Pri príprave roztokov sa zohľadňovala rozpustnosť daných liečiv ale aj prítomné koncentrácie liečiv v odpadových vodách. Koncentrácia sulfametoxazolu bola 42,5 mg/l, sulfapyrdínu 40,3 mg/l a ciprofloxacín mal 31,3 mg/l.
Respirometrické merania boli realizované na aktivovanom kale z ČOV Devínska Nová Ves zriedenom na 0,5 – 1,5 g/l sušiny kalu. Na stanovenie koncentrácie aktivovaného kalu boli využívané analyzátory od výrobcu OHAUS. Samotné respirometrické testy sa realizovali v kyslíkovej cele s objemom 300 ml, pričom táto nádoba bola počas merania premiešavaná magnetickým miešadlom. Pred každým meraním sa roztok nasýtili vzduchom s použitím jednoduchého aeračného zariadenia na približnú koncentráciu kyslíka 7-8 mg/l a následne sa sledoval pokles kyslíka v dôsledku činnosti mikroorganizmov. Na stanovenie množstva rozpusteného kyslíka sme používali kyslíkovú sondu multiparametrového prístroja od firmy HACH. Koncentráciu rozpusteného kyslíka sme zaznamenávali v 30 sekundových intervaloch.
Pri exogénnej respirometrii sa ako zdroj externého substrátu používal roztok octanu sodného, pričom hodnota CHSK tohto roztoku bola 800 mg/l. Na zavedenie roztoku externého substrátu a taktiež roztoku liečiva boli použité injekčné striekačky. Kompletnú použitú aparatúru môžeme vidieť na obr. 1.



Obr. 1 Aparatúra použitá pri respirometrických meraniach

Na začiatku série bol najprv prešetrený vplyv daného antibiotika na endogénnu respiračnú rýchlosť a to tak, že sa realizovali respiračné meranie najprv s aktivovaným kalom a následne s aktivovaným kalom, ku ktorému bolo pridávané postupne 1 ml, 3 ml a 10 ml pripraveného roztoku liečiva. Pri exogénnej respirometrii bol postup rovnaký.

Vyhodnotenie meraní

Pre vyhodnotenie respiračných rýchlosti bol na základe nameraných hodnôt pre každé respirometrické meranie zostrojený graf závislosti koncentrácie rozpusteného kyslíka od času.

Pri endogénnych respirometrických meraniach sa respiračná rýchlosť vypočítala z lineárneho úseku závislosti poklesu koncentrácie kyslíka za časový interval. Objemovú rýchlosť bola vypočítaná podľa vzťahu:

$$r_{V,ox} = \Delta\, c(O_2) / \Delta\, t \qquad (1)$$

Špecifickú rýchlosť respirometrie sa následne vypočítala z objemovej rýchlosti podľa vzťahu:

$$r_{X,ox} = r_{V,ox} / X_{c.} \qquad (2)$$

Po vypočítaní špecifických respiračných rýchlostí bola určená percentuálna účinnosť inhibičného vplyvu liečiva na endogénnu respirometriu. Percentuálnu účinnosť inhibície sa určila podľa vzťahu:

$$I = (r_{X,ox,\text{bez liečiva}} - r_{X,ox,\text{ s liečivom}}) / r_{X,ox,\text{bez liečiva}} \,.\, 100\ \% \qquad (3)$$

Pri vyhodnotení exogénnych respiračných rýchlostí sa na zostrojených grafoch určili dva zlomy jednotlivých úsekov. Prvý zlom nastal po nadávkovaní externého substrátu a oddelil endogénnu respiráciu od následnej celkovej respirácie, kedy sa endogénna respirácia navýšila o substrátovú, teda exogénnu respiráciu. Druhý zlom vytýčil druhú endogénnu fázu po spotrebovaní externého substrátu. Jednotlivé hľadané fázy môžeme vidieť na obrázku 2.
Z lineárneho úseku endogénnej fázy sa podľa vzťahu 2 vypočítala endogénnu respiračnú rýchlosť $r_{X,ox,en}$. Z lineárneho úseku celkovej respirometrie sa vypočítala celková respiračná rýchlosť $r_{X,ox,tot}$. Následne bola exogénna respiračná rýchlosť vypočítaná zo vzťahu:

$$r_{X,ox,ex} = r_{X,ox,tot} - r_{X,ox,en} \qquad (4)$$

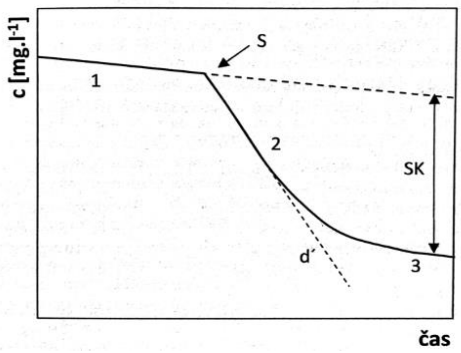
Po vypočítaní exogénnych respiračných rýchlostí sa určila percentuálnu účinnosť inhibičného vplyvu liečiva podľa vzťahu:

$$I = (r_{X,ox,ex,\text{bez liečiva}} - r_{X,ox,ex,\text{ s liečivom}}) / r_{X,ox,ex,\text{bez liečiva}} \,.\, 100\ \% \qquad (5)$$

Z nameranej hodnoty exogénnych respiračných rýchlostí sa vypočítali rýchlosti odstraňovania substrátu r_X, kde Y je koeficient produkcie biomasy. Ten sa vypočítal zo vzťahu:

$$Y = 1 - SK / S \qquad (6)$$

Hodnota SK predstavuje spotrebu kyslíka na oxidáciu externého substrátu a jej hodnotu sa určila podľa obrázku 2.



Obr. 2 Schéma nameraného respirogramu. Oblasť 1- endogénna respirometria, oblasť 2 celková respirometria, oblasť 3- endogénna respirometria, S- označenie nástreku substrátu, SK- spotreba kyslíka na oxidáciu externého substrátu

Po vypočítaní rýchlosti odstraňovania substrátu sa podobne ako v prípade exogénnych respiračných rýchlostí určila aj percentuálnu účinnosť inhibičného vplyvu liečiva podľa vzťahu (Bodík, 2016):

$$I = (r_{X,\text{bez liečiva}} - r_{X,\text{s liečivom}}) / r_{X,\text{bez liečiva}} \cdot 100\ \% \quad (7)$$

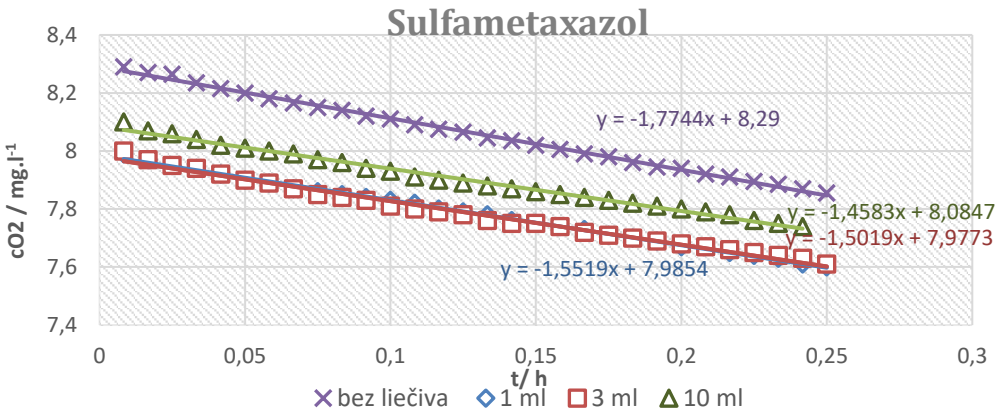
Výsledky a diskusia

Pri sledovaní vplyvu vybraného liečiva na endogénnu respiračnú rýchlosť aktivovaného kalu sa vykonalo 5 endogénnych respirometrických meraní pre každé liečivé, pričom jedno meranie trvalo 15 minút. Hodnoty koncentrácie kyslíka boli odčítavané v 30 sekundových intervaloch a pri meraniach s pridávaním liečiva sa nástrek liečiva do respirometrickej nádoby realizoval v 90. sekunde merania. Pri všetkých meraniach s daným liečivom sa použila rovnakú zmes aktivovaného kalu. Jednotlivé koncentrácie aktivovaného kalu pre meranie s daným liečivom sú uvedené v tabuľke 1. Prvé meranie bolo realizované bez prítomnosti liečiva. Následne sa tri merania realizovali s postupným pridávaním liečiva v objeme 1 ml, 3 ml a 10 ml zásobného roztoku, pričom príslušné hodnoty koncentrácií liečiv v respirometri po ich nástreku sú uvedené v tabuľke 1. Koncentráciu liečiva v CHSK ukazovateli sme pre jeho nízku hodnotu zanedbávali ako prípadný zdroj externého substrátu.

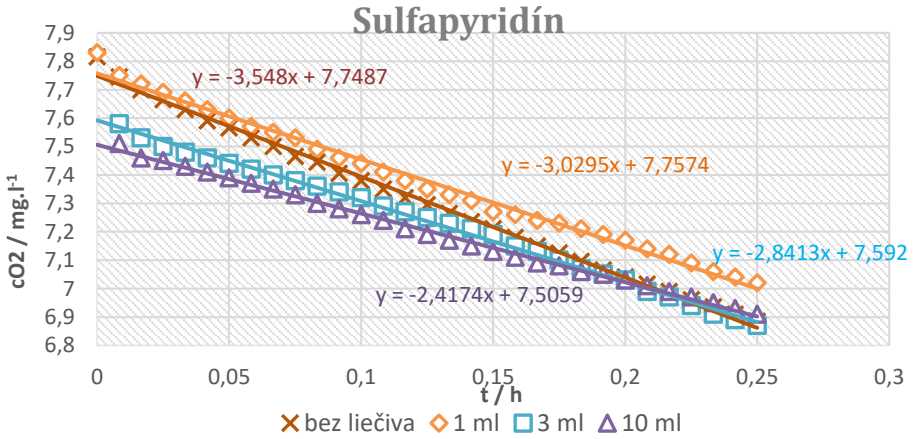
Tab.1: Koncentrácie aktivovaného kalu a jednotlivých liečiv pri uskutočnených meraniach

	Číslo merania	**Koncentrácia aktivovaného kalu**	**Objem pridaného liečiva**	**Koncentrácia liečiva**
		[g/l]	[ml]	[mg/l]
sulfametoxazol	**1**	0,85	0	0,000
	2	0,85	1	0,142
	3	0,85	3	0,425
	4	0,85	10	1,420
sulfapyridín	**1**	1,40	0	0,000
	2	1,40	1	0,134
	3	1,40	3	0,403
	4	1,40	10	1,343
ciprofloxacín	**1**	0,67	0	0,000
	2	0,67	1	0,104
	3	0,67	3	0,313
	4	0,67	10	1,043

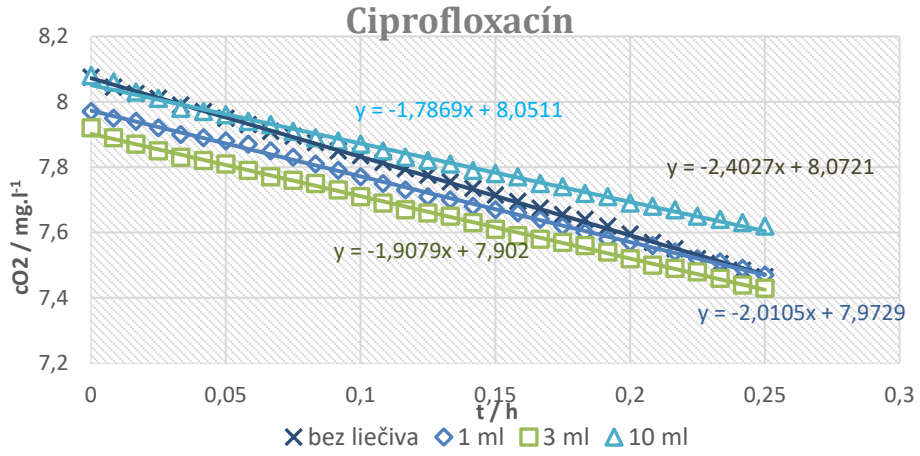
Po uskutočnení jednotlivých meraní sa z nameraných dát zostrojili grafické závislosti poklesu koncentrácie rozpusteného kyslíka v závislosti od času. Tieto grafické závislosti, spolu s rovnicami lineárnych spojníc, ktoré boli vyhodnocované metódou najmenších štvorcov, sú pre každé liečivo uvedené na nasledujúcich grafoch.



Obr. 2. Závislosť koncentrácie rozpusteného kyslíka od času



Obr. 3 Závislosť koncentrácie rozpusteného kyslíka od času



Obr. 4 Závislosť koncentrácie rozpusteného kyslíka od času

Na jednotlivých grafoch môžeme vidieť, že pri každom sledovanom liečive sa rýchlosť poklesu rozpusteného kyslíka v respirometri mení s postupným pridávaním liečiva. Táto zmena rýchlosti spotreby kyslíka mikroorganizmami aktivovaného kalu sa odzrkadľuje aj na smernicovej rovnici priamky. Môžeme vidieť, že hodnoty smerníc sa pre každé meranie líšia a pokles ich hodnôt je priamo úmerný množstvu pridávaného liečiva. Všetky vypočítané hodnoty endogénnych respiračných rýchlostí sú uvedené v tabuľke 2.

Tab. 4: Endogénne respiračné rýchlosti aktivovaného kalu bez a v prítomnosti liečiv

Liečivo	Číslo merania	Objem pridaného liečiva	Koncentrácia liečiva	Objemové respiračné rýchlosti	Špecifické respiračné rýchlosti
		[ml]	[mg/l]	[mg/l.h]	[mg/g.h]
sulfametoxazol	**1**	0	0,000	**1,77**	**2,09**
	2	1	0,142	**1,55**	**1,83**
	3	3	0,425	**1,50**	**1,77**
	4	10	1,420	**1,46**	**1,72**
sulfapyridín	**1**	0	0,000	**3,55**	**2,53**
	2	1	0,134	**3,03**	**2,16**
	3	3	0,403	**2,84**	**2,03**
	4	10	1,343	**2,42**	**1,73**
ciprofloxacín	**1**	0	0,000	**2,40**	**3,58**
	2	1	0,104	**2,01**	**2,99**
	3	3	0,313	**1,91**	**2,84**
	4	10	1,043	**1,79**	**2,66**

Na základe vypočítaných hodnôt respiračných rýchlostí je zrejme, že postupným pridávaním liečiva dochádza k poklesu objemových, ako aj špecifických, endogénnych respiračných rýchlostí aktivovaného kalu. Rovnaký trend platí pre každé jedno zo sledovaných liečiv. V takomto prípade môžeme konštatovať inhibičný vplyv sledovaných liečiv na endogénnu aktivitu mikroorganizmov aktivovaného kalu. Príčinou inhibičného vplyvu sledovaných liečiv môže byť vo všeobecnosti nedostatočná adaptácia mikroorganizmov na prítomnosť sledovaných látok. Výsledky percentuálnej miery inhibície sú zobrazené v tabuľke 3.

Tab. 3: Hodnoty inhibície pre jednotlivé liečivá a ich objemy

Liečivo	Objem pridaného liečiva	Koncentrácie liečiva	Inhibícia
	[ml]	[mg/l]	
sulfametoxazol	1	0,142	**7,10%**
	3	0,425	**12,70%**
	10	1,420	**17,00%**
sulfapyridín	1	0,134	**13,49%**
	3	0,403	**17,53%**
	10	1,343	**26,69%**
ciprofloxacín	1	0,104	**16,48%**
	3	0,313	**20,67%**
	10	1,043	**25,70%**

Z výsledkov vyplýva, že najmenší inhibičný vplyv na aktivovaný kal malo liečivo sulfametoxazol, pri ktorom miera inhibície pre nami zvolené množstvá bola v intervale od 7 % do 17%. Pri liečive sulfapyridín môžeme pri aplikovaní 10 ml tohto liečiva sledovať najvyššiu mieru inhibície a to približne 27%. Pri liečive ciprofloxacín je miera inhibície v rozmedzí od 16% pri najnižšej sledovanej koncentrácií liečiva, po 26% pri najvyššej koncentrácií liečiva.

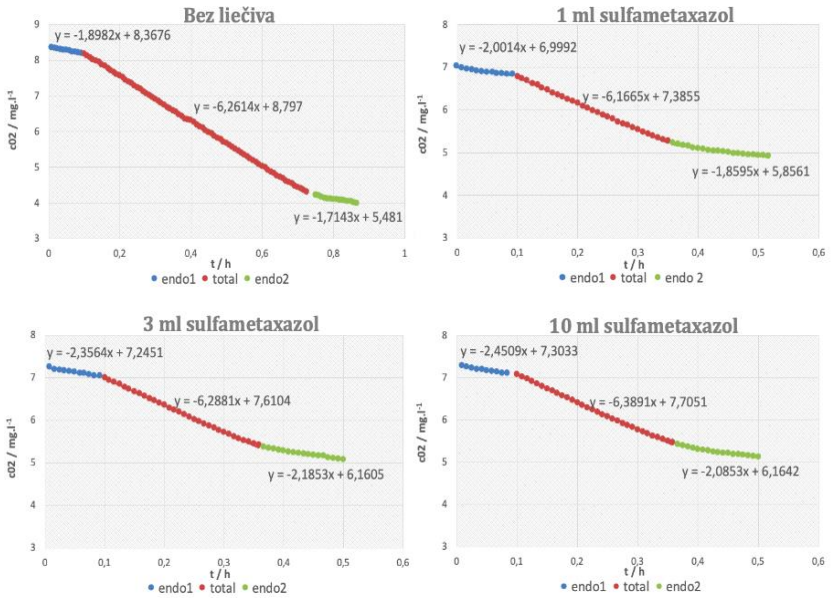
Pri sledovaní vplyvu vybraných liečiv na exogénnu respiračnú rýchlosť aktivovaného kalu boli vykonané pre každé liečivo 4 exogénne respirometrické merania, pričom každé meranie trvalo 30-35 minút, v závislosti od rýchlosti spotreby pridaného externého substrátu, v našom prípade octanu sodného. Hodnoty koncentrácie kyslíka boli odčítavané v 30 sekundových intervaloch a pri meraniach sa externý substrát a liečivo nastrekovali do respirometrickej nádoby v rovnakom čase, a to v 5. minúte merania. Pri všetkých meraniach s daným liečivom sme použili rovnakú zmes aktivovaného kalu a rovnaké množstvo externého substrátu. Pri meraniach bol použitý

octan sodný v objeme 2 ml, čo predstavovalo koncentráciu externého substrátu CHSK=5,32 mg/l. Jednotlivé koncentrácie aktivovaného kalu a externého substrátu pre meranie s daným liečivom sú uvedené v tabuľke 4.

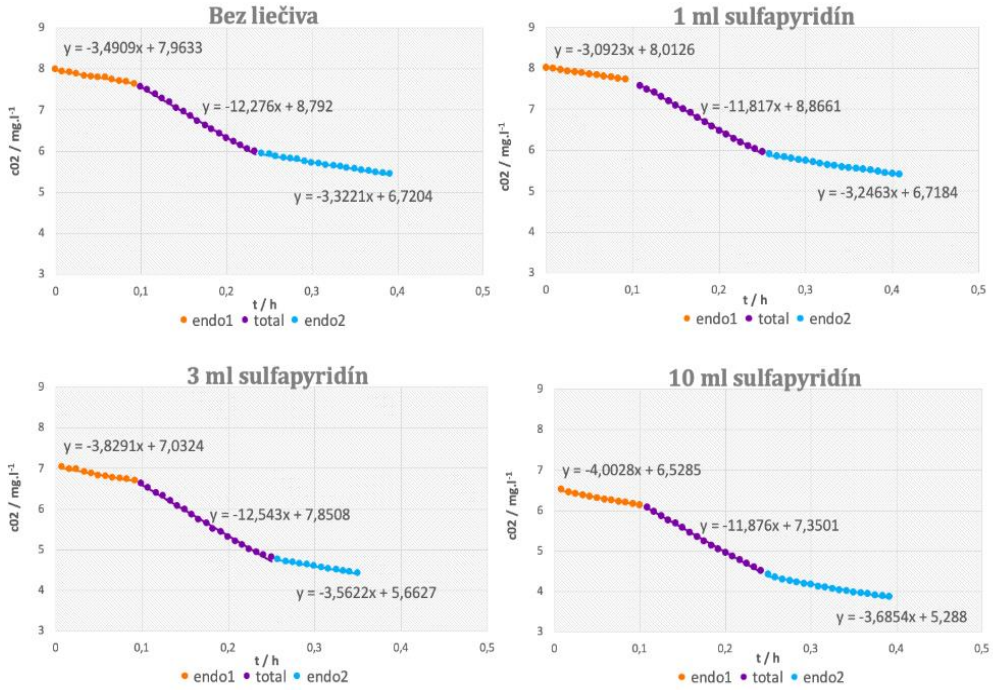
Tab. 4: Koncentrácie aktivovaného kalu, externého substrátu a jednotlivých liečiv pri uskutočnených meraniach

Liečivo	Číslo merania	Koncentrácia aktivovaného kalu	Koncentrácia ex. substrátu	Objem pridaného liečiva	Koncentrácia liečiva
		[g/l]	[mg/l]	[ml]	[mg/l]
sulfametoxazol	**1**	0,85	13,30	0	0,000
	2	0,85	5,32	1	0,142
	3	0,85	5,32	3	0,425
	4	0,85	5,32	10	1,420
sulfapyridín	**1**	1,40	5,32	0	0,000
	2	1,40	5,32	1	0,134
	3	1,40	5,32	3	0,403
	4	1,40	5,32	10	1,343
ciprofloxacín	**1**	0,67	5,32	0	0,000
	2	0,67	5,32	1	0,104
	3	0,67	5,32	3	0,313
	4	0,67	5,32	10	1,043

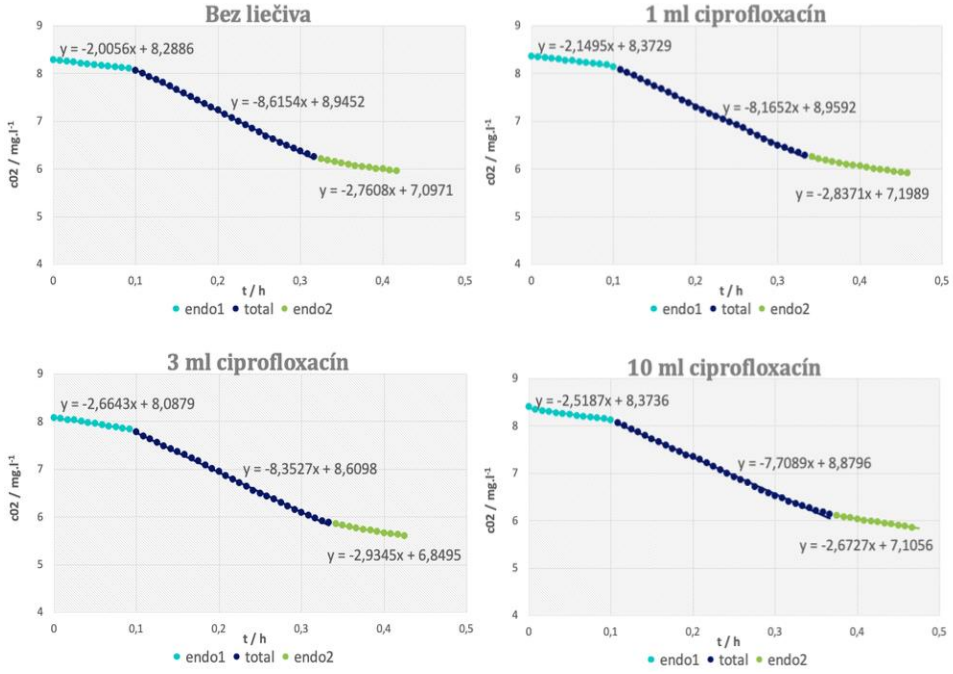
Po uskutočnení jednotlivých meraní sa z nameraných dát zostrojili grafické závislosti poklesu koncentrácie rozpusteného kyslíka v závislosti od času. Na týchto grafoch boli následne určené tri fázy - prvá endogénna respirometrická fáza, kedy nebol do systému pridaný externý substrát. Druhá celkovú fázu, ktorá nastala po nástreku exogénneho substrátu a endogénna respiračná rýchlosť bola navýšená aj o exogénnu - substrátovú respiračnú rýchlosť. A ako posledná, bola určená druhá endogénna fáza, ktorá nastala po spotrebovaní pridaného externého substrátu. Tieto grafické závislosti, spolu s rovnicami lineárnych spojníc jednotlivých fáz, ktoré boli vyhodnocované metódou najmenších štvorcov, sú pre každé liečivo uvedené na nasledujúcich grafoch.



Obr. 5: Závislosti koncentrácie kyslíka od času pri meraniach s liečivom sulfametaxazol



Obr. 6: Závislosti koncentrácie kyslíka od času pri meraniach s liečivom sulfapyridín



Obr. 7: Závislosti koncentrácie kyslíka od času pri meraniach s liečivom ciprofloxacín

Všetky vypočítané hodnoty špecifických exogénnych respiračných rýchlostí a rýchlosti odstraňovania substrátu sú pre jednotlivé merania uvedené v tabuľke 5.

Tab. 5: Exogénne respiračné rýchlosti aktivovaného kalu a rýchlosti odstraňovania substrátu namerané bez a v prítomnosti liečiv

Liečivo	**Číslo merania**	**Objem pridaného liečiva**	**Koncentrácia liečiva**	**Exogénne špecifické rýchlosti**	**Rýchlosť odstraňovania substrátu**
		[ml]	[mg/l]	[mgO_2./g.h]	[mgCHSK/g.h]
sulfametoxazol	**1**	0	0,000	**5,13**	**23,65**
	2	1	0,142	**4,90**	**22,81**
	3	3	0,425	**4,63**	**22,69**
	4	10	1,42	**4,62**	**21,58**
sulfapyridín	**1**	0	0,000	**6,27**	**26,84**
	2	1	0,134	**6,23**	**25,60**
	3	3	0,403	**6,22**	**24,16**
	4	10	1,343	**5,62**	**24,10**
ciprofloxacín	**1**	0	0,000	**9,84**	**43,95**
	2	1	0,104	**8,96**	**40,60**
	3	3	0,313	**8,47**	**36,39**
	4	10	1,043	**7,73**	**32,43**

Na základe výsledných hodnôt respiračných rýchlostí a rýchlostí odstraňovania substrátu môžeme zhodnotiť, že rovnako ako v prípade endogénnych meraní, aj v prípade exogénnych respiračných rýchlostí a rýchlostí odstraňovania substrátu, dochádza s postupným pridávaním liečiva k ich poklesu. Rovnaký trend môžeme sledovať pri každom z testovaných liečiv. V takomto prípade môžeme konštatovať inhibičný vplyv sledovaných liečiv na exogénne respiračné rýchlosti mikroorganizmov aktivovaného kalu a rýchlosti odstraňovania substrátu. jeho prítomnosti vo zvolených množstvách, pričom na výpočet boli použité vzťahy 11 a 13. Výsledky percentuálnej miery inhibície sú uvedené v tabuľke 6.

Tab. 6: Hodnoty inhibície pre jednotlivé liečivá a ich objemy

Liečivo	**Objem pridaného liečiva**	**Koncentrácie liečiva**	**Inhibícia respiračnej rýchlosti**	**Inhibícia rýchlosti odstraňovania substrátu**
	[ml]	[mg/l]		
sulfametoxazol	1	0,142	**4,48%**	**3,55%**
	3	0,425	**9,74%**	**4,06%**
	10	1,42	**9,94%**	**8,75%**
sulfapyridín	1	0,134	**0,64%**	**4,62%**
	3	0,403	**0,80%**	**9,98%**
	10	1,343	**10,37%**	**10,20%**
ciprofloxacín	1	0,104	**8,94%**	**7,62%**
	3	0,313	**13,92%**	**17,20%**
	10	1,043	**21,44%**	**26,21%**

Na jednotlivých výsledkoch môžeme vidieť, že pri liečive sulfametoxazol je miera inhibície respiračnej rýchlosti v intervale 4–10 %, pričom percentuálna miera inhibície rýchlosti odstraňovania substrátu je približne rovnaká, a to 4–9 %.

Na výsledkoch meraní s liečivom sulfapyridín môžeme pozorovať, že inhibícia v prípade respiračnej rýchlosti je pri nižších koncentráciách pomerne nízka, a to 0,6 - 0,8 % a následne pri najvyššej sledovanej koncentrácií sa miera inhibície zvýšila až na hodnotu 10%. Hodnoty inhibície rýchlosti odstraňovania substrátu však naopak pri nižších koncentráciách liečiva výrazne stúpli z 5 % až na 10% a následne pri najvyššej sledovanej koncentrácii sa hodnota inhibície navýšila len o 0,2 %.
Pri liečive ciprofloxacín môžeme sledovať najvyššiu mieru inhibičného vplyvu aj napriek najnižším koncentráciám sledovanej látky. Miera inhibície respiračnej rýchlosti je v intervale 9-21 % a pri rýchlosti odstraňovania substrátu dosahuje inhibícia ešte vyššie hodnoty, a to pri najvyššej sledovanej koncentrácii liečiva až 26 %.

Záver

Znečistenie odpadových vôd patrí stále medzi aktuálne témy z pohľadu kvality životného prostredia. Vysoká životná úroveň je zodpovedná za prínos mnohých nových druhov znečistenia do odpadových vôd, ku ktorým patria aj látky ako farmaceutika, drogy a produkty osobnej starostlivosti. Cieľom tejto práce bolo poukázať práve na možný dopad prítomnosti týchto látok na čistiarenský proces, konkrétne na procesy aktivácie v biologickom stupni ČOV.
V rámci experimentálnej časti práce bolo vykonaných niekoľko respirometrických meraní, za účelom stanovenia vplyvu troch zvolených farmaceutík na aktivitu mikroorganizmov aktivovaného kalu. Ako farmaceutiká boli zvolené tri druhy antibiotík, konkrétne išlo o liečivá sulfametoxazol, sulfapyridín a ciprofloxacín, pričom boli merania uskutočnené v prítomnosti troch rôznych koncentráciách týchto liečiv. V úvode meraní boli realizované endogénne respirometrické merania, ktorým cieľom bolo stanoviť vplyv farmaceutík na endogénnu aktivitu mikroorganizmov aktivovaného kalu. Pri všetkých troch liečivách sa sledoval inhibičný vplyv prítomných liečiv na endogénnu respirometrickú rýchlosť aktivovaného kalu. Miera inhibície bola stanovená percentuálne a v prípade týchto meraní dosahovala hodnoty od 7% do 27 %. Najvyššiu mieru inhibície predstavovala prítomnosť liečiva sulfapyridín, naopak najnižšiu inhibíciu bola zaznamenaná pri liečive sulfametoxazol. V ďalšej časti experimentálnych meraní boli realizované exogénne respirometrické merania s použitím octanu sodného ako externý zdroj substrátu. V tomto prípade bol taktiež pre všetky tri sledované liečiva zaznamenaný inhibičný vplyv. Miera inhibície pri týchto meraniach dosahovala pri exogénnych respiračných rýchlostiach 0,6 % až 21 %. Pri rýchlostiach odstraňovania substrátu 4 % až 26 %. Najvyššiu mieru inhibície sme pozorovali pri meraniach s liečivom ciprofloxacín.

Literatúra

1. BODÍK, I. a kol. *Laboratórium odboru II - environmentálne technológie*. Bratislava, FCHPT STU, 2016. ISBN 978-89-89597-47-5.

APLIKÁCIA ŽELEZANOV AKO PROGRESÍVNEHO POSTUPU NA ČISTENIE A DEZINFEKCIU REÁLNYCH ODPADOVÝCH VÔD

Andrea Butor Škulcová[1], Katarína Tamášová[1], Lucia Bírošová[2], Barbora Konečná[3], Tomáš Mackuľak[1]

[1]Oddelenie environmentálneho inžinierstva, Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
[2]Oddelenie výživy a hodnotenia potravín, Ústav potravinárstva a výživy, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
[3]Ústav molekulárnej biomedicíny, Lekárska fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Sasinkova 4, 811 08 Bratislava

Úvod

Napriek úsiliu regulovať antropogénne znečistenie vo vypúšťaných vyčistených odpadových vodách sa do životného prostredia uvoľňuje značné množstvo rôznych chemikálií, ktoré môžu mať nepriaznivé účinky na ľudské zdravie, ekosystém a na kvalitu vodných zdrojov. Niektoré čistiarne odpadových vôd (ČOV) disponujú terciárnym stupňom dočistenia, alebo prešli modernizáciou, avšak to nestačí na odstránenie niektorých stabilných chemických zlúčenín, medzi ktoré patria najmä farmaceutiká a ich metabolity [1]. Výskyt farmaceutík zahŕňajúc antibiotiká, analgetiká, antiepileptiká, antidepresíva, ale tiež psychoaktívne látky v odpadových vodách sa v Európe pozoroval už v 90. rokoch 20. storočia [2]. Súčasný výskum je však zameraný najmä na monitoring a detekciu týchto mikropolutantov v povrchových a pitných vodách [3]. Z hľadiska ich odstránenia je aplikácia rôznych pokročilých oxidačných postupov (AOP), alebo adsorpčných, či membránových technológií súčasťou mnohých prebiehajúcich výskumov na európskej aj svetovej úrovni [4,5]. Niektoré AOP procesy sa ukázali ako ekonomicky výhodné a zároveň účinné a používajú sa ako terciárny stupeň dočistenia pri spracovaní priemyselných, komunálnych ale aj zdravotníckych odpadových vodách. Nevýhodou však býva ich ekonomická, personálna alebo časová náročnosť procesu čistenia, kedy je potrebná napríklad dlhšia zdržná doba, čo nie je možné zrealizovať na veľkých ČOV kde je prietok viac ako 10 000 m^3/deň [6].

Farmaceutiká a ich výskyt v odpadovej vode

Mnohé farmaceutiká a ich rozkladné fragmenty, ktoré sa vyskytujú v odpadovej vode sú veľmi stabilné, biologicky obmedzene rozložiteľné a často rezistentné voči konvenčným spôsobom čistenia odpadových vôd [7]. Medzi najčastejšie detegované farmaceutiká patria liečivá s protizápalovým a analgetickým účinkom, antidepresíva, antiepileptiká, β-blokátory, antihistaminiká a antibiotiká [1]. Na ich výskyt samozrejme vplývajú aj ročné obdobia, čo má súvislosť s výskytom sezónnych ochorení a s množstvom zrážok [8]. Niektoré antibiotiká ako amoxicilín alebo protizápalové liečivo diklofenak sa vyskytujú vo vodách vo väčšej miere v zimnom období. Opačný trend sa sledoval napríklad pri širokospektrálnom antibiotiku doxycyklín, alebo pri protizápalovom liečive ketoprofén, ktorý sa často predáva vo forme masti [9]. Je dôležité podotknúť, že množstvo týchto mikropolutantov v povrchových vodách neustále narastá, má negatívny vplyv na ekosystém vrátane živočíchov a rastlín a preto je nevyhnutné venovať pozornosť ich monitoringu a novým progresívnym technológiám, ktoré majú schopnosť ich účinne degradovať [6].

Baktérie a vírusy v odpadovej vode

Aktuálna situácia pandémie COVID-19 vo svete, ktorá je spôsobená novým typom koronavírusu SARS-CoV-2, prináša nové požiadavky aj do procesov dezinfekcie odpadových vôd. Nemocničné odpadové vody hrajú hlavnú úlohu pri šírení baktérií rezistentných voči antibiotikám, ale tiež rôznych vírusov či ich RNA a DNA fragmentov [10,11]. Konvenčné biologické spôsoby čistenia odpadových vôd majú svoje limity pri eliminácii baktérií rezistentných voči antibiotikám ale tiež voči potenciálne infekčným vírusom a ich fragmentom. Z tohto hľadiska je účinná forma dezinfekcie odpadových vôd jednou z hlavných priorít aby sa zabránilo vzniku možnej pandémie. V prípade vírusu SARS-CoV-2 je v súčasnosti známe, že 2 – 49,5 % pacientov s príznakmi trpia hnačkou, teda môžu byť potenciálnymi šíriteľmi infekčných RNA fragmentov vírusu prostredníctvom odpadovej vody [12]. Na

druhú stranu, včasný zásah na miestach s vyšším rizikom výskytu baktérií rezistentných voči antibiotikám, či rôznych typov vírusov, môže dopomôcť ku zamedzeniu ich šírenia.

Železan draselný a jeho aplikácia pri čistení odpadovej vody

Jednou z relatívne novších a modernejších možností je aplikácia silných anorganických oxidačných činidiel, medzi ktoré patrí železan draselný. V oxidačnom stave VI je vysoko reaktívny a počas reakcie sa redukuje na železo v oxidačnom stave III. Výrobný proces železanu draselného nezaťažuje životné prostredie, nie je toxický a sám neprodukuje nebezpečné vedľajšie produkty a produktom oxidačno-redukčnej reakcie je oranžovo sfarbený hydroxid železitý Železan draselný má vynikajúce dezinfekčné vlastnosti a pri úprave vody možno využiť tiež jeho koagulačné vlastnosti. V posledných rokoch sa skúmali najmä vhodné spôsoby kapsulácie železanu, aby sa zvýšila jeho stabilita vo vlhkom prostredí, alebo na vzduchu. Jednou z možností je napríklad príprava tzv. vodorozpustných kapsúl, v ktorých je železan chránený pred vzdušnou vlhkosťou [13].
V tejto práci sme sa zamerali na stabilizáciu železanu do formy tablety s pomocnými činidlami, ktoré by pôsobili simultánne a zabezpečovali distribúciu železanu do roztoku a úpravu pH. Práca bola zameraná na aplikáciu železanu draselného s cieľom sledovať účinok degradácie vytýčených farmaceutík detegovaných v reálnej odpadovej vode, ale tiež sledovať účinok dezinfekcie a dekontaminácie.

Experimentálna časť

Použité chemikálie a materiály

Všetky použité chemikálie, vrátane hydrogénuhličitanu sodného, kyseliny citrónovej (bezvodej) a dihydrogénfosforečnanu sodného (dihydrátu), boli analytickej čistoty (≥ 99 %) od firmy Centralchem s.r.o. Železan draselný s čistotou 38 ±7 % bol dodaný z Univerzity Palackého v Olomouci. Presné zloženie pripravených tabliet je v súčasnosti predmetom pripravovaného úžitkového vzoru. Vzorky odpadovej vody pochádzali z prítoku na komunálnu ČOV Bratislava (OV1) a z odtoku z nemocnice zameranej na psychiatrické diagnózy (OV2).

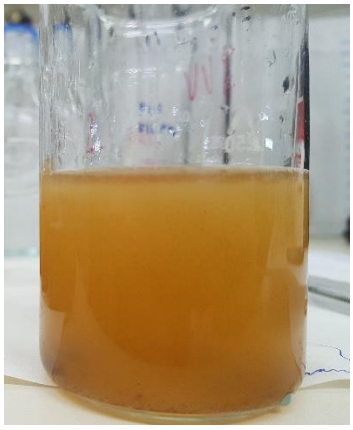
Príprava tablety

Pomocou hydraulického ručného lisu s formou na tabletu (Trystom H-62) sa pripravili tablety (Obr. 1) obsahujúce železan draselný a pomocné látky v rôznych pomeroch podľa práce [14].

Obr. 1. Tableta železanu draselného s pomocnými činidlami

Aplikácia železanu draselného v tablete

Pripravené tablety sa postupne aplikovali na vzorky odpadovej vody v pomere 1 tableta/100 ml odpadovej vody (Obr. 2). Vzorka sa nechala zreagovať po dobu 5 minút, následne sa prefiltrovala cez filtračný papier a analyzovala sa pomocou LC-MS/MS podľa [15]. Získané dáta sa prepočítali a vyhodnotila sa tak účinnosť odstránenia sledovaných liečiv (Tab. 2 a Tab.3). Všetky experimenty sa vykonali v triplikátoch.



Obr. 2. Reakčná zmes odpadovej vody po prebehnutí oxidačno-redukčnej reakcie železanu draselného

Kvantifikácia celkovej RNA a DNA

Vzorky vody pred a po reakcii so železanom draselným sa spracovali podľa pracovného protokolu v práci Wu a kol. [16]. RNA a DNA sa izolovali pomocou Trizolu a na ich celkovú kvantifikáciu sa použil Quibit Fluorometer, Quibit RNA a DNA HS Assay Kits (Thermo Fisher Scientific).

Bakteriálna rezistencia

Detekcia celkového množstva enterokokov a koliformných baktérií rezistentných voči antibiotikám sa vykonala podľa práce [17]. Množstvo použitých antibiotík sa zvolilo na základe hraničných hodnôt rezistencie daných baktérií podľa EUCAST.

Výsledky a diskusia

Predložená práca sa zaoberala návrhom a prípravou špeciálne tabletovaného železanu draselného a jeho následnou aplikáciou na odpadovú vodu s cieľom sledovať odstránenie vybraných mikropolutantov, baktérií rezistentných voči antibiotikám a RNA a DNA fragmentov. Testované odpadové vody mali rôzny charakter a zloženie v závislosti od toho, či išlo o vodu z komunálnej čistiarne alebo o odpadovú vodu z nemocnice. Charakterizácia odpadových vôd je uvedená v Tab. 1.

Tab.1. Charakterizácia nemocničnej odpadovej vody

Parameter	**OV1**	**OV2**
	komunálna prítok	*nemocničná odtok*
$N\text{-}NH_4$ (mg/l)	41,3	3,3
$P\text{-}PO_4$ (mg/l)	4,61	4
$N\text{-}NO_3$ (mg/l)	0,88	12,8
CHSK (mg/l)	433	58
Cl^- (mg/l)	88,4	62
NL (mg/l)	332	-
vodivosť (µS/cm)	884	639
úprava vody	-	nitrifikácia

Z hľadiska obsahu 100 skúmaných farmaceutík, drog a ich metabolitov vo vzorkách odpadovej vody vzorkovanej na prítoku na komunálnu ČOV možno na základe analýzy LC-MS/MS povedať, že 35 mikropolutantov bolo obsiahnutých v množstve viac ako 100 ng/l. V množstve viac ako 500 ng/l sa identifikovalo 13 mikropolutantov, pričom vo veľkej miere išlo najmä o liečivá na liečbu kardiovaskulárnych ochorení, antibiotiká či liečivá na alergie. Pre vzorku odpadovej vody na odtoku z nemocnice sa podarilo identifikovať viac ako 23 mikropolutantov s obsahom vyšším ako 100 ng/l, pričom 9 z nich malo koncentráciu vyššiu ako 500 ng/l. Išlo najmä o liečivá na epilepsiu, ale tiež antidepresíva.

Náš výskum sa zameral na detegované liečivá na znižovanie krvného tlaku (telmisartan, irbersartan a valsartan) a na často sa vyskytujúce antibiotiká v odpadovej vode (sulfapyridín a sulfametoxazol). Pri nemocničnej odpadovej vode bolo cieľom zamerať sa najmä na antidepresíva, ktoré sa tu vyskytovali vo vyšších koncentráciách

ako v komunálnej odpadovej vode a môžu negatívne vplývať na správanie a život vodných živočíchov [18]. Išlo najmä o mirtazapín, venlafaxín a jeho metabolit O-desmetylvenlafaxín, trazodón a oxazepam.

Tab.2. Účinnosť odstránenia sledovaných liečiv z komunálnej odpadovej vody účinkom železanu draselného (TBL-A)

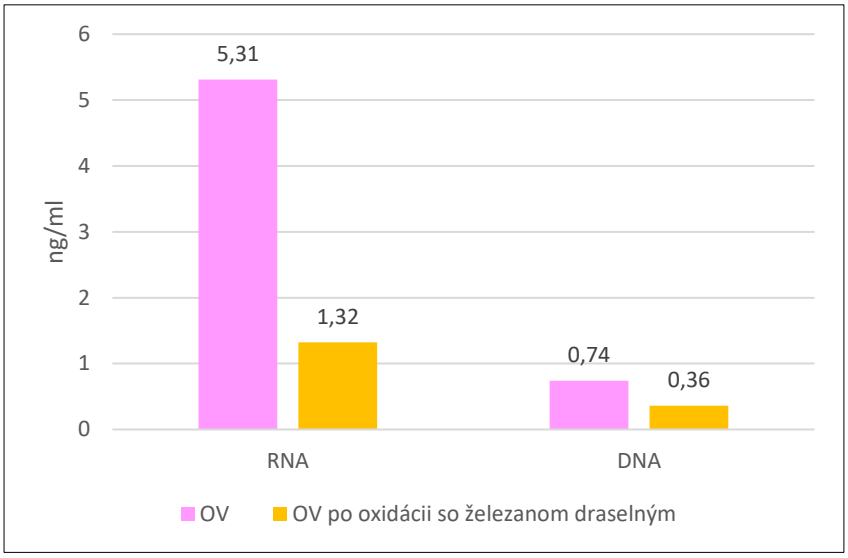
Liečivo	**Štart**	**Odstránenie**
	ng/l	*%*
Hypotenzíva		
Irbesartan	320	89
Valsartan	2100	83
Telmisartan	810	59
Antibiotiká		
Sulfapyridín	110	94
Sulfametoxazol	230	88

Sledované hypotenzíva sa účinkom železanu draselného podarilo odstrániť s účinnosťou nad 59 %, pričom pri odstraňovaní irbesartanu sa dosiahla účinnosť takmer 90 %. Vzhľadom na zložitú štruktúru týchto liečiv možno povedať, že síce dochádzalo k narušeniu štruktúry, netreba zabúdať na možné vedľajšie produkty, vznikajúce z fragmentov týchto liečiv. Telmisartan sa javil ako najviac stabilný voči oxidácii železanom v daných podmienkach, ale naopak, účinkom ozonizácie ho je možné odstrániť až na úrovni 99 % [19]. Sledované antibiotiká sulfapyridín a sulfametoxazol majú podobnú štruktúru, líšiacu sa naviazaným pyrídínovým jadrom pri sulfapyridíne a izoxazolovým pri sulfametoxazole. Z uvedených výsledkov možno konštatovať, že prítomnosť izoxazolového heterocyklu pôsobila voči účinku železanu stabilnejšie, teda účinnosť odstránenia antibiotika sulfametoxazolu bola nižšia, avšak rozdiel nebol veľmi výrazný.

Tab.3. Účinnosť odstránenia sledovaných liečiv z nemocničnej odpadovej vody účinkom železanu draselného (TBL-B)

Liečivo	**Štart**	**Odstránenie**
	ng/l	*%*
Antidepresíva		
Mirtazapín	300	99
Trazodón	110	98
O-desmetylvenlafaxín	200	96
Venlafaxín	220	18
Oxazepam	890	17

Oxidačná sila železanu draselného sa v prípade antidepresív ukázala ako veľmi účinná, najmä pre mirtazapín, trazodón a O-desmetylvenlafaxín, nad úrovňou 96 %. Veľmi slabá účinnosť sa prejavila pri venlafaxíne a oxazepame. V predchádzajúcich prácach sa však potvrdilo, že venlafaxín je veľmi dobre odbúrateľný napríklad pomocou ozónu, až na úrovni 99 % [19].
Z výsledkov možno povedať, že oxidačná sila železanu draselného závisí od druhu odstraňovaného liečiva, pričom vo vhodných podmienkach môže dosiahnuť úroveň až 99 %.
V práci sa tiež sledovala účinnosť železanu odstrániť nešpecifikované fragmenty RNA a DNA (Obr. 3). Z uvedených grafov vidieť, že množstvo prítomnej RNA v skúmanej odpadovej vode bolo podstatne vyššie ako množstvo DNA a aj účinnosť odstránenia RNA bola podstatne vyššia, až na úrovni 75 % oproti 51 % pre DNA. V prípade vírusov, ktoré sú z tela vylučované spolu s exkrementami môže potenciálne dochádzať k prenosu najmä pri zanedbanej hygiene či v miestach so zvýšeným výskytom infikovaných pacientov [20].



Obr. 3. Množstvo RNA a DNA detegovaných vo vzorke odpadovej vody (OV2) pred a po účinku tablety s obsahom železanu draselného (TBL-B)

Odpadové vody zo zdravotníckych zariadení tak predstavujú bodový zdroj potenciálne infekčných RNA a DNA fragmentov rôznych typov vírusov, preto je potrebné uvažovať o účinnom spôsobe dekontaminácie týchto vôd [21]. Využitie železanu draselného sa v súčasnosti javí ako jedna z možností, ktorá spĺňa ekologické a ekonomické podmienky a zároveň podmienku jednoduchej aplikácie. Železan draselný v kombinácii s účinnou pomocnou látkou v tablete dokáže eliminovať množstvo prítomnej RNA a DNA v odpadovej vode, pričom jeho výrobná cena sa pohybuje na úrovni 1 Eur na m^3 vyčistenej vody.
Súčasťou práce bolo sledovať aj antibakteriálnu aktivitu po účinku tablety s obsahom železanu draselného a tiež výskyt rezistentných typov bakteriálnych kmeňov. Aplikácia tablety na odpadovú vodu dokázala účinne odstrániť > 99 % baktérií, pričom prítomnosť rezistentných typov baktérií sa v odpadovej vode po aplikácii železanu nepotvrdila.

Záver

Táto práca bola zameraná najmä na návrh a prípravu špeciálnych šumivých tabliet s obsahom železanu draselného, pričom sa sledovala ich účinnosť odstrániť vybrané farmaceutiká prítomné v odpadových vodách, fragmenty RNA a DNA a tiež potenciálne rezistentné typy bakteriálnych kmeňov. Pripravené tablety účinne odstránili liečivá ako irbesartan, valsartan, sulfapyridín, sulfametoxazol, mirtazapín, O-desmetylvenlafaxín, trazodón. Oxidačný účinok železanu draselného sa účinne nepreukázal pri degradácii telmisartanu, velafaxínu a oxazepamu. Tiež je potrebné zdôrazniť, že šumivé tablety nie je potrebné nejak výrazne miešať pri ich aplikácii.
Pri odstraňovaní potenciálne infekčných fragmentov RNA a DNA sa aplikácia železanu draselného formou tablety ukázala ako účinný degradačný postup schopný odstrániť sledované parametre až na úrovni 75 %. Účinok odstránenia baktérií bol dokonca nad 99 %.
Železan draselný je ekologické a silné oxidačné činidlo, ktoré má potenciál pri odstraňovaní mikropolutantov z odpadových vôd a v prípade jeho dezinfekčných schopností môže v budúcnosti zaujať významné miesto po boku aktuálne používaných zlúčenín chlóru.

Poďakovanie

Táto práca vznikla s podporou projektov VEGA 1/0343/19, APVV-17-0183, APVV-17-0119, APVV-19-0250, PP-COVID-20-0019 a vďaka projektu VIR-SCAN – Wastewater monitoring data as an early warning tool to alert COVID-19 in the population.

Literatúra

1. Rivera-Utrilla J., et al.: Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. Chemosphere 93, pp.1268-1287 (2013).
2. Buser H.R, et al.: Occurrence of the pharmaceutical drug, clofibric acid and the herbicide mecoprop in various Swiss lakes and in the North Sea. Environ. Sci. Technol. 32, pp.188–192 (1998).

3. Mackuľak T., et al.: Wastewater analysis: the mean of the monitoring of frequently prescribed pharmaceuticals in Slovakia. Environ Monit Assess 188, 18 (2016).
4. Klavarioti M., et al.: Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. Environ. Int. 35, pp. 402-417 (2009).
5. Ankush M.M.K., et al.: Membrane technologies for the treatment of pharmaceutical industry wastewater. In: Bui X.T., et al.: Water and wastewater treatment technologies. Energy, Environment, and Sustainability. Springer, Singapore, (2019).
6. Mackuľak T., et al.: Liečivá a drogy – environmentálny problém? Chem. Listy 113, pp.654-661 (2019).
7. Aziz K.H.H., et al.: Degradation of pharmaceutical diclofenac and ibuprofen in aqueous solution, a direct comparison of ozonation, photocatalysis, and non-thermal plasma. Chem. Eng. J. 313, pp.1033-1041 (2017).
8. Barbosa M.O., et al.: Spatial and seasonal occurrence of micropollutants in four Portuguese rivers and a case study for fluorescence excitation-emission matrices. Sci. Total Environ. 644, pp. 1128-1140, (2018).
9. Palli L., et al.: Occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater treatment plants of Tuscany: An effect-based approach to evaluate the potential environmental impact. Int. J. Hyg. Environ. Health 222, pp.717-725 (2019).
10. Reichert J.F., et al.: Antipsychotic drugs in hospital wastewater and a preliminary risk assessment. Ecotoxicol. Environ. Saf. 170, pp.559-567, (2019).
11. Kummerer K., et al.: Antibiotics in the aquatic environment - A review-Part I. Chemosphere, 75, pp.417-434 (2009).
12. Xagoraraki I., et al.:, Wastewater-based epidemiology for early detection of viral outbreaks. In: O´Bannon D.J.: Woman in water quality. Springer Nature, Switzerland AG, pp. 75-97 (2020).
13. Czölderová M., et al: 3D printed polyvinyl alcohol ferrate (VI) capsules: Effective means for the removal of pharmaceuticals and illicit drugs from wastewater. Chem. Eng. J. 349, pp.269-275 (2018).
14. Černík M., et al.: Electric-field enhanced reactivity and migration of iron nanoparticles with implications for groundwater treatment technologies: Proof of concept. Water Res. 154, pp.361-369 (2019).
15. Mackuľak T., et al.: Environmentálne vedy výskyt a možnosti degradácie polutantov. Bratislava: Slovenská technická univerzita v Bratislave. pp.80-202 (2016).
16. Wu F., et al.: SARS-CoV-2 titers in wastewater are higher than expected from clinically confirmed cases. medRxiv, (2020). doi: 10.1101/2020.04.05.20051540.
17. Mackuľak T., et al.: Utilization of Fenton-like reaction for antibiotics and resistant bacteria elimination in different parts of WWTP. Environ. Toxicol. Pharmacol. 40, pp.492-497 (2015).
18. Richmond E.K., et al.: A diverse suite of pharmaceuticals contaminates stream and riparian food webs. Nat. Commun. 9, pp.4491 (2018).
19. Szabová P., et al.: Ozonation: effective way for removal of pharmaceuticals from wastewater. Monatsh. Chem. 151, pp.685-691 (2020).
20. Gupta S., et al.: Persistent viral shedding of SARS-CoV-2 in faeces - a rapid review. medRxiv, (2020). doi: 10.1101/2020.04.17.20069526.
21. Mackuľak T., et al.: Occurrence of pharmaceuticals, illicit drugs, and resistant types of bacteria in hospital effluent and their effective degradation by boron-doped diamond electrodes. Monatsh. Chem. 147, pp.97–103 (2016).

ODSTRAŇOVANIE KONTRASTNÝCH LÁTOK POMOCOU HYDROPONICKÉHO SYSTÉMU

Dušan Žabka[1], Ivana Horáková[1], Alexandra Buláková[1], Paula Bimová[1], Anna Krivjanská[1], Anna Grenčíková[1], Tomáš Mackuľak[1]

[1]Oddelenie environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
dusan.zabka@stuba.sk

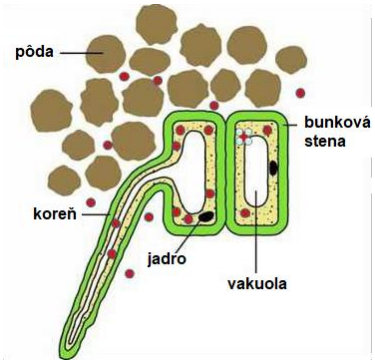
Úvod

S nárastom liečených pacientov narastá aj spotreba liečiv. Medzi často používané látky pri diagnóze pacientov sa používajú kontrastné látky. Tieto zlúčeniny sa v tele nemetabolizujú a sú vylučované z tela v nezmenenej forme. Veľakrát sú v životnom prostredí perzistentné a majú negatívny dopad na faunu aj flóru. Na niektoré organizmy nemusia mať negatívny vplyv, môžu sa však v ich tele akumulovať a dostávať sa ďalej do potravového reťazca. Kontrastné látky tiež prenikajú do tiel rastlín pomocou difúzie prebiehajúcej na koreňoch. V tele rastlín následne dochádza k akumulácii v rôznych častiach a k úplnej či čiastočnej metabolizácii. V rastline teda môžu vznikať aj rôzne degradačné produkty, ktoré rastlina nevie zmetabolizovať ani nijak využiť. Veľakrát sa nevie na aké zlúčeniny sa pôvodné liečivo rozkladá a tak ich efekt na životné prostredie je tiež neznámy.

Kontrastné látky sa používajú v zobrazovacích technológiách na zlepšenie rozlíšenia medzi telovými tkanivami. Ideálna kontrastná látka by mala dosiahnuť vysokú koncentráciu v tkanive bez žiadnych nepriaznivých následkov [1]. Dlhé roky sa pri diagnostike problémov tráviacej sústavy používal síran bárnatý (podávaný orálne). Využíval sa hlavne na pozorovanie pri rádiografických a fluoroskopických metódach, výnimočne aj pri CT. Je relatívne lacný a komplikácie u pacientov sú zriedkavé. Dnes sa najčastejšie pri rádiografii, fluoroskopii, angiografii či CT používajú jódované kontrastné látky. Jedná sa o široké spektrum látok, podávané intravenózne, orálne ale aj cez močovú trubicu. MRI kontrastné látky sú väčšinou založené na báze gadolínia. V minulosti sa používali občasne aj na skenovanie ciev a pri CT ale kvôli ich nefrotoxicite sa od ich užívanie upustilo [2].

Hydropónia vznikla spojením 2 gréckych výrazov: hydro (voda) a ponos (práca). Pod pojmom hydropónia sa rozumie pestovanie rastlín bez použitia pôdy vo vode, ktorá obsahuje rozpustené živiny. V súčasnosti sa používa hydropónia najmä na pestovanie chutnejšieho a kvalitnejšieho ovocia. Avšak dá sa použiť aj na dočistenie odpadovej vody z konvenčných ČOV. Pestovať sad á s koreňmi rastlín rastúcimi priamo v živnom roztoku alebo v inertnom substráte. Systém sa môže považovať za hydroponický keď sa živiny dostávajú ku koreňom z vody a použitý substrát je inertný a slúži len ako fyzická opora pre rastlinu. Ak by sa v systéme nachádzala pôdna zmes obsahujúca živiny, v tom prípade hovoríme o fertigácii nie o hydropónii [3].

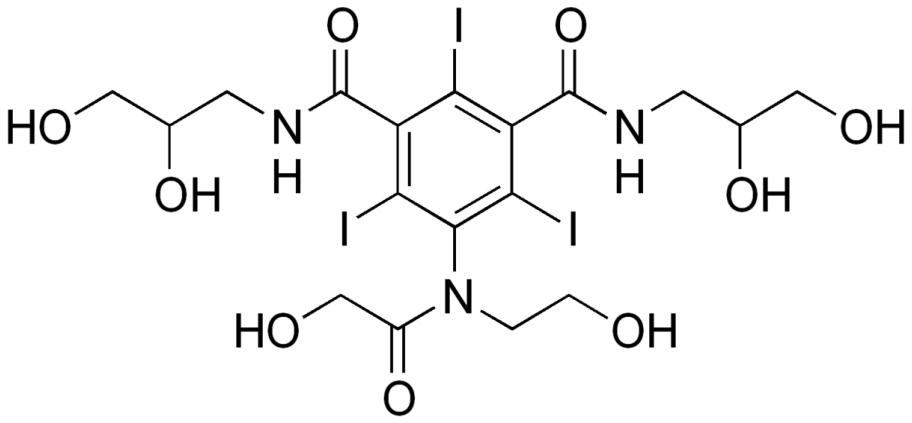
Prienik do rastlín vo vode nastáva v oblasti koreňovej sústavy. Rastliny vo svojich bunkových membránach nemajú žiadne špecifické transportné látky pre xenobiotiká akú sú farmaceutiká, preto sa tieto látky môžu dostať do tela rastlín len pomocou difúzie. Na popis schopnosti koreňov rastliny získať organické látky z vody slúžia rôzne fyzikálne a chemické parametre. Najčastejšie sa používa log K_{ow} – logaritmus pomeru oktanolu a vody. Látky, ktorých hodnota log K_{ow} sa pohybuje od 0,5 do 3 sa dostávajú do tela rastlín najľahšie lebo sú dostatočne lipofilné aby sa dostali cez lipidovú dvojvrstvu membrán ale zároveň sú aj rozpustné vo vode čo im umožňuje pohyb vo vnútri bunky [4].



Obrázok 1 – Prienik do rastliny

Materiály a metódy

Joversol (komerčný názov: Optiray) je kontrastná látka obsahujúca jód. Pohlcuje röntgenové žiarenie a používa sa na zviditeľnenie ciev, orgánov a ostatných tkanív (okrem kostí) pri rádiografii a CT skenovaní. Využíva sa pri diagnostike problémov so srdcom, mozgom a cievami. Užíva sa intravenózne pomocou injekčnej striekačky. Užitie tohto lieku môže viesť k dehydratácii, preto je dôležité pred vyšetrením prijať viacej tekutín. Niektorí ľudia sú na túto kontrastnú látku alergický a môže dôjsť ku sťaženiu dýchania, bolesti hlavy, spomaleniu tepu, bolesti svalov, atď. Joversol môže mať nepriaznivé účinky aj keď pacient užíva lieky na cukrovku ako napr. metformín [5].



Obrázok 2 - Joversol

Použitý hydroponický systém AeroFlo obsahoval 28 boxov na umiestnenie rastlín. Do zásobnej nádrže sa použilo 50 litrov vody, skadiaľ bola distribuovaná do celého systému čerpadlom. Ako zdroj svetelného žiarenia sa použil GC 9 LED – Modul s výkonom 288 W nastavený na optimálny rast rastlín. Čerpadlo a osvetlenie boli pustené každý deň na 10 hodín, pre správnu simuláciu reálnych podmienok. Ako zdroj živín sa použili roztoky od General Hydroponics – Flora Gro, Flora Bloom a Flora Micro. Tieto živiny sa dávkovali raz za týždeň podľa odporúčaného návodu. Experiment sa vykonával na rastlinách *Brassica campestris, Hordeus sativum, Lactuca sativa, Lepidium sativum* a *Pistia stratiotes*.

Obrázok 3 – Hydroponický systém Aeroflo 28

Vzorky z hydroponického systému a z extrakcie boli merané na vysokoúčinnom kvapalinovom chromatografe s PDA detektorom (Young Lin 9100). Ako mobilná fáza sa použila zmes vody a metanolu. Pomer oboch fáz sa menil v priebehu merania z 10:90 na 90:10 v priebehu 30-tich minút. Použitá kolóna bola GraceSmart R-18 s dĺžkou 150 mm, ID 4,6 mm. Nastavený prietok mobilnej fázy bol na 1 ml/min a vlnová dĺžka detektora 222, 210, 200 a 235 nm.

Obrázok 4 – HPLC s PDA detektorom Young Lin 9100

Merania prebiehali v 7. a 14. deň expozície kontrastnej látke. Odobrané boli listy rastlín, ktoré boli následne osušené a zvážené. Extrakcia sa vykonávala v trecej miske s roztieradlom za pridania 10 ml metanolu a 2 g piesku, ktorý slúžil na lepšiu separáciu vlákien. Vzniknutý roztok sa prefiltroval cez filtračný papier na zachytenie tuhých častíc, ktoré by mohli upchať striekačku alebo poškodiť HPLC prístroj. Následne sa odobralo malé množstvo roztoku a použilo na HPLC analýzu. Porovnaním plochy píkov sme následne vedeli vypočítať koncentráciu joversolu v rastlinách a v hydroponickom systéme.

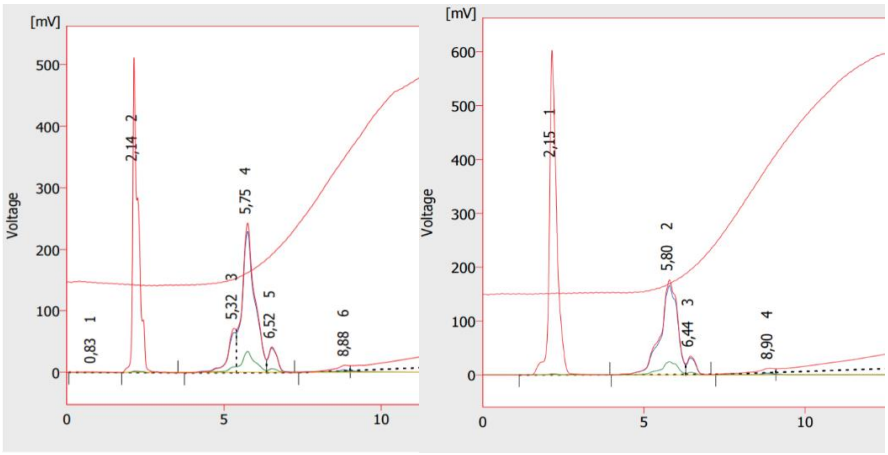
Výsledky a diskusia

Keďže kontrastné látky sú stabilné vo vode môže dochádzať k ich akumulácii v rastlinách ale aj živočíchoch. Tento jav sa potvrdil v 7. deň merania keď bola potvrdená prítomnosť joversolu (retenčný čas 5,75 - 5,8 min.) v rastlinách *Lactuca sativa* a *Pistia stratiotes* (tab. 1). Ako môžeme vidieť v tabuľke 1, v listoch *Lactusa sativa* sa akumulovalo najviac tejto kontrastnej látky.

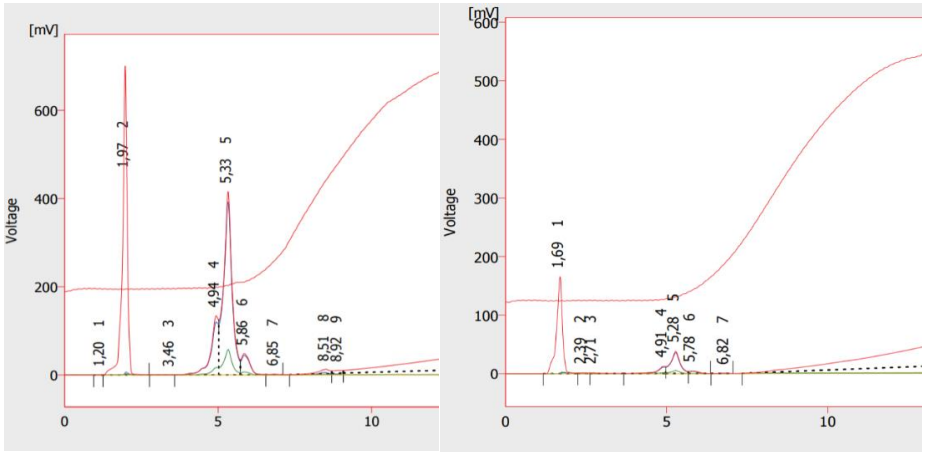
Tabuľka 1 - Koncentrácia joversolu vztiahnutá na hmotnosť rastlin

Rastlina	Koncentrácia vztiahnutá na hmotnosť rastliny (mg/g)
Lactuca sativa	0,873
Pistia stratiotes	0,397

Samozrejme rôzne druhy vodných rastlín môžu reagovať inak na kontrastné látky resp. nereagovať vôbec ako to bolo v prípade *Brassica campestris, Hordeum sativum* a *Lepidium sativum*,V 14. deň merania zvolená kontrastná látka – joversol, nebola detegovaná ani v jednej rastline. Detegovaný bol jeho degradačný produkt (retenčný čas 5,23 - 5,33 min.), ktorý sa nachádzal vo všetkých rastlinách, v nádrži aj v kadičke (slepý pokus).
K podobným výsledkom dospel aj Cui a kol. pri sledovaní jopromidu a rastliny *Typha latifolia*, kde bol jopromid prítomný v prvých dňoch experimentu v listoch a v neskorších dňoch sa jeho koncentrácia v listoch rapídne znížila. Taktiež pozorovali zmenu karobyxolových skupín kontrastnej látky a teda premenu kontrastnej látky na degradačné produkty [6].
Koncentráciu joversolu sme merali tiež v nádrži kde boli rastliny umiestnené. V 7. deň merania sme sledovali mierny pokles koncentrácie (z pôvodných 444,6 mg/l na 423,9 mg/l), čo potvrdzuje stabilitu kontrastných látok vo vode. Až v 14. deň merania sme sledovali značný úbytok koncentrácie joversolu (5,5 mg/l) z nádrže za vzniku degradačného produktu (obr. 5). Skúmalo sa aj správanie joversolu v kadičke za laboratórnych podmienok. V 7. deň sa pozoroval nárast koncentrácie (z 444,6 mg/l na 623,6 mg/l), pravdepodobne spôsobený zakoncentrovaním kontrastnej látky vo vode pri prirodzenom odparovaní z hladiny. V 14. deň sa koncentrácia joversolu značne znížila (59,1 mg/l) avšak detegovaný bol jeho degradačný produkt. Na obrázku 6 môžeme vidieť, že v kadičke bola oveľa vyššia koncentrácia ako v nádrži, čo bolo spôsobené aktivitou rastlín v nádrži.



Obrázok 5 – Joversol v nádrži v 0. a 7. deň merania



Obrázok 6 – Degradačný produkt v slepom pokuse a v nádrži 14. deň merania

Záver

V tejto práci sme sa zamerali na odstraňovanie kontrastnej látky z vodného prostredia pomocou rôznych rastlín. Väčšina kontrastných látok je vo vode stabilná a len ťažko sa z nej odstraňuje. Tento jav sme potvrdili meraniami v nádrži ale aj v kadičke, kde v 7. dni od nadávkovania bola stále prítomná vysoká koncentrácia joversolu. V 14. deň od nadávkovania však v kadičke vznikalo väčšie množstvo degradačného produktu ako v nádrži s rastlinami. Tento fakt potvrdzuje vplyv vybraných vodných rastlín nielen na koncentráciu joversolu ale aj jeho degradačného produktu. Potvrdili sme aj možnosť akumulácie joversolu v rastlinách *Lactuca sativa* a *Pistia stratiotes.* Zaujímavosťou je, že degradačný produkt joversolu sme detegovali aj v rastlinách, kde sa predtým joversol neakumuloval. Degradačný produkt má pravdepodobne odlišné fyzikálno-chemické vlastnosti, keďže prenikol aj do rastlín *Brassica campestris*, *Hordeum sativum* a *Lepidium sativum.* Vybrané rastliny sú teda vhodné nielen na zachytávanie kontrastnej látky ale aj na jej degradačných produktov a mohli by slúžiť na zníženie ich koncentrácie v odpadových vodách, napríklad ako terciárny stupeň dočistenia na čistiarňach odpadových vôd.

Poďakovanie:

Za finančnú podporu pri realizácii projektu a možnosť dosahovať originálne výsledky ďakujeme Agentúre pre podporu vedy a výskumu: APVV-19-0250.

Literatúra

1. POMARA, C. – PASCALE, N. a i. Use of contrast media in diagnostic imaging:medico-legal considerations. In *Radiol Med*, 2015, vol. 120 (9), 802-809 s.
2. www.radiopaedia.org/articles/contrast-medium
3. TEXIER, W. Hydroponie pro každého. *Gardens*, 2013, 15-110 s., ISBN 978-2-84594-091-8

4. MACKULAK, T. – BIROŠOVÁ, L. a i. Aquatic plants as possible way of psychoactivr pharmaceuticals and drug removal from wastewater. In *Proceedings of the 14th International Conference on Environmental Science and Technology*, Rhodes, Greece, 2015.
5. www.drugs.com/mtm/ioversol.html
6. CUI, H. – ANGELIS, M. H. – a i. Iopromide exposure in *Typha latifolia* L.: Evaluation of uptake, translocation and different transformation mechanisms *in planta*. In *Water Research*, 2017, vol. 122, 290-298 s.

ČIŠTĚNÍ TEXTILNÍCH ODPADNÍCH VOD POMOCÍ POKROČILÝCH OXIDAČNÍCH PROCESŮ

Jan Bindzar, Tereza Kounovská, Jana Křivánková[1], Jan Šíma[1]

VŠCHT Praha, Ústav technologie vody a prostředí, Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice
[1]ENVI-PUR, s.r.o., Na Vlčovce 13/4, 160 00 Praha 6 – Dejvice

Úvod

Textilní průmysl patří k odvětvím s vysokou potřebou vody a následně i velkou produkcí odpadních vod. Např. potřeba vody pro barvení a finální úpravy textilních výrobků se může pohybovat okolo 150 – 350 l/kg výrobku. Vzniklé odpadní vody jsou notoricky známé svou problematičností z hlediska biologického čištění. Obsah obtížně rozložitelných látek (promítající se do nízkého poměru BSK_5/CHSK) a vyšší toxicita způsobují, že samotné biologické čištění (typicky aktivační proces) nedosahuje požadované účinnosti. [1] To je jeden z důvodů, proč právě u textilních vod jsou testovány a v praxi nasazovány různé kombinace fyzikálně chemických a biologických procesů.

Pokročilé oxidační procesy a textilní vody

Mezi fyzikálně chemickými čistírenskými postupy mají poměrně výlučné postavení tzv. pokročilé oxidační procesy (Advanced Oxidation Processes – AOPs). Zatímco většina fyzikálně chemických technologií je v podstatě separační, AOPs, které jsou založené na generování extrémně reaktivních radikálů (především, ale nikoliv výlučně, hydroxylových) za normálních teplot a tlaků, mají potenciál k destrukci nebo aspoň transformaci problematických polutantů. [1,2,3]

V případě (nejen) textilních odpadních vod je často zvažována kombinace AOPs s biologickým čištěním. AOPs mohou být použity jako předstupeň zvyšující biologickou čistitelnost vod, nebo jako dočištění zaměřené na perzistentní rezidua, která nebyla odstraněna v biologickém stupni.

Ve spojitosti s textilními odpadními vodami jsou nejčastěji zmiňovány ozonizace a Fentonova reakce [1,3,4].

Předkládaný příspěvek prezentuje výsledky laboratorních experimentů s čištěním dvou typů reálných textilních vod. Pokusy byly zaměřeny právě na využití ozonu a Fentonova činidla. Jejich cílem bylo zjistit, zda jsou tyto procesy aspoň teoreticky použitelné pro dané vody. V průběhu pokusů byly sledovány jednak celková účinnost procesů (v parametru CHSK), jednak jejich vliv na aerobní biologickou čistitelnost (vyjádřenou pomocí poměru BSK_5/CHSK).

Ozonizace

Ozonizace je jedna z metod pokročilých oxidačních procesů, které se používají k oxidaci organických i anorganických sloučenin. Vedle hydroxylových radikálů, které se při ozonizaci také tvoří, patří i samotný ozon k nejsilnějším oxidačním činidlům [5]. Ozon má široké využití v čištění i úpravě vod - oxiduje některé organické i anorganické sloučeniny, používá se pro hygienizaci, odstraňuje pach a zlepšuje barvu a chuť vody. Často se kombinuje s dalšími procesy nebo činidly [5,6]. Se sloučeninami může ozon reagovat dvěma způsoby: přímou nebo nepřímou reakcí. Oba typy reakce se od sebe liší vzniklými produkty a kinetikou reakce.

Nepřímá reakce probíhá radikálovým způsobem. Většina radikálů je vysoce nestabilní a podléhají reakcím s dalšími přítomnými molekulami. Mechanismus reakce se dělí na iniciaci, propagaci a terminaci. Rozklad ozonu ve vodě je silně závislý na pH [7], uplatňuje se zejména v alkalické oblasti (pH > 10). Existují však také případy, kdy v odpadní vodě i při hodnotě pH = 2 měl podstatnou roli nepřímý mechanismus reakce. Velmi záleží na vlastnostech obsažených polutantů, zda některý z nich bude fungovat jako promotor pro nepřímou reakci. Dalším faktorem je složení vody, protože některé sloučeniny (např. hydrogenuhličitany, uhličitany, fosforečnany či terc-butanol) podporují terminaci řetězové reakce [5].

Přímá oxidace organických látek ozonem je selektivní reakce. Molekula ozonu reaguje přednostně s nenasycenými vazbami a některými typy aromatických či alifatických sloučenin (například sloučeninami se substituenty poskytujícími elektrony, tedy hydroxylovou či aminovou skupinou). Ostatní organické sloučeniny s ozonem reagují pomaleji. Anorganické sloučeniny reagují s ozonem rychleji než organické, jsou však mezi nimi značné rozdíly. Reakce probíhá rychleji se zvyšující se nukleofilitou sloučeniny, a také u disociovaných sloučenin. Přímá

reakce je důležitá v případech, kdy ve vodě buď chybí sloučeniny vyvolávající iniciační krok řetězové reakce, nebo pokud voda obsahuje příliš mnoho inhibitorů. [5]

Fentonova reakce

Při Fentonově reakci spolu reagují železnaté ionty a peroxid vodíku (tzv. Fentonovo činidlo) v kyselém prostředí. Dochází k disociaci peroxidu vodíku a tvoří se tak vysoce reaktivní hydroxylové radikály, které atakují a rozkládají přítomné organické polutanty. Reakci lze zjednodušeně popsat touto rovnicí [8]:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^{\bullet} \quad (1)$$

Železo, které ve Fentonově reakci vystupuje jako katalyzátor, se regeneruje z mocenství III na II následujícími reakcemi [8]:

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + OOH^{\bullet} \quad (2)$$
$$Fe^{3+} + OOH^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2 \quad (3)$$

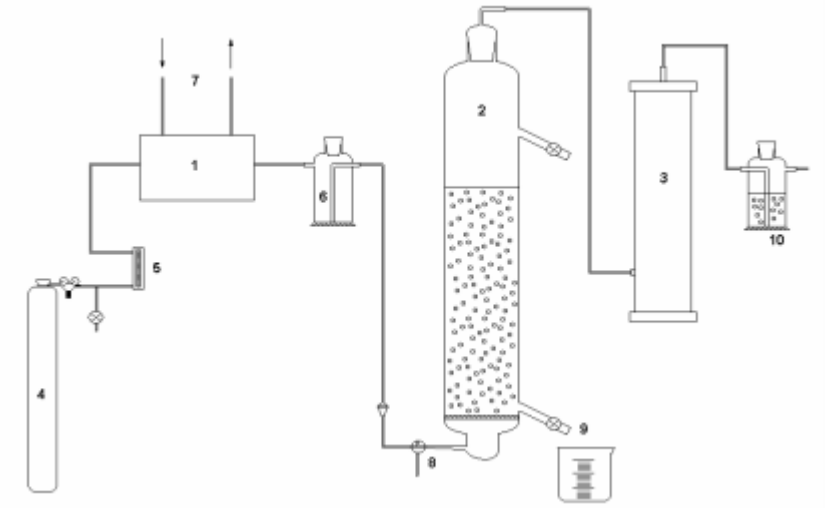
Experimentální část

Ozonizace

Ozonizace probíhala při laboratorní teplotě 20 - 25 °C ve skleněné koloně o vnitřním průměru 5,5 cm a výšce 80 cm, která byla naplněna 500 nebo 1000 ml vzorku (viz obrázek 1). Zdrojem ozonu byl ozonizátor LIFEPOOL 1.0/OXCW. Kyslík pro generování ozonu pocházel z kyslíkové tlakové lahve a jeho čistota byla 99,5 %. Průtok kyslíku byl nastaven pomocí rotametru na 0,5 l/min, koncentrace ozonu v plynné fázi byla 100 nebo 200 mg/l. Maximální přetlak plynu v ozonizátoru byl 30 kPa.

Pro stanovení dávky ozonu byla rozhodujícím faktorem koncentrace CHSK ve vzorku: Výchozím předpokladem bylo, že teoretická spotřeba ozonu je 1 – 3 g/g odstraněné CHSK.

Pokusy byly prováděny jednak při původních hodnotách pH vzorků, jednak v silně alkalickém prostředí, ve kterém by měl převažovat radikálový (nepřímý) reakční mechanismus.



1 - ozonizátor
2 - kolona
3 - destruktor zbytkového ozonu
4 - kyslíková tlaková láhev
5 - průtokoměr
6 - promývací láhev - pojistka proti vniknutí sledovaného roztoku do ozonizátoru
7 - chlazení ozonizátoru vodou
8 - trojcestný kohout
9 - odběrové místo
10 - kontrolní promývací láhev

Obrázek 1: Schéma ozonizační aparatury

Fentonova reakce

Pokusy s Fentonovou reakcí byly prováděny vsádkovým způsobem v kádinkách na magnetických míchačkách při otáčkách 250 ot/min a laboratorní teplotě 20 - 25 °C. Ke vzorku byl přidán katalyzátor (jako zdroj železnatých iontů byl použit $FeSO_4.7H_2O$), dále bylo pH vzorku upraveno na hodnotu 3 kyselinou sírovou a poté byl nadávkován 30% peroxid vodíku (ρ = 340 g/l).

Stanovení dávky Fentonova činidla se opět opíralo o hodnotu CHSK testovaných odpadních vod. Množství peroxidu vycházelo z předpokladu, že 1 g H_2O_2 je zdrojem 0,47 g kyslíku podle reakce:

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2 \quad (4)$$

Z toho vyplývá, že teoreticky je pro odstranění 1 g CHSK potřeba 2,13 g peroxidu.
Katalyzátor (roztok $FeSO_4$ o c = 0,5 mol/l) pak byl přidáván v různých molárních poměrech vůči peroxidu.
Po 24 hodinách byly vzorky zalkalizovány na pH > 9 a přefiltrovány. Tento postup měl odstranit případné zbytkové koncentrace H_2O_2 a vysrážet a oddělit železo.

Analýzy
Hodnota CHSK byla stanovena dichromanovou metodou ve zkumavkách podle normy ČSN ISO 15705 [9], při stanovení BSK_5 byla použita zřeďovací a očkovací metoda s přídavkem allylthiomočoviny podle normy ČSN EN 1899-1 [10].

Testované odpadní vody
Experimenty byly provedeny se dvěma typy reálných textilních vod, pocházejících ze dvou různých výrob technických textilií. V tabulce 1 jsou uvedeny průměrné hodnoty parametrů relevantních pro experimenty. Protože odebrané vzorky nebylo možné dokonale homogenizovat, projevilo se během testů určité kolísání ve složení. Proto je konkrétní složeni vzorku použitého pro experiment vždy uvedeno v příslušné tabulce.

Tabulka 1**:** Průměrné složení testovaných odpadních vod

Parametr	**Voda A**	**Voda B**
CHSK	1340	210
pH	10,0	7,0
BSK_5	160	55
BSK_5/CHSK	0,12	0,26

Výsledky
Ozonizace
V tabulkách 2 – 5 jsou shrnuty výsledky ozonizačních pokusů s oběma typy vod. Výsledky v obou případech jasně ukazují nízkou účinnost procesu.

V případě vody A ozonizace bez úpravy pH nepřekročila účinnost odstranění CHSK 23 %, a to až při použití extrémní dávky ozonu 9 g/l. Protože během experimentů nebyla prováděna bilance ozonu na vstupu a výstupu z kolony jde o celkovou dávku O_3 nikoliv skutečně spotřebovaný ozon. Nicméně i tak je ozonizace za daných podmínek prakticky nevyužitelná. Ani zvýšení poměru BSK_5/CHSK z 0,11 na 0,22 nelze považovat za úspěch.

Protože samotná voda A byla poměrně zásaditá (pH ≈ 10), byla pro alkalickou ozonizaci hodnota pH zvýšena až na 12. Ani tento krok nevedl k žádnému markantnímu zlepšení (viz tabulka 3). Účinnost odstranění CHSK sice byla zvýšena na 34 %, ale to s ohledem na vysokou dávku ozonu opět není uspokojivý výsledek.

Pokud jde o vodu B, vzhledem k podstatně nižší koncentraci organických látek bylo možné použít řádově nižší dávky ozonu. Samozřejmě stále dostatečně vysoké, aby proces nebyl limitován jeho nedostatkem. Obdobně při alkalické ozonizaci stačilo zvýšení hodnoty pH pouze na 11 k zajištění silně zásaditých podmínek (pH > 10) po celou dobu trvání experimentu. Účinnost odstranění CHSK byla ještě nižší než u vody A, i když i v případě vody B alkalizace vedla k mírnému zlepšení. Zvýšení poměru BSK_5/CHSK nebylo u vody B pozorováno.

Tabulka 2: Výsledky ozonizace vody A za původní hodnoty pH

Dávka O_3 [mg/l]	**CHSK [mg/l]**	**pH**	**BSK_5 [mg/l]**	**E CHSK [%]**	**BSK_5/CHSK**
0	1410	10,0	160	---	0,11
500	1330	9,7	---	6	---
1000	1330	9,2	---	6	---
1500	1300	8,6	---	8	---
2000	1250	7,8	---	11	---
2500	1190	7,4	---	16	---
3000	1190	7,3	210	16	0,18
6000	1110	7,0	240	20	0,22
9000	1070	6,9	240	23	0,22

Tabulka 3: Výsledky ozonizace vody A v silně alkalickém prostředí (pH 12)

Dávka O_3 [mg/l]	**CHSK [mg/l]**	**pH**	**BSK_5 [mg/l]**	**E CHSK [%]**	**BSK_5/CHSK**
0	1390	12,0	160	---	0,12
3000	1260	11,7	180	9	0,14
6000	1030	11,4	190	26	0,18
9000	920	10,8	180	34	0,20

Tabulka 4: Výsledky ozonizace vody B za původní hodnoty pH

Dávka O_3 [mg/l]	**CHSK [mg/l]**	**pH**	**BSK_5 [mg/l]**	**E CHSK [%]**	**BSK_5/CHSK**
0	210	7,2	58	---	0,28
300	200	7,2		5	---
600	190	7,2		10	---
900	190	7,2	51	10	0,27

Tabulka 5: Výsledky ozonizace vody B v silně alkalickém prostředí (pH 11)

Dávka O_3 [mg/l]	**CHSK [mg/l]**	**pH**	**BSK_5 [mg/l]**	**E CHSK [%]**	**BSK_5/CHSK**
0	220	11,0	58	---	0,26
300	240	10,8	---	0	---
600	230	10,6	---	0	---
900	180	10,3	47	18	0,26

Výsledky pokusů s Fentonovou reakcí jsou zaznamenány v tabulkách 6 a 7. U obou odpadních vod byla prokázána vysoká účinnost odstranění CHSK.

Pro vodu A bylo nejvyšší účinnosti 91 % dosaženo při dávce 5,1 g/l peroxidu vodíku a 420 mg/l Fe, což představuje cca dvojnásobnou dávku H_2O_2 oproti teorii a molární poměr Fe/ H_2O_2 = 1/20. Za těchto podmínek byl současně zjištěn i nejvyšší poměr BSK_5/CHSK = 0,53. Je třeba zdůraznit, že v případě Fentonovy reakce měl významný vliv i koagulační účinek použitého katalyzátoru. Při opakování pokusu pouze s přídavkem železa byla účinnost v parametru CHSK 62 %. Navýšení poměru BSK_5/CHSK bylo v tomto případě mírné z 0,16 na 0,22, což lze pravděpodobně přičíst odstranění části obtížně rozložitelných látek v koloidní formě.

U vody B účinnost v parametru CHSK překročila 90 % při dvou dávkách Fentonova činidla:

- 87 mg/l Fe a 260 mg/l H_2O_2 ,tj. cca 70 % teoretické dávky peroxidu a molární poměr Fe/ H_2O_2 = 1/5;
- 174 mg/l Fe a 510 mg/l H_2O_2 ,tj. cca 130 % teoretické dávky peroxidu a opět molární poměr Fe/ H_2O_2 = 1/5.

Už surová voda B vykazovala poměrně nízkou hodnotu CHSK, která byla při Fentonově reakci snížena až pod mez stanovitelnosti. To se týká i hodnot BSK_5, které byly nižší než 10 mg/l. Z tohoto důvodu nejsou hodnoty BSK_5 a poměr BSK_5/CHSK v tabulce 7 uvedeny.

I v případě vody B byl koagulační efekt samotného katalyzátoru nezanedbatelný. Dávka 87 mg/l Fe snížila CHSK o 68 %, dávka 174 mg/l o 61 %.

Tabulka 6**:** Účinek Fentonova činidla na vodu A

Dávka Fe [mg/l]	**Dávka H_2O_2 [mg/l]**	**CHSK [mg/l]**	**pH**	**BSK_5 [mg/l]**	**E CHSK [%]**	**BSK_5/CHSK**
0	0	1210	9,9	190	---	0,16
100	0	540	2,9	120	55	0,22
420	0	460	2,9	100	62	0,22
100	1300	280	2,7	67	77	0,24
210	2600	160	2,5	46	87	0,29
310	3800	180	2,4	75	85	0,42
420	5100	110	2,4	58	91	0,53
210	1300	210	2,7	63	83	0,30
210	5100	210	2,3	97	83	0,46

Tabulka 7: Účinek Fentonova činidla na vodu B

Dávka Fe [mg/l]	**Dávka H_2O_2 [mg/l]**	**CHSK [mg/l]**	**pH**	**E CHSK [%]**
0	0	180	6,9	---
87	0	57	2,9	68
174	0	70	2,9	61
87	130	20	2,6	89
87	260	< 20	2,6	> 90
87	510	37	2,6	79
174	130	62	2,6	66
174	260	50	2,5	72
174	510	< 20	2,5	> 90

Závěr

Byly provedeny testy oxidace dvou reálných textilních odpadních vod pomocí ozonu a Fentonova činidla.
Ozonizace vykázala minimální účinek na oba typy odpadní vody. Nejvyšší účinnosti odstranění CHSK (34 %) bylo dosaženo u vody A při ozonizaci v silně alkalickém prostředí (při počáteční hodnotě pH 12), nicméně použitá dávka 9 g/l ozonu zcela vylučuje praktickou aplikaci.
Ozonizace nedosáhla uspokojivých výsledků ani z hlediska zvýšení biologické čistitelnosti daných odpadních vod. U vody A došlo ke zvýšení poměru BSK_5/CHSK z 0,11 na 0,22, což je stále nedostatečná hodnota, navíc bylo opět nutné použít extrémně vysoké dávky ozonu. U vody B nebyl vliv ozonizace na poměr BSK_5/CHSK pozorován.
Vyšší míry odstranění CHSK dosáhla Fentonova reakce, pro obě vody se podařilo docílit účinnosti > 90 %. V případě vody A byl zaznamenán i významný nárůst poměru BSK_5/CHSK až na 0,53. U vody B byla za optimálních podmínek zbytková koncentrace organických látek celkově nízká (CHSK < 20 mg/l) a také parametr BSK_5 se pohyboval pod mezí stanovitelnosti 10 mg/l.
U Fentonovy reakce hrál významnou roli koagulační efekt samotného železnatého katalyzátoru.

Poděkování

Publikace vznikla v rámci řešení projektu FW01010142 Kombinace pokročilých oxidačních procesů (AOP) a membránové separace pro čištění průmyslových odpadních vod (POV).

Literatura

1. Bilińska L., Gmurek M., Stanisław Ledakowicz S.: Comparison between industrial and simulated textile wastewater treatment by AOPs – Biodegradability, toxicity and cost assessment. Chemical Engineering Journal, 306, 550 – 559 (2016).
2. Hutagalung S.S., Muchlis I., Khotimah K.: Textile wastewater treatment using advanced oxidation process (AOP). IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 722 (2020)
3. Parsons S.: Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, London, IWA Publishing (2004).
4. Rodrigues C.S.D., Madeira L.M., Boaventura R.A.R.: Synthetic textile dyeing wastewater treatment by integration of advanced oxidation and biological processes – Performance analysis with costs reduction. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2(2), 1027 - 1039 (2014).
5. Gottschalk, C. Ozonation of water and waste water: a practical guide to understanding ozone and its applications. 2nd completely rev. and updated ed., Weinheim, Wiley-VCH (2010).

6. Pitter, P. Hydrochemie. 5. aktualizované a doplněné vydání. Praha, Vysoká škola chemicko-technologická (2015).
7. Nawrocki J. A, Kasprzyk-Hordern B.: The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. Applied Catalysis B: Environmental, 99(1), 27-42 (2010).
8. Chamarro E., Marco A., Esplugas S.: Use of Fenton reagent to improve chemical biodegradability, Wat. Res., 35, 1047-1051 (2001).
9. ČSN ISO 15705 Jakost vod - Stanovení chemické spotřeby kyslíku (CHSKcr) - Metoda ve zkumavkách (2008).
10. ČSN EN 1899-1 Jakost vod – Stanovení biochemické spotřeby kyslíku po n dnech (BSKn) – Část 1: Zřeďovací a očkovací metody s přídavkem allylthiomočoviny (1999).

VYUŽITIE PRÍRODNÝCH ADSORBENTOV NA ODSTRAŇOVANIE ŤAŽKÝCH KOVOV Z VÔD

Anna Ďuricová, Kristína Čičmancová

Katedra environmentálneho inžinierstva, FEE TU vo Zvolene, T. G. Masaryka 24, 96053 Zvolen,

Úvod

Rieka Nitra patrí dlhodobo k najznečistenejším riekam Slovenska. Najviac k nemu dochádza na hornom toku a jej prítokoch. Znečistenie pochádza z veľkých priemyselných podnikov, z poľnohospodárstva a banskej činnosti. Nemalou mierou sa na znečistení podieľa aj verejná kanalizácia z miest i z obcí bez kanalizácie [1]. Voda v rieke a jej brehové sedimenty sú znečistené ťažkými kovmi, najmä Hg, Cd, Zn, ktoré aj po ukončení starých ortuťových technológií v jednom z podnikov, majú stále zvýšené hodnoty [2]. Sedimenty z dna rieky majú s najväčšou pravdepodobnosťou ďaleko vyššie hodnoty koncentrácií škodlivín, ktoré sa postupne uvoľňujú do vody [3]. Ich vyťaženie by bolo finančne i technicky veľmi náročné. Ak by sa aj vyťažili, potom je tu otázka, čo s nimi ďalej, ako tieto nebezpečné látky sanovať a imobilizovať.
Ľudia žijúci v okolí sú znepokojení znečistením rieky Nitry a spolu s aktivistami sa právom dožadujú nápravy a vyčistenia koryta rieky. Paradoxne v rieke žije veľké množstvo rýb, no kontaminácia vody zabraňuje rybolovu. Výsledky rozborov rýb poukazujú na vysoké hladiny najmä organických polutantov, benzénu, vinylchloridu a ďalších organohalogénových zlúčenín ale tiež ťažkých kovov [4].

Všeobecne je možné pre odstraňovanie kovov z vôd využiť: zrážanie, procesy iónovej výmeny, adsorpciu, elektrochemické procesy, membránovú filtráciu, biosorpciu a pod [5].
V súčasnosti je pre adsorpciu vyvíjaná celá rada moderných adsorpčných materiálov (uhlíkové molekulové sitá, uhlíkové tkaniny a iné), ich účinnosť je pomerne vysoká, ale nevýhodou je privysoká cena. Najviac testovanými sorbentami ťažkých kovov sú oxidy a oxid-hydroxidy železa, aktivovaná alumina, piesok obalený hydroxidom železa, aktívne uhlie s vrstvou TiO_2 alebo MnO_2 [6]. Využitie prírodných sorbentov (hnedé a čierne uhlie, humáty železa, lignit, rašelina, kôra, humínové kyseliny, riasy atď.) je výhodné kvôli ich nízkej cene, väčšinou však vykazujú nízku adsorpčnú kapacitu. Z tohto pohľadu sa javí ako perspektívne, najmä kvôli vyššej účinnosti, využitie syntetických aj prírodných zeolitov a bentonitov pre sorpciu ťažkých kovov [7].

Slovensko disponuje veľkým a zatiaľ nedoceneným bohatstvom prírodných sorbentov, bentonitového a zeolitového charakteru. Bentonity možno zaradiť medzi ílovité minerály s vrstevnatou štruktúrou, ktorých hlavnou zložkou je smektit – montmorillonit. Jeho vrstvy sú tvorené z dvoch sietí tetraédrov, prevažne SiO_4, medzi ktorými je jedna oktaédrická sieť $MO_4(OH)_2$, kde M môže byť Al(III), Fe (III), Mg(II), Fe(II). Základná príčina adsorpčného správania sa bentonitov je daná prítomnosťou záporného náboja na povrchu, ktorý vzniká čiastočnou substitúciou centrálnych atómov atómami v nižšom oxidačnom stupni v tetraedrickej (Al(III) za (Si)) aj oktaedrickej (Mg(II) za Al(III)) sieti. So záporným nábojom bezprostredne súvisí aj schopnosť prijímať a vymieňať v medzivrstvovom priestore vymeniteľné katióny, najčastejšie Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+} a K^{+}, ktoré sú rôzne hydratované podľa teploty a relatívnej vlhkosti prostredia [8].

Bentonitové ložiská na Slovensku vznikli v neogénnych komplexoch Východoslovenskej panvy a stredoslovenských neovulkanitov. Ložiská na Slovensku sú produktmi rozkladu najčastejšie ryolitových a andezitových vulkanoklastík vo vodnom prostredí. Na strednom a východnom Slovensku sa nachádza niekoľko významných ložísk bentonitov, napr. Stará Kremnička – Jelšový potok, Bartošova Lehôtka, Očová, Lieskovec, Lutila, Hliník nad Hronom, Kopernica a na východnom Slovensku napr. ložiská Kuzmice, Lastovce a pod.

Zeolity tvoria veľkú skupinu hydratovaných silikátov. Kryštálová štruktúra zeolitov je tvorená tetraédrami SiO_4 a AlO_4, v ktorých jeden centrálny atóm Al alebo Si obkolesujú, z vrcholov tetraédra, štyri atómy kyslíka. Všetky tetraédre AlO_4 a SiO_4 sa delia so svojím susedným tetraédrom o jeden atóm kyslíka, čím vytvárajú dokonalú trojrozmernú sieťovú štruktúru [9]. V štruktúre sa nevyskytujú vzájomné spojenia dvoch AlO_4 tetraédrov. Vstupné otvory zeolitov môžu mať kruhový alebo eliptický tvar a tvorí ich prstenec atómov kyslíka, obsahujúci 8 až 12 a v niektorých prípadoch až 18 atómov. Ich efektívny priemer je 0,3 nm až 1,2 nm. Dutiny tvoria asi 50% objemu

zeolitu. Môžu mať jednotný priemer alebo sa v štruktúre nachádza niekoľko rôznych typov kanálov. Tieto môžu, ale aj nemusia, byť navzájom poprepájané [10]. Negatívny náboj zeolitovej kostry je charakterizovaný nahradením katiónu Al^{3+} za Si^{4+} a rozdiel je vykompenzovaný dosadením slabo viazaného kovového katiónu z vnútorného priestoru kostry, s nábojom +1 alebo +2, spolu s molekulou vody.
Tetraédre zeolitovej štruktúry nemajú vo svojich dutinách presne zadefinované usporiadanie výmenných katiónov. Každý zeolit má rozličné úrovne dislokácie hliníka a kremíka v celkovom usporiadaní tetraédrickej štruktúry. Špecifická symetria odráža stopy charakteru geologického prostredia v čase tvorby zeolitu, čo vždy ovplyvní jeho celkové vlastnosti.

Metodika

Charakteristika vybranej lokality

Nitra je slovenská rieka prameniaca na juhovýchodných svahoch Lúčanskej Malej Fatry pod vrchom Reváň. Je ľavostraný prítok Váhu, kam sa vlieva pri obci Komoča. Jej dĺžka bola pôvodne 342 km, v r. 1950 sa skrátila na 170 km a to vybudovaním preložky do Váhu. Prekonáva výškový rozdiel 691 m, jej povodie je 4501 km^2.
Miesto odberov bolo vybrané podľa predpokladaného zdroja znečistenia. Zemianske Kostoľany sa nachádzajú na ľavom brehu toku Nitra, približne 5 km južne od mesta Nováky. Cez obec pretekajú dva potoky, Lazný potok z vrchu Vtáčnik a druhý potok z Lelovskej doliny. Oba potoky ústia do rieky Nitra. Hodnotené vzorky vody sa odoberali z troch odberných miest, dve miesta v rámci toku rieky Nitra a jeden odber na prítoku Lazný Potok.
1. odberové miesto: Lazný potok, miesto – Zemianske Kostoľany, rk 129,8; GPS 48°40'59.18" N; 18°31'4.91" E.
2. odberové miesto: rieka Nitra, miesto – Nováky, rk 131,2; GPS 48°41'49.70" N; 18°31'16.94" E.
3. odberové miesto: rieka Nitra, miesto – Dolné Lelovce, rk 131,8; 48°41'34.87 N; 18°31'13.97" E.
Vzorky boli odoberané podľa normy STN EN ISO 5667-3.

Obr.1. Mapa odberových miest

Charakteristika použitých sorbentov

Na experiment boli použité zeolitové produkty z firmy ZeoCem, a.s. Bystré. Firma poskytla 4 typy zeolitov s rôznou zrnitosťou, vlhkosťou a zložením. Zeolit A – Zeo Aqua 1-2,5 mm, zeolit B – ZeoWater 0,5-1 mm, Zeolit C – ZeoCem Eco Micro 200 a zeolit D – ZeoCem Eco Micro 20 Extra Dry.
Použité bentonity z lomu Kopernica neboli upravované, odberané priamo z ťažby.

Odbery a priebeh experimentu

Odbery vzoriek na analýzy prebiehali v troch časových intervaloch (august 2019, september 2019, máj 2020) vždy z tých istých lokalít. Predúprava vzoriek vody pre následné stanovenie kovov sa vykonala podľa normy STN EN ISO 5667 (2005). Vzorky sa konzervovali prídavkom koncentrovanej kyseliny dusičnej na hodnotu pH < 2, skladovali pri teplote 5° C a analyzovali do 1 mesiaca.

Na experimenty sa použili v prvom prípade rôzne hmotnosti bentonitu, v druhom prípade 4 typy zeolitov s hmotnosťou 1 g a v treťom prípade len jeden typ zeolitu určený z predchádzajúcich experimentov ako najvhodnejší v rôznych hmotnostiach. Vzorky vôd boli vždy pridávané v rovnakom množstve – 100 ml.

Adsorpcia prebiehala v uzavretých nádobách počas dvojhodinového trepania na horizontálnej vibračnej trepačke. Vzorky sa následne centrifugovali 20 min pri otáčkach 5000 min^{-1}, prefiltrovali na filtroch MN 1640m a boli analyzované.

Stanovenie Hg a) metódou AAS na absorpčnom spektrometri AMA – 254
b) technikou studených pár CV AAS.
Stanovenie ostatných kovov – ICP MS.
Stanovenie všeobecných ukazovateľov kvality povrchovej vody – pH, vodivosť, $N\text{-}NH_4$, $N\text{-}NO_2$, $N\text{-}NO_3$, Cl^- a SO_4^{2-} - podľa platných noriem STN [11].

Výsledky a diskusia

Vzorky povrchových vôd z troch odberných miest boli v prvom experimente sledované z pohľadu prítomnosti najzávažnejšieho toxického a podozrivého ťažkého kovu – ortuti. V pôvodných vzorkách boli namerané veľmi vysoké hodnoty (Tab.1) vzhľadom na limitnú koncentráciu pre povrchové vody, ktorá je 0,05 µg/l [12]. Účinnosť adsorpcie na bentonit sa ukázala veľmi slušná, pohybovala sa v rozmedzí od 75 do 96 %. Najvhodnejšie množstvo pridávaného bentonitu vyplývajúce z experimentov je 1,5 g/100 ml vzorky.

Tab. 1. Priemerná koncentrácia ortuti v pôvodných vzorkách a po sorpcii

	Množstvo bentonitu			
Natívna vzorka	-	1 g	1,5 g	2 g
	c (µg/l)			
1	0,527 ± 0,012	0,130 ± 0,027	0,038 ± 0,005	0,044 ± 0,001
2	1,069 ± 0,035	0,102 ± 0,002	0,063 ± 0,002	0,058 ± 0,003
3	0,931 ± 0,061	0,030 ± 0,008	0,027 ± 0,002	0,030 ± 0,002

Stanovenie základných charakteristík kvality povrchovej vody (Tab.2) poukázalo podobne ako pri stanovení Hg na značné prekročenie limitných hodnôt v odberoch tohto obdobia, hlavne vo vzorke č.2. Všetky dusíkové parametre mali vysoké hodnoty, najhoršiu hodnotu sme zaznamenali pri dusičnanovom dusíku, ale aj CHSK vo vzorkách z rieky Nitra bola veľmi nadlimitná .

Tab. 2. Analýza vzoriek v auguste 2019

Natívna vzorka	**pH**	**vodivosť (mS/m)**	**NH_4^+ (mg/l)**	**NO_2^- (mg/l)**	**NO_3^- (mg/l)**	**Cl^- (mg/l)**	**SO_4^{2-} (mg/l)**	**CHSK (mg/l)**
1	7,66	69,09	0,93	0,058	6,26	3,59	46,82	28,50
2	7,11	200,8	2,12	0,085	65,19	457,75	98,37	63,32
3	7,74	16,13	0,75	0,082	8,34	117,43	71,2	112,84
Norma	6-8,5	110	1	0,02	5	200	250	35

V opakovaných odberoch ďalších mesiacov sa hodnoty hlavne v dusíkových parametroch znížili, avšak vzorka č.2 vykazovala naďalej značne zvýšené hodnoty, čo potvrdzuje nadpriemerné znečistenie rieky Nitry. Organické znečistenie sa vo vzorke 3 ešte zvýšilo.

Tab. 3. Analýza vzoriek v júni 2020

Natívna vzorka	**pH**	**vodivosť (mS/m)**	**NH_4^+ (mg/l)**	**NO_2^- (mg/l)**	**NO_3^- (mg/l)**	**Cl^- (mg/l)**	**SO_4^{2-} (mg/l)**	**CHSK (mg/l)**
1	7,39	29,55	0,12	0,003	4,62	3,47	4,12	0
2	7,72	111,17	0,63	0,1	8,1	176,25	55,36	41,22
3	7,22	53,92	0,88	0,4	4,16	69,92	37,86	132,82
Norma	6-8,5	110	1	0,02	5	200	250	35

Táto prvá etapa signalizovala pozornosť na ďalšie merania v tých istých odberových miestach.
V druhej etape bola sledovaná ortuť v sorpčných experimentoch na zeolitoch. Výsledky (Tab.4) poukazujú na nižšiu adsorpčnú schopnosť ortuti oproti bentonitom. Cieľom experimentu bolo určenie najvhodnejšieho typu zeolitu.

Tab. 4. Priemerná koncentrácia ortuti v pôvodných vzorkách a po sorpcii na zeolitoch

	Typ použitého sorbenta				
Natívna vzorka	-	A	B	C	D
	c (µg/l)				
1	0,632 ± 0,024	0,600 ± 0,023	0,787 ± 0,065	0,274 ± 0,021	0,462 ± 0,041
2	0,971 ± 0,010	0,852 ± 0,042	0,523 ± 0,062	0,268 ± 0,002	0,318 ± 0,022
3	0,440 ± 0,015	0,310 ± 0,028	0,462 ± 0,082	0,410 ± 0,042	0,496 ± 0,028

Sorpčné správanie sa zeolitov bolo podstatne rozdielne od bentonitov. Pokiaľ bentonity boli ochotné takmer úplne sorbovať prítomnú Hg, zeolity boli voči ortuti málo účinné.

V poslednej etape experimentov sme zamerali pozornosť aj ďalšie ťažké kovy a sorpciu sme prevádzali na zeolite C, ktorý v predchádzajúcom experimente vykázal najvhodnejšiu účinnosť voči Hg. Analýzy prebehli na citlivom prístroji metódou ICP MS po predchádzajúcej filtrácii vzoriek. Ortuť bola meraná technikou studených pár.

Tab. 5. Namerané hodnoty koncentrácií ťažkých kovov v pôvodných vzorkách a po sorpcii zeolitom C

Natívna vzorka	Cr [µg/l]	Mn [µg/l]	Fe [µg/l]	Ni [µg/l]	Cu [µg/l]	Zn [µg/l]	As [µg/l]	Cd [µg/l]	Pb [µg/l]	Sb [µg/l]	Hg [µg/l]
1	0,21	39	187	0,13	1,60	6	1,6	0,022	0,66	0,21	<0,05
2	0,25	77	185	0,56	1,52	15	5,4	0,016	0,36	0,24	0,46
3	0,11	77	144	0,46	0,99	8	5,8	0,004	0,20	0,24	0,09
1/0,1g	0,12	47	247	0,28	1,30	11	1,5	0,017	1,57	0,07	<0,05
2/0,1g	0,18	85	244	0,62	1,42	13	5,3	0,010	1,23	0,17	0,36
3/0,1g	0,09	82	208	0,54	0,30	6	5,7	0,010	1,23	0,16	0,06
2/0,5g	0,20	121	534	0,81	2,26	19	5,0	0,020	1,78	0,12	0,30
1/1g	0,27	219	1202	1,06	3,05	29	1,7	0,054	3,34	0,06	<0,05
2/1g	0,34	222	1042	1,30	2,88	26	5,3	0,043	3,45	0,12	0,31
3/1g	0,23	207	959	1,24	2,39	19	5,5	0,037	2,89	0,11	0,06
Prípustná hodnota	9	300	2000	20	1,1	7,8	7,5	0,08	7,2	25	0,05

Z nameraných hodnôt vyplynuli zaujímavé závery. V pôvodných vzorkách boli zistené nadlimitné koncentrácie pre Cu (vzorka 1 a 2), Zn (vzorka 2 a 3) a Hg (vzorka 2 a 3), Hodnota koncentrácie Hg bola porovnateľná s koncentráciou v druhej etape merania. Po sorpciách na zeolit ostali zvýšené hodnoty len pri Hg a Cu.

Analyzované ťažké kovy môžeme rozdeliť do štyroch skupín:
Prvá skupina – zeolit C adsorboval kovy pri vyššom pomere hmotnosti adsorbenta a objeme vzorky – 1 : 1000 (0,1 g adsorbent + 100 ml vzorka) pozitívne pri kovoch Cr, Cu a čiastočne aj pri Zn a Cd. Vyššie hmotnosti adsorbenta pôsobili na tieto kovy negatívne, v adsorbátoch sme namerali naopak, ich zvýšenú koncentráciu. Adsorpcia chrómu prebehla na 18 – 43 %, podobne sa správala aj meď – účinnosť adsorpcie 8 – 70 % a zinok pri 1. vzorke na adsorpciu reagoval negatívne, no vzorkách 2 a 3 jeho koncentrácia poklesla: vzorka 2 – o 13 % a vzorka 3 – o 25 %.
Druhá skupina – zeolit C adsorbuje kovy so zvyšujúcou tendenciou aj pri zvýšenom množstve adsorbenta (znížený pomer hmotnosti adsorbenta a objemu vzorky – 1 : 100, resp. pri vzorke 2 – 1 : 200). Ide hlavne o najviac pozorovaný ťažký kov – Hg a pridal sa k nemu aj Sb. Účinnosť adsorpcie je na úrovni cca 34 % pri Hg a 60 % pri Sb.
Tretia skupina – kovy, ktorých koncentrácia po adsorpcii stúpla – Mn, Fe, Ni, Pb, predpokladáme, že dôvodom sú vysoké hodnoty týchto kovov v pôvodnom zeolite, ktoré sa adsorpciou vyplavili do zriedenejšieho roztoku. Ani jeden z kovov však v pôvodných vzorkách nevykazoval nadlimitné hodnoty.
Štvrtá skupina – As bol voči adsorpcii na zeolit C úplne indiferentný, jeho koncentrácie, podlimitné v celom rozsahu merania, sa účinkom adsorpcie signifikantne nemenili.

Rôzne namerané hodnoty v troch, časovo vzdialených intervaloch, potvrdzujú rôzne antropogénne znečistenie pochádzajúce z blízkeho priemyselného zdroja. Zníženie koncentrácií Hg, ktorá bola meraná vo všetkých odberoch poslednej etapy, možno pripísať aj zníženiu priemyselnej činnosti v období marec – apríl 2020 (karanténa Covid-19).

Záver

Nerastné bohatstvo Slovenska má veľký, zatiaľ nie celkom využitý potenciál, v tzv. environmentálnych surovinách. Patria k nim ložiská bentonitov a zeolitov, ktoré sa nachádzajú na Slovensku vo veľkom množstve aj kvalite a životné prostredie nedevastujú, ale naopak chránia všetky základné zložky prírodného prostredia.
Cieľom práce bolo analyzovať možnosť využitia prírodného bentonitu z ložiska v Kopernici neďaleko Kremnických Baní a produkty firmy ZeoCem, a.s. - Bystré, neďaleko Hanušoviec nad Topľou, zeolity rôznej kvality. Na sorpciu boli použité konkrétne vody z povrchového toku rieky Nitra, znečistené ťažkými kovmi.
Výsledky práce poukazujú na vysokú adsorpčnú schopnosť bentonitov pre Hg, zeolity vykazovali túto schopnosť menej a boli vhodné len pre niektoré sledované ťažké kovy.

Pozitívne adsorbované kovy:
Sb – vynikajúca adsorpcia zeolitom typu C (60 %),
Hg – zvýšená nadlimitná hodnota v toku, určite vplyvom priemyselnej produkcia, vo vzorkách z rieky Nitra, bola zistená veľmi dobrá účinnosť adsorpcie bentonitom (90 %) a pomerne dobrá aj zeolitom (33 %),
Cr, Cd – nemali nadlimitné zvýšené hodnoty v toku, napriek tomu sa dobre adsorbovali na zeolit C, účinnosť adsorpcie pre Cr a Cd (30 % a 23-37 %), obidva v pomere adsorbenta k objemu vzorky 1 : 1000,
Cu, Zn – zvýšené hodnoty v toku, Cu sa adsorbuje podobne ako Cr (30 %) a Zn o niečo nižšie (20 %).
Adsorpcia zeolitom typu ZeoCem Eco Micro 200 (typ C) je vhodná pre kovy v smere od najviac sorbovaného: Sb > Hg > Cr > Cd > Cu > Zn. Nevhodné sorpcie boli preukázané pre: Pb, Ni, Mn, Fe. Bol pozorovaný opačný proces, dôvodom je zabudovanie kovov v štruktúre zeolitu. Arzén bol v procese adsorpcie indiferentný.
Povrchové toky na Slovensku, konkrétne aj rieka Nitra, sú značne znečistené a nedosahujú potrebnú kvalitu vôd. Jedna z možností ich ochrany je vo využívaní dostupných a bohatých zdrojov prírodných sorbentov.

Poďakovanie
Táto práca bola podporená agentúrou KEGA v rámci projektu č. 008TU Z-4/2019 Zabezpečenie nového študijného programu Forenzná a kriminalistická environmentalistika.

Literatúra

1. Informácia o stave monitorovania geologických faktorov životného prostredia s poukázaním na hroziace havárie a možnosti predchádzania týmto haváriám (2018). https://rokovania.gov.sk/RVL/Material/23760/1
2. Stanovič R., Kujovský M, Vollmanová A. a kol.: Medziročné porovnanie obsahu ťažkých kovov v sedimentoch rieky Nitra (vedecká monografia). Slovenská poľnohospodárska univerzita, Nitra. ISBN 978-80-552-1690-4 (2017).
3. Andreji J.: Správa o vedecko-výskumnej činnosti realizovanej na rieke Nitra (revír č. 2 -1440-1-1 Nitra č. 5). Slovenská poľnohospodárska univerzita, Nitra. (dostupné na internete) [cit.2020-09-20] (2018).
4. Andreji J., Stránai I., Massányi P., Valent M.: Akumulácia niektorých kovov vo svaloch piatich druhov rýb z dolnej Nitry, Journal of Environmental Science and Health, Part A, 41:11, 2607-2622, DOI: 10.1080 / 10934520600928003 (2006).
5. Melichová Z. a kol.: Hodnotenie rizík vybraných kovových prvkov vo vodách. Banská Bystrica: Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela v Banskej Bystrici, 2017. 234 s. ISBN 978-80-557-1372-4 (2017).
6. Strnadová N., Matějková D.: Odstraňování sloučenin mědi a zinku z vod adsorpcí na hydroxidu hořečnatém. In: Chemické listy. 2006, roč. 100, č. 9, s. 803-808 (2006).
7. Pehlivan E., Arslan G.: Removal of metal ions using lignite in aqueous solution – Low cost biosorbents. In: Fuel processing technology. vol. 88, 2007, no. 1, pp. 99-106 (2007).
8. Šucha, V.: Íly v geologických procesoch. Bratislava : Acta Geologica, Universitas Comenianae: Monografická séria, 2001. 159 s. ISBN 80-223-1547-8 (2001).
9. Reháková M. et al.: Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type. In: Current Opinion in Solid State and Materials Science, vol. 8, 2004, pp. 397-404 (2004).
10. Jesenák K.: Environmentálna anorganická chémia. Bratislava : Univerzita Komenského, 2005. ISBN 80-223-2072-2 (2005).
11. HORÁKOVÁ, M. et al.: Analytika vody. Praha: VŠCHT, 2. vyd. 2007, 335 s. ISBN 978-80-7080-520-6 (2007).
12. 269/2010 Z.z. Nariadenie vlády Slovenskej republiky, ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd.

VERMIKOMPOSTOVÁNÍ JAKO ZPŮSOB NAKLÁDÁNÍ SE SEPTIKOVÝMI KALY V RÁMCI PROVOZU KOŘENOVÝCH ČOV

Petra Innemanová[1], Jana Esterlová[2], Alena Grasserová[2], Tomáš Cajthaml[2]

[1]DEKONTA, a.s., Dřetovice 109, 273 42 Stehelčeves, ČR
[2]Ústav pro životní prostředí PřF UK, Benátská 2, 128 01 Praha 2, ČR

Úvod

Součástí systému čištění komunálních odpadních vod v kořenových čistírnách je komorový septik, který chrání kořenové lože před zanášením a následným ucpáním. V septicích dochází k hromadění tzv. septikového kalu, který je nutné pravidelně odstraňovat. Stejně jako čistírenský kal může i septikový kal obsahovat jak anorganické, tak organické polutanty včetně mikrobiálního znečištění.

Stále více diskutovanou skupinu však představují organické mikropolutanty, mezi něž se nejčastěji řadí látky ze skupiny tzv. farmak a produktů osobní péče. Tyto mikropolutanty způsobují difuzní znečištění a jejich používání není obvykle nijak limitováno. Na rozdíl od klasických persistentních organických polutantů jsou mnohonásobně více rozpustné ve vodě, a proto se šíří napříč prostředím a vyskytují se spíše v nízkých koncentracích. Obecně nebezpečnost těchto látek spočívá v tom, že jsou používány ve velkém množství a řada z nich není dostatečně odbourávána čistírnami odpadních vod. Jedním z důvodů jsou jejich chemické vlastnosti vyplývající ze struktury molekul (Cajthaml a kol., 2009), ale také i právě fakt, že se vyskytují v nízkých koncentracích (pod tzv. koncentračním prahem) a nejsou bakteriemi snadno využitelné. Proto je pravděpodobnějším mechanismem rozkladu spíše kometabolismus (Alexander, 1999; Cajthaml, 2015).

Skupina mikropolutantů se neustále rozšiřuje o další sloučeniny, kdy bohužel i u velmi běžných farmak se ukazuje, že patří do skupiny tzv. endokrinních disruptorů. Endokrinní disruptory (nebo též hormonálně aktivní látky) jsou cizorodé látky, které v tělech organismů vystupují a chovají se jako hormony tělu vlastní (Sifakis, 2017).

Podobně jako čistírenský kal je možné septikový kal po předchozím vysušení spalovat nebo po úpravě např. kompostováním aplikovat na zemědělskou půdu. Jednou z účinných a zároveň levných cest eliminace mikropolutantů, která je šetrná k životnímu prostředí, může být vermikompostování (kompostování s využitím žížal). Vermikompostování je považováno za nejpokročilejší metodu kompostování. Jedná se o biooxidační a stabilizační proces přeměny organických materiálů, který na rozdíl od klasického kompostování využívá interakce mezi intenzivní činností žížal a mikroorganismů a nezahrnuje termofilní fázi rozkladu. Překopávání, fragmentaci a aeraci zabezpečují z větší míry žížaly, díky čemuž je možno vermikompostování zařadit mezi nízkonákladové systémy zpracování odpadů.

Cíle a metodika pokusu

Cílem laboratorního experimentu bylo otestovat hygienizační potenciál vermikompostovacího procesu na septikovém kalu odebraném v rámci údržby obecní kořenové čistírny odpadních vod (dále jen kČOV) o velikosti 300 ekvivalentních obyvatel (dále jen EO) ve Středočeském kraji. Dále byl monitorován obsah vybraných mikropolutantů ze skupiny endokrinních disruptorů (dále jen ED) v průběhu testu.

Popis experimentu

Testovaný kal byl odebrán ze septiku kČOV a do zahájení experimentu (do 1 týdne) uchován v chladničce. Ihned po odběru kalu byly vstupní vzorky vždy ve 3 paralelách odeslány na vstupní analýzy sledovaných parametrů. Jako inokulum (směs vermikompostu a žížal) posloužil dlouhodobě provozovaný laboratorní vermikompostér s násadou žížal kalifornského hybridu *Eisenia andrei* a definovaným režimem krmení směsí lyofilizované zeleniny a koňského hnoje. U všech použitých materiálů byl stanoven obsah sušiny a objemové hmotnosti pro výpočet teoretické hodnoty úbytku sledovaných mikropolutantů po založení pokusu.

V perforovaných polyethylenových nádobkách (objem cca 150 ml) se šroubovacím uzávěrem byly testovány následující varianty:

- kal s přídavkem vermikompostu v objemovém poměru 1:2, celkem 50 g směsi v každé nádobce - 5 opakování – označení H (pro následné mikrobiologické analýzy)
- kal s přídavkem vermikompostu v objemovém poměru 1:2, celkem 50 g směsi v každé nádobce - 5 opakování - označení F (pro následné analýzy mikropolutantů)

- kal s přídavkem vermikompostu v objemovém poměru 1:2, celkem 50 g směsi v každé nádobce + 15 jedinců žížal (vždy 5 dospělců a 10 juvenilů) – 5 opakování - označení HŽ
- kal s přídavkem vermikompostu v objemovém poměru 1:2, celkem 50 g směsi v každé nádobce + 15 jedinců žížal (vždy 5 dospělců a 10 juvenilů) – 5 opakování – označení FŽ

Ve skleněných kádinkách o objemu 250 ml byla po dobu trvání pokusu ponechána varianta:
- septikový kal, 50 g, bez další manipulace – 3 opakování.

K zabránění možnému úniku žížal ven skrze otvory byly nádobky navíc obaleny polypropylenovou textilií a umístěny do plastového kontejneru s předem vysterilizovaným pískem (3h při 150°C), který byl po dobu trvání pokusu udržován vlhký pomocí rozprašovače. Víčka testovacích nádobek byla překryta hliníkovou fólií. Kontejner s nádobkami byl umístěn v temné místnosti s teplotou 20°C.

Po 30 dnech trvání pokusu byly nádobky vyjmuty a vzorky analyzovány. U variant osídlených žížalami byla hodnocena jejich přítomnost a výsledný počet jedinců.

Analytické metody

Pro stanovení mikrobiologických parametrů dle aktuální legislativy ČR byly použity následující metody: Salmonella sp. dle ČSN EN ISO 6579; E. coli, koliformní bakterie a termotolerantní koliformní bakterie dle modifikovaných norem ČSN 75 7837 a ČSN 75 7835.

Endokrinní disruptory 17 α–estradiol, 17 β–estradiol, , bisphenol A, bisphenol F, bisphenol S, daidzein, equilin (R,S)-equol, estriol, estron, 17 α–ethinylestradiol, genistein, 19-norethindron, D(-)-norgestrel a α-zearalenol byly stanoveny na kapalinovém chromatografu s hmotnostní detekcí (Agilent 6470 LC/TQ, kolona: Poroshell 120 EC-C18 2,7 µm, 3 mm x 100 mm, Agilent; mobilní fáze: 0,5mM fluorid amonný, 100% methanol – gradientová eluce) metodou standardního přídavku.

Výsledky

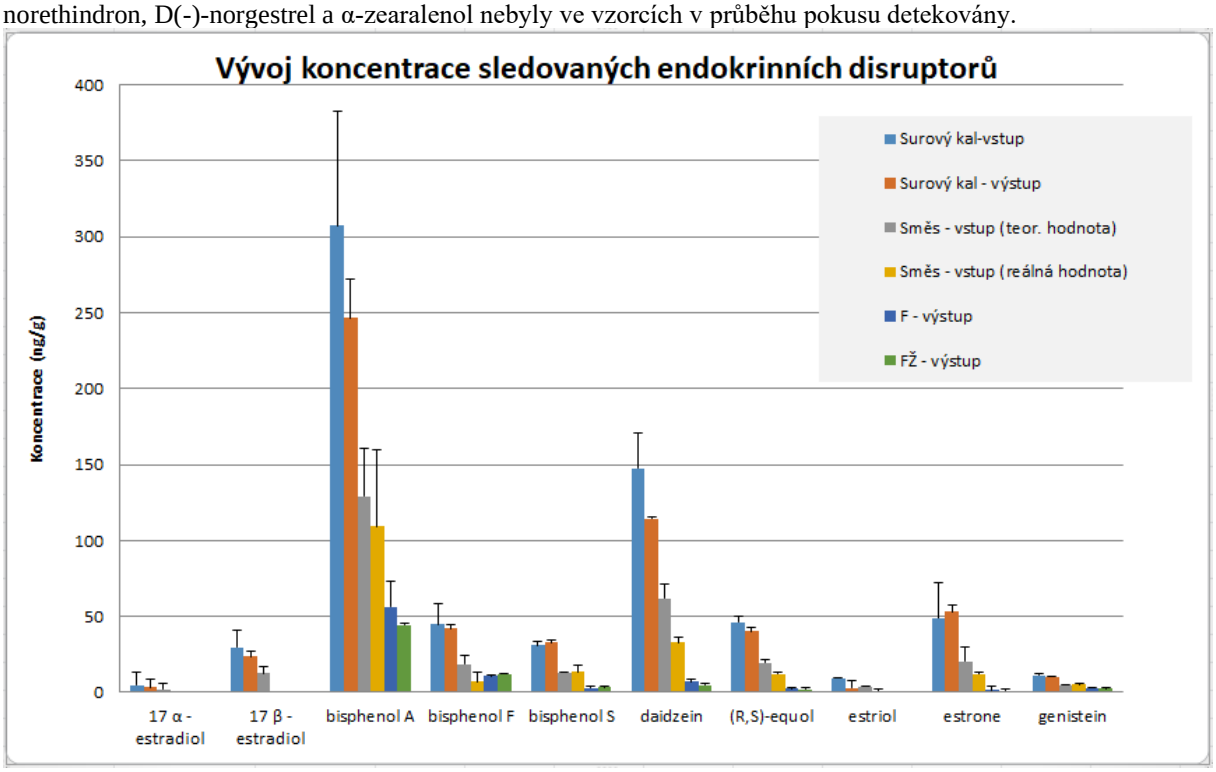
Po uplynutí 30 dnů a otevření experimentálních nádobek byly dobře viditelné změny ve vzhledu a organoleptických vlastnostech testovaného materiálu. Zejména ve variantách osídlených žížalami došlo ke kompletní přeměně přimíchaného kalu na vermikompost sypké, drobtovité struktury bez jakéhokoliv zápachu charakteristického pro septikové nebo čistírenské kaly. Zápach nebyl patrný ani u variant se samotným vermikompostem bez osídlení žížalami. Samotný septikový kal v kontrolních variantách měl naopak pastovitou strukturu, která by v případě provozního měřítka značně komplikovala manipulovatelnost s tímto materiálem. Charakteristický zápach septikového kalu byl po 1 měsíci trvání pokusu u této varianty stále patrný.

Vstupní analýzy septikového kalu a kontroly (septikový kal bez další manipulace) byly prováděny ve třech opakováních. U varianty FŽ došlo ve dvou z pěti paralel k úhynu žížal (pravděpodobně v důsledku nedostatečného zavlažování), průměrný počet živých jedinců byl 14, z toho průměrně 1 dospělec a 13 juvenilů. Ve dvou případech z pěti došlo u varianty F naopak k nežádoucímu výskytu žížal (ze vstupního materiálu se pravděpodobně nepodařilo spolehlivě odstranit všechny kokony žížal a došlo k jejich vylíhnutí). U varianty H došlo k nežádoucímu pomnožení žížal také ve dvou případech z pěti. Z tohoto důvodu byly pro následující analýzy a interpretaci výsledků použity vždy 3 opakování z uvedených variant. Výjimku tvořila varianta HŽ (průměrný počet živých jedinců 13,4, z toho 0,4 dospělců a 13 juvenilů), kde k celkovým úhynům nedošlo a bylo tedy možné hodnotit všech 5 založených paralel.

Z Obrázku 1 je patrné osídlení vzorků HŽ a FŽ žížalami po ukončení pokusu.

Obr. 1 Ukázka vzorku vermikompostu z varianty HŽ po ukončení pokusu

Na Obrázku 2 je graficky znázorněn vývoj koncentrací látek 17 α–estradiol, 17 β–estradiol, bisphenol A, bisphenol F, bisphenol S, daidzein, (R,S)-equol, estriol, estron a genistein, Látky equilin, 17 α–ethinylestradiol, 19-norethindron, D(-)-norgestrel a α-zearalenol nebyly ve vzorcích v průběhu pokusu detekovány.



Obr.2 Vývoj koncentrace sledovaných endokrinních disruptorů v průběhu pokusu. Jako „Směs-vstup“ je označen vzorek vzniklý smícháním surového kalu s vermikompostem, označení „F“ představuje směs surového kalu a vermikompostu po ukončení pokusu, „FŽ“ je označení varianty, kdy směs kalu a vermikompostu obsahovala žížal

V surovém septikovém kalu byla na počátku pokusu zastižena sumární koncentrace sledovaných ED 680,6 ng/gsušiny, přičemž nejvíce byl zastoupen bisfenol A s průměrnou koncentrací 370,1 ng/g.
Teoretická koncentrace sledovaných látek pro směs surového kalu a vermikompostu na začátku pokusu byla vypočítána na základě hmotnostního poměru, ve kterém byla vstupní směs namíchána. Reálná hodnota představuje údaj zjištěný pomocí použitých analytických metod. Vzorek byl před vlastní analýzou ponechán při laboratorní teplotě po dobu cca 4 hodin (zakládání pokusu) a poté vložen do mrazničky a následně lyofilizován. Lyofilizát byl před vlastní analýzou opět skladován v mrazničce. Přesto došlo k výraznému poklesu obsahu sledovaných látek ve směsi a tento pokles byl významně vyšší oproti teoretické hodnotě. Reálný průměrný úbytek sumy sledovaných ED byl 77,8% oproti teoretické hodnotě 48%. Tento jev lze pravděpodobně vysvětlit aktivitou enzymů přítomných v čerstvém vermikompostu a jejich vlivu na obsah sledovaných mikropolutantů již v prvních hodinách pokusu.
K dalšímu významnému poklesu sledovaných mikropolutantů došlo po uplynutí 30 dnů, a to jak u variant F, tj. bez přídavku žížal (v průměru 90,6%), tak u variant FŽ – s přídavkem žížal (91,6%). Obsah aktivních látek, včetně enzymů, v čerstvém vermikompostu je zřejmě dostatečný pro eliminaci většiny sledovaných látek během krátkodobého 30denního pokusu. Přítomnost živých jedinců žížal v pokusných nádobkách tak neměla výrazný vliv na další odstranění mikropolutantů.
Naopak u kontrolních variant bez přídavku vermikompostu (potažmo žížal) nebylo, až na výjimky, pozorováno účinné odstranění sledovaných ED. Za dobu trvání pokusu byl zaznamenán průměrný samovolný pokles sledovaných látek 17,6%. Nejvyšší úbytek (70,2%) byl pozorován u estriolu.
V Tabulce 1 jsou dále shrnuty hodnoty sledovaných hygienických ukazatelů v průběhu experimentu. Vstupní vzorek byl negativní na obsah Salmonella sp., proto nebyl tento parametr dále analyzován.

Tab.1 Obsah sledovaných skupin patogenů v průběhu pokusu. Jako „Směs-vstup“ je označen vzorek vzniklý smícháním surového kalu s vermikompostem, označení „H“ představuje směs surového kalu a vermikompostu po ukončení pokusu, „HŽ“ je označení varianty, kdy směs kalu a vermikompostu obsahovala žížaly

Označení vzorku	**Koliformní bakterie (KTJ/g*)**	**Termotolerantní koliformní bakterie (KTJ/g*)**	**Escherichia coli (KTJ/g*)**
Surový kal - vstup	$1{,}7 \times 10^4$	$6{,}6 \times 10^3$	$4{,}8 \times 10^3$
Směs kalu a vermikompostu - vstup	$4{,}8 \times 10^3 \pm 3{,}2 \times 10^3$	$3{,}2 \times 10^3 \pm 1{,}4 \times 10^3$	$2{,}3 \times 10^3 \pm 1{,}6 \times 10^3$
Surový kal - výstup	$2{,}5 \times 10^3 \pm 8{,}9 \times 10^2$	$1{,}7 \times 10^3 \pm 5{,}9 \times 10^2$	$2{,}3 \times 10^4 \pm 5{,}7 \times 10^3$
H – výstup	$1{,}1 \times 10^3 \pm 8{,}6 \times 10^2$	$3 \times 10^2 \pm 3 \times 10^2$	$1{,}2 \times 10^3 \pm 2{,}2 \times 10^2$
HŽ - výstup	$1{,}1 \times 10^3 \pm 1{,}9 \times 10^3$	$5{,}9 \times 10^2 \pm 1{,}2 \times 10^3$	$8{,}2 \times 10^2 \pm 3{,}1 \times 10^2$

* přepočteno na obsah sušiny

Nejvýraznější pokles byl pozorován u parametru koliformní bakterie, nicméně i u termotolerantních koliformních bakterií a *E.coli* byl zaznamenán podobný trend, tj. pokles koncentrace až o jeden řád u variant F a FŽ. Přítomnost živých jedinců žížal neměla, podobně jako u ED, významný vliv na hygienizaci kalu.

Shrnutí

Vermikompostování, jako pokročilá forma kompostovacího procesu, má evidentní potenciál odstraňovat nežádoucí mikropolutanty ze skupiny endokrinních disruptorů u zpracovávaného septikového kalu. Klíčovým faktorem u relativně krátkodobého experimentu (30 dní) je pravděpodobně přítomnost aktivních látek (enzymů) a nikoliv živých jedinců žížal. V budoucnu by bylo přínosné tento pokus zopakovat s variantou, která obsahuje směs septikového kalu a vermikompostu, jehož enzymatická aktivita byla předem potlačena (např. pasterizací). Vermikompostovací proces má také určitý hygienizační potenciál. Výsledný produkt splňoval požadavky Přílohy 4 Vyhlášky č. 437/2016 Sb.: Mikrobiologická kritéria pro upravený kal pro aplikaci na zemědělské půdě. Nicméně požadavkům vyhlášky vyhověly i vstupní vzorky kalu, proto je nutné ověřit tento postup umělým vnesením indikátorového mikroorganismu.
Z předběžných výsledků vyplývá, že vermikompostování může být potenciálně využíváno jako metoda přepracování septikových kalů přímo v areálu kořenové čistírny odpadních vod. Tento koncept je však nutné ověřit pomocí navazujících experimentů.

Poděkování
Projekt č. QK1910095 s názvem „Využití vermikompostování k eliminaci mikropolutantů za účelem bezpečné aplikace čistírenského kalu na zemědělskou půdu“ je finančně podpořen Ministerstvem zemědělství ČR v rámci Programu ZEMĚ.

Literatura

1. Alexander M., Biodegradation and Bioremediation, 2nd edition, Academic Press, 1999, ISBN: 9780080916378.
2. Cajthaml T., 2015. Biodegradation of endocrine-disrupting compounds by ligninolytic fungi: mechanisms involved in the degradation. Environmental Microbiology 17, 4822-4834.
3. Cajthaml T., Křesinová Z., Svobodová K., Sigler K., Řezanka T., 2009. Microbial transformation of synthetic estrogen 17 alpha-ethinylestradiol. Environmental Pollution 157, 3325-3335.
4. Sifakis S.A., 2017. Human exposure to endocrine disrupting chemicals: Effects on the male and female reproductive system. Environmental Toxicology and Pharmacology 51, 56-70.

SIIF - JEDNODUCHÁ A EFEKTÍVNA CESTA K INFORMÁCIÁM O ODPADOVÝCH VODÁCH

Martin Kohút

VÚVH, Nábr. arm.gen. L.Svobodu 5, 812 49 Bratislava

Abstrakt
Koncepcia Štruktúrovaného implementačného a informačného rámca (SIIF – Structured Implementation and Information Framework) predstavuje pre svojich užívateľov efektívny prístup k relevantným údajom o odvádzaní a čistení odpadových vôd. Prostredníctvom internetového portálu majú užívatelia k dispozícií prístup k informáciám, ktorých podklady dodávajú jednotlivé členské štáty EÚ každé dva roky, v zmysle ustanovení smernice Rady 91/271/EHS o čistení komunálnych odpadových vôd (smernica UWWTD). Národná platforma SIIF umožňuje nahliadnutie k údajom vo forme máp, zoznamov, grafov a štatistík o stave a nakladaní s komunálnymi odpadovými vodami a implementácii smernice na Slovensku.

Úvod
Každý členský štát Európskej únie je v zmysle článkov 15 a 17 smernice UWWTD povinný každé dva roky pripraviť a poskytnúť Európskej komisii (EK) súbory údajov o zbere a čistení odpadových vôd za príslušný referenčný rok. Oficiálne odreportované súbory predstavujú východiskové dáta, ktorých časť je sprístupnená a publikovaná na webovej stránke národnej platformy UWWTD-SIIF. Tá ponúka možnosti vyhľadávania a zobrazovania údajov o stave a nakladaní s komunálnymi odpadovými vodami v príslušnej krajine formou máp, grafov, zoznamov alebo štatistík.

V súčasnosti (september 2020) sú na stránke publikované údaje popisujúce situáciu ohľadom odvádzania a čistenia komunálnych odpadových vôd v EÚ a v jej 28 členských štátoch za roky 2012, 2014 a 2016, pričom údaje za rok 2018 poskytnuté v rámci jedenásteho reportovacieho cvičenia, by mali byť sprístupnené v dohľadnej dobe. Platforma UWWTD-SIIF získala medzinárodné ocenenie za implementáciu geopriestorovej politiky Geospatial World Award 2017 v kategórii „implementácia verejných politík založených na geografických informáciách“ udelenej združením Open Geospatial Consortium.

Ciele a význam UWWTD SIIF
Koncept UWWTD-SIIF bol po prvýkrát predstavený v roku 2012, keď EK poverila spoločnosť OIEau prípravou a následným aplikovaním pilotného projektu SIIF pre smernicu UWWTD v niektorých krajinách za účelom demonštrovať jeho uskutočniteľnosť a pridanú hodnotu. Cieľom bolo vytvorenie webovej stránky, ktorá by homogénnym spôsobom prezentovala situáciu v oblasti odvádzania a čistenia KOV, resp. úroveň dosiahnutia súladu so smernicou UWWTD v EÚ a na úrovni jednotlivých členských krajín. UWWTD-SIIF predstavuje platformu na prácu s overenými a reportovanými údajmi a zlepšenie prístupu verejnosti k informáciám. Je však potrebné zdôrazniť, že sa nejedná o nástroj, prostredníctvom ktorého by členské krajiny mali možnosť plniť svoje reportovacie povinnosti, aj keď aj táto možnosť bola v minulosti zvažovaná. V minulých rokoch bol SIIF predovšetkým používaný na posudzovanie zhody 28 členských štátov EÚ s ustanoveniami smernice UWWTD.

Medzi hlavné prínosy UWWTD-SIIF patrí poskytnutie širokého spektra relatívne aktuálnych údajov o odvádzaní a čistení komunálnych odpadových vôd a pomoc pri manažmente týchto dát. Taktiež prispieva ku zvýšeniu efektivity práce s údajmi pre všetkých potenciálnych užívateľov - zákonodarcov, zainteresované strany, odbornú a laickú verejnosť a pod. UWWTD-SIIF je možné využívať na rôzne účely, ako je vizualizácia zozbieraných údajov, identifikáciu možných chýb a nepresností v dátach, exportovanie údajov a podobne. Je navrhnutá tak, aby umožnila lepšiu implementáciu legislatívy v oblasti životného prostredia s využitím komplexnejších on-line informácií o spôsobe aplikovania zákonov v praxi.

UWWTD-SIIF možno charakterizovať ako nástroj poskytujúci údaje o odvádzaní a čistení odpadových vôd v konkrétnej krajine formou dátových súborov, máp, tabuliek, štatistík s ťažiskom na geopriestorové zobrazenie

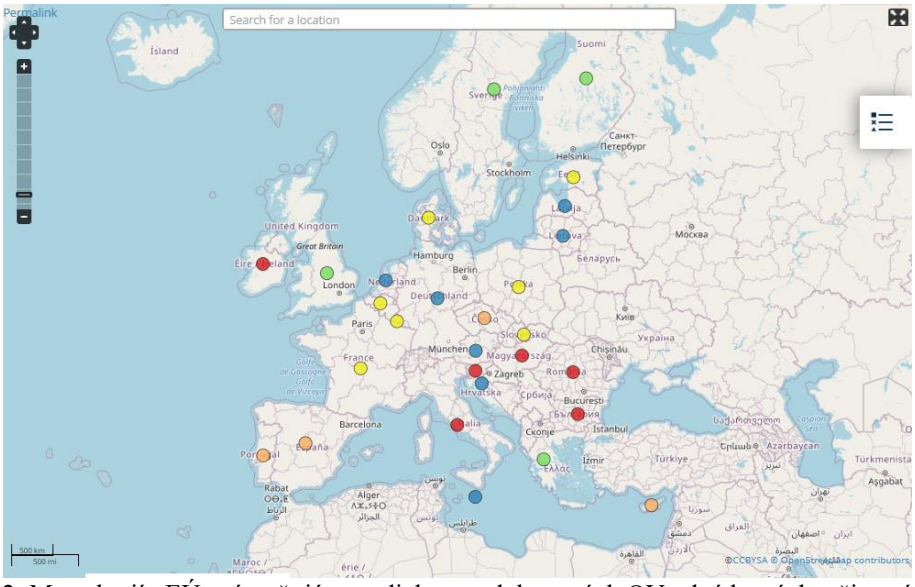
údajov. Integruje množstvo automatických výpočtov a funkcií filtrovania a triedenia dát s možnosťou ich exportu pre prípadné ďalšie spracovanie. Zároveň sa orientuje na potreby pre užívateľa v zmysle uľahčenia prístupu k informáciám a ich zdieľaniu. Poskytované služby totiž prispievajú k znižovaniu administratívnej záťaže a zjednodušujú prístup verejnosti k informáciám o životnom prostredí v súlade s napĺňaním cieľov smernice Inspire, ktorá predstavuje právny rámec pre vytvorenie a prevádzkovanie infraštruktúry priestorových informácií v Európe a poskytovania verejných informácií v oblasti priestorových dát a zároveň napĺňajú ciele smernice 2003/4/ES o prístupe verejnosti k informáciám o životnom prostredí.

Obr. 1: Úvodná stránka UWWTD-SIIF

Webová stránka UWWTD-SIIF
Webová stránka je dostupná na adrese https://uwwtd.eu. Z hľadiska jej štruktúry a zverejnených údajov možno rozlišovať EÚ platformu obsahujúcu súhrnné dáta za jednotlivé krajiny a národnú platformu.

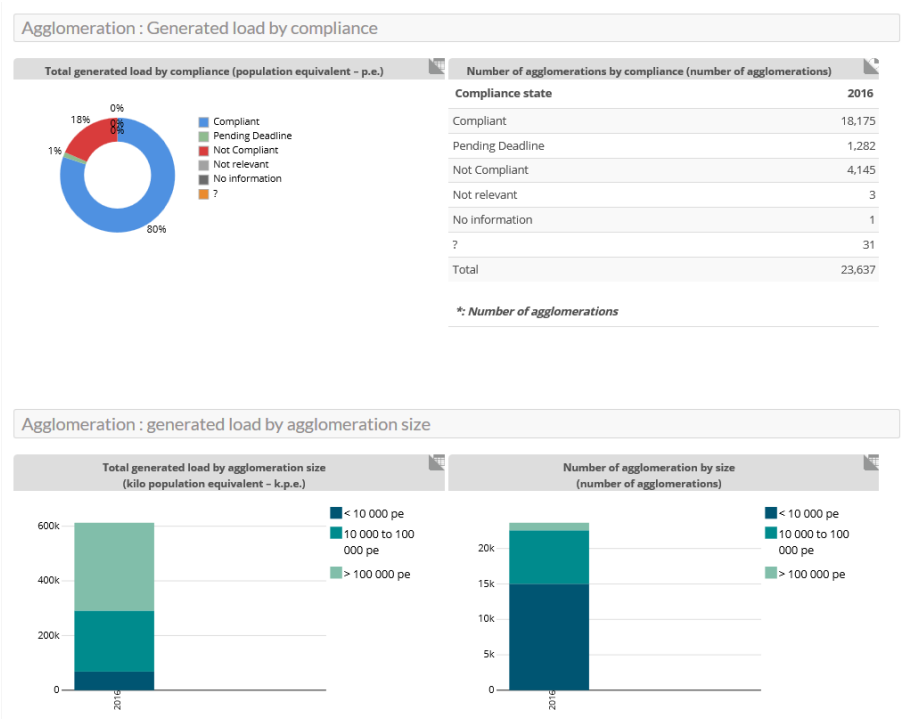
EÚ platforma UWWTD-SIIF podáva agregované informácie o implementácii smernice UWWTD na úrovni EÚ. Užívatelia môžu prostredníctvom mapového prehliadača zobraziť a porovnávať údaje na úrovni členských štátov a na regionálnej úrovni (NUTS 2). Podľa údajov za rok 2016, ktoré krajiny nahlásili v roku 2018 vyplýva, že zahŕňa viac ako 23 600 aglomerácií s veľkosťou nad 2 000 EO. Dynamické mapy umožňujú zobrazenie súhrnných informácií o:

- počte aglomerácií nad 2 000 EO podľa veľkostných kategórii aglomerácií;
- percentuálnom súlade z hľadiska celkového vyprodukovaného znečistenia v aglomeráciách nad 2 000 EO;
- produkcii a spôsobe nakladania s kalom.



Obr. 2: Mapa krajín EÚ znázorňujúca podiel vyprodukovaných OV odvádzaných a čistených v súlade so smernicou UWWTD

Na stránke sú k dispozícii aj mapové výstupy, štatistiky a grafy (obr. 3) reprezentujúce výsledky zákonného súladu, resp. vzdialenosti od dosiahnutia cieľa na rôznych úrovniach podľa príslušných článkov smernice, odkazy na súvisiacu legislatívu, ako aj prehľad vymedzených citlivých oblastí, súčasných a očakávaných investícií do budovania a obnovy infraštruktúry a pod. Vybrané údaje použité na platforme sú zároveň sprístupnené a užívatelia majú možnosť si ich stiahnuť v rôznych formátoch (xml, csv, shp a ďalšie).

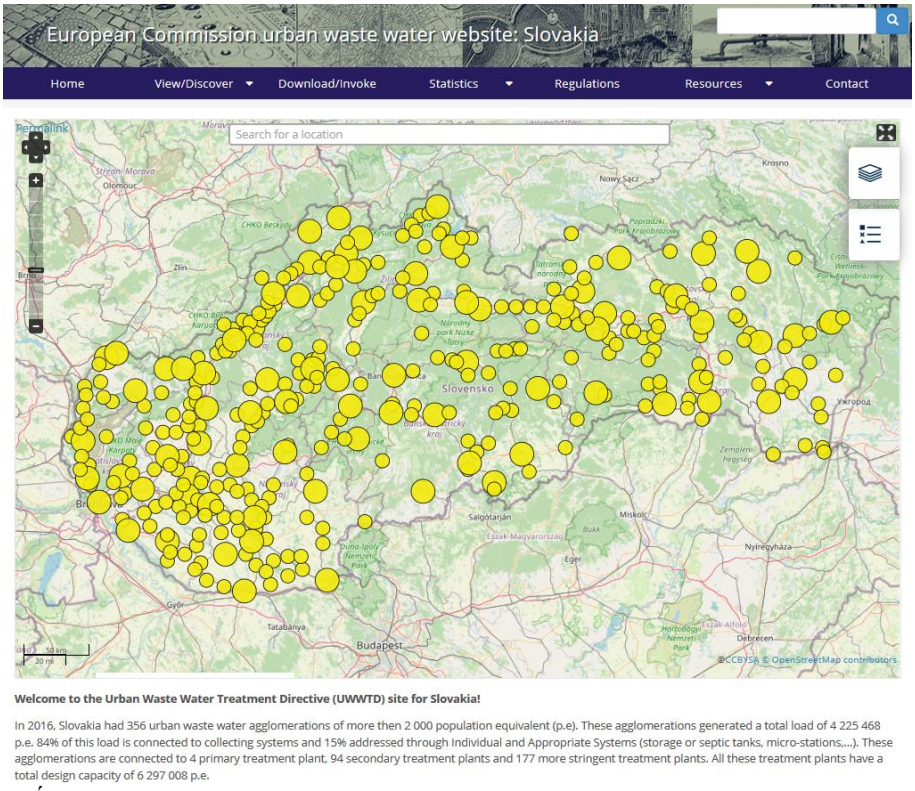


Obr. 3: Ukážka súhrnných štatistík a grafov za členské krajiny EÚ

V prípade potreby podrobnejších informácií je tu možnosť rýchleho prepojenia na národné platformy UWWTD-SIIF členských krajín, ktoré obsahujú detailnejšie údaje o konkrétnych aglomeráciách, čistiarňach odpadových vôd, výustoch, citlivých oblastiach a ďalšie relevantné informácie.

Národná platforma UWWTD-SIIF poskytuje komplexné informácie o implementácii smernice UWWTD v jednotlivých krajinách EÚ. Umožňuje zobraziť verejné informácie o komunálnych odpadových vodách v aglomeráciách nad 2 000 EO z národných dátových súborov a zároveň poskytuje obraz stavu odvádzania a čistenia OV na národnej úrovni. Užívateľ má možnosť využívať dynamické mapy s prístupom k viacerým druhom informácií v kombinácii s údajmi vo forme tabuliek a grafov. Dáta je možné filtrovať a triediť podľa zvolených kritérií. Na úrovni členského štátu sú poskytované najmä informácie o:

- stave súladu s požiadavkami smernice v odvádzaní a čistení odpadových vôd
- pripojenosti na zberné systémy a ČOV
- použitom stupni čistenia na ČOV
- vplyvoch na životné prostredie

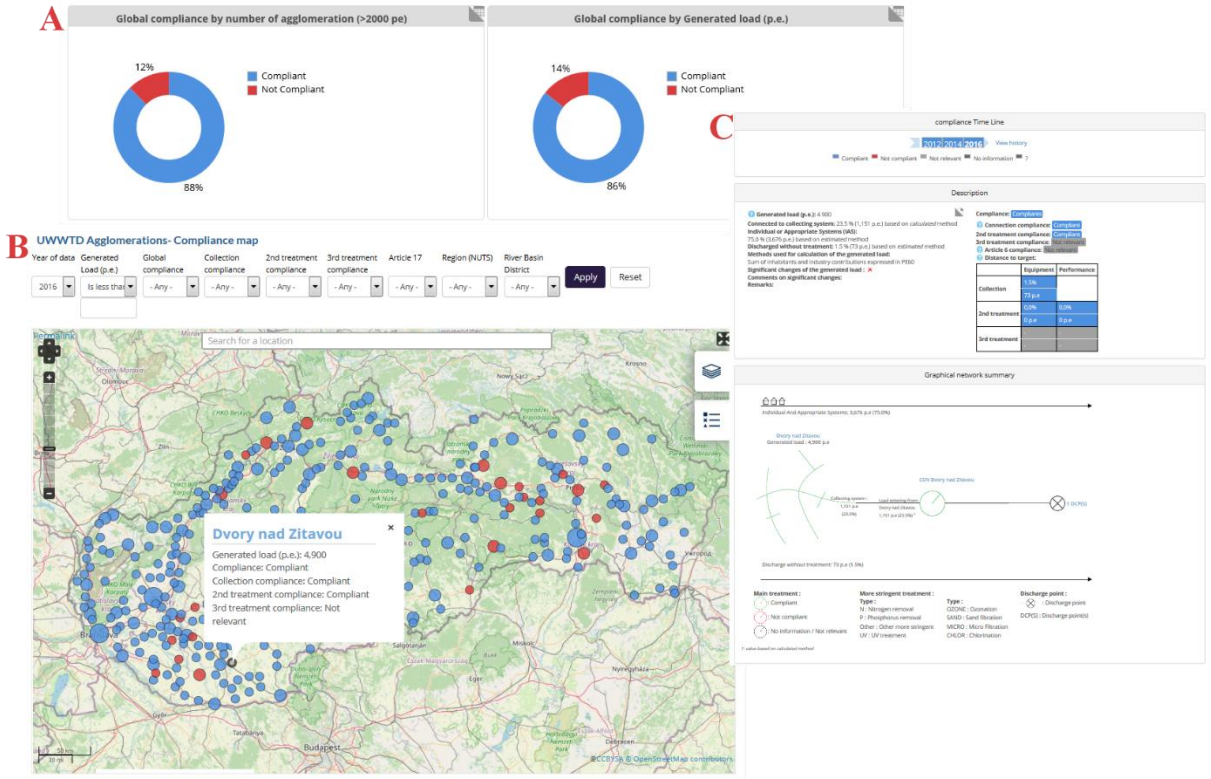


Obr. 4: Úvodná stránka národnej platformy UWWTD-SIIF pre Slovensko

Prínos platformy SIIF spočíva okrem iného v tom, že na príslušnej mape je možné jednoducho a prehľadne zobraziť a zistiť základné informácie o celkovej zhode aglomerácie so smernicou a stav súladu alebo nesúladu s jednotlivými článkami smernice. K dispozícii je aj obdobná mapa, v rámci ktorej sú zobrazované údaje s hodnotením súladu jednotlivých ČOV a výustov. Kliknutím na konkrétny bod odrážajúci rôzne veľkostné triedy sa zobrazia základné údaje o aglomeráciách (názov, vyprodukované znečistenie, súlad so smernicou). Po opätovnom kliknutí na názov aglomerácie sa užívateľ dostáva ku komplexnejším údajom ako je napríklad veľkosť aglomerácie, projektová kapacita ČOV, úroveň pripojenosti na stokovú sieť a ČOV resp. využívania individuálnych alebo iných primeraných systémov (IPS), počet a druh ČOV, na ktorých sú čistené odpadové vody z aglomerácie, použitý stupeň čistenia na ČOV, množstvo čistených odpadových vôd a ďalšie. Množstvo zozbieraného, odvádzaného a čisteného resp. nečisteného znečistenia za aglomeráciu je tu zároveň zobrazené v prehľadnej sumárnej schéme.

Aj ďalšie mapové podklady sú založené na podobnom princípe, pričom dáta sú zobrazované podľa aglomerácií, čistiarní odpadových vôd a výustov. Na mape, ktorá zobrazuje vybavenosť aglomerácii zbernými systémami je prostredníctvom koláčových grafov znázornená úroveň odvádzania komunálnych odpadových vôd, pričom veľkosť každého segmentu grafu zodpovedá percentu vyprodukovaného znečistenia v konkrétnej aglomerácii zbieraného buď prostredníctvom stokovej siete, IPS, prípadne nezbieraného a nečisteného množstva. Mapa čistiarní okrem geopriestorového zobrazenia reportovaných ČOV prehľadným spôsobom zobrazuje typ použitej technológie čistenia, veľkosť čistiarne z hľadiska jej kapacity a informácie o nečistených výustoch. Po kliknutí na

bod reprezentujúci konkrétnu ČOV sa zobrazia podrobnejšie údaje o danej čistiarni. K dispozícii sú údaje reportované za referenčné roky 2012, 2014 a 2016, v blízkej dobe by mali byť doplnené dáta aj za rok 2018.



Obr. 5: Ukážka funkcionality národnej platformy UWWTD-SIIF pre Slovensko: A - agregované údaje o celkovom súlade aglomerácií nad 2 000 EO na národnej úrovni; B – geopriestorové zobrazenie jednotlivých aglomerácii na mape, body sú farebne odlíšené podľa vykazovaného súladu/nesúladu so smernicou UWWTD, údaje je možné filtrovať podľa zvolených kritérií; C – po kliknutí na zvolený bod aglomerácie sa zobrazia podrobné informácie o danej aglomerácii

Súčasťou národnej platformy SIIF sú aj mapy výustov a citlivých oblastí v danej krajine, ako aj súhrnné informácie, štatistiky a grafy o stave odvádzania a čistenia komunálnych odpadových vôd. Zhromažďované dáta možno triediť napr. podľa dátumu, kapacity, názvu, regiónu, povodia a súladu s požiadavkami smernice UWWTD. Zobrazovacie a vyhľadávacie služby umožňujú výber údajov a ich zobrazenie v závislosti od zvolených kritérií, k dispozícii je aj prístup k rôznym informačným vrstvám, ktoré je možné podľa potreby zapínať a vypínať. Prostredníctvom odkazov umiestnených na stránke môže používateľ získať prístup aj k ďalším súvisiacim informáciám. Na uľahčenie opätovného použitia údajov je umožnené aj ich exportovanie do rôznych formátov a sťahovanie. Súčasťou sú tiež súhrnné informácie, štatistiky a grafy o stave odvádzania a čistenia komunálnych odpadových vôd v danej krajine.

Záver

Vzhľadom na jej funkcionalitu, prehľadnosť a prístupné užívateľské prostredie predstavuje platforma UWWTD-SIIF dostupný nástroj, ktorý prostredníctvom internetového portálu poskytuje rôznym kategóriám svojich užívateľov jednoduchý, rýchly a efektívny prístup k agregovaným informáciám, ktoré môžu byť následne využité v ďalších procesoch a postupoch. Služby webového portálu SIIF sú v súlade ustanoveniami smerníc o prístupe verejnosti k informáciám o životnom prostredí a Inspire. Platforma UWWTD-SIIF sa naďalej testuje a rozvíja sa jej funkcionalita tak, aby umožnila lepšiu implementáciu legislatívy v oblasti životného prostredia s využitím komplexnejších on-line informácií o spôsobe aplikovania zákonov v praxi, ako aj pomoc národným orgánom, EK, odborníkom a zainteresovanej verejnosti posúdiť stav implementácie legislatívy na základe presných a aktuálnych informácií.

Zdroje

[1] http://uwwtd.oieau.fr

VPLYV NOVEJ VÝROBNE AMONIAKU NA ČINNOSŤ ČOV A.S. DUSLO

Mária Kőrösová, Mikuláš Buday

Duslo a.s., Administratívna budova 1236, 927 03 Šaľa

Súhrn
Na biologickej ČOV Duslo, a.s. Šaľa sú odpadové vody čistené viacstupňovou aktiváciou. Mimoriadna pozornosť je venovaná odstráneniu zlúčenín dusíka biologickou nitrifikáciou a denitrifikáciou. Ako denitrifikačný substrát sa využívajú organické látky prítomné vo vstupujúcej odpadovej vode ako aj substráty na báze metanolu. V štandardnom technologickom stave ČOV je vo vyčistenej odpadovej vode priemerná koncentrácia N_{amon} v oblasti 0,4 mg.l^{-1} a koncentrácia NOx-N v oblasti 20 mg.l^{-1}.

Úvod
ČOV Duslo, a.s. Šaľa má štyri linky aktivovaného kalu [1 , 2 , 3]. Sú to linky predradenej denitrifikácie (PDN), aktivácie „anorganických" odpadových vôd (AOV), aktivácie „organických" odpadových vôd (OOV) a aktivácie „zmesových" odpadových vôd (ZOV). V linkách PDN a OOV sa ako denitrifikačný substrát využívajú organické látky prítomné vo vstupujúcej odpadovej vode a v linkách AOV a ZOV sa pridávajú substráty na báze metanolu. Do predmetnej ČOV vstupuje priemerne 23 kg.h^{-1} N_{red} (= N_{amon} + N_{urea} + N_{org}) a 23 kg.h^{-1} NOx-N (= NO_2-N + NO_3-N). Požiadavky na kvalitu vyčistenej vody sú: max. 11 mg.l^{-1} N_{amon} a max. 45 mg.l^{-1} NOx-N. Priemerne dosahované hodnoty sú: 0,3 mg.l^{-1} N_{amon} a 20 mg.l^{-1} NOx-N, čo predstavuje priemerne 0,1 kg.h^{-1} N_{amon} a 7 kg.h^{-1} NOx-N.

Popis technológie
Na ČOV sa vzorky odoberajú tri krát denne v 8 hodinových cykloch na vstupe a na výstupe z jednotlivých liniek. Vo vzorkách je stanovovaná hodnota pH, koncentrácia N_{amon}, NO_2-N a NO_3-N. V linkách OOV a ZOV je sledovaná aj CHSK, BSK_5 a koncentrácia organicky viazaného dusíka (N_{org}) a na vstupe do linky AOV aj koncentrácia močovinového dusíka (N_{urea}).

V linke PDN sa čistí zmes odpadových vôd z výroby organických chemikálií a časť splaškových vôd. Priemerný prietok cez túto linku je v oblasti 75 m^3.h^{-1}. V kaskáde štyroch reaktorov o celkovom objeme 870 m^3 sa realizuje denitrifikácia. Súčasťou linky je aj dosadzovacia nádrž o objeme 645 m^3. Priemerné koncentrácie NO_2-N a NO_3-N na vstupe sú 1,6 g.m^{-3} NO_2-N a 11 g.m^{-3} NO_3-N a na výstupe 0,7 g.m^{-3} NO_2-N a 1,4 g.m^{-3} NO_3-N. V tejto linke sa priemerne odstraňuje 0,8 kg.h^{-1} NOx-N.

V linke aktivácie AOV sa čistí zmes priemyselných odpadových vôd z výroby amoniaku, močoviny, kyseliny dusičnej a dusičnanu amónneho. Prietok vonkajšieho recyklu je 100 m^3.h^{-1}. Linka je realizovaná ako technológia predradenej denitrifikácie(D-N). Objem anoxickej nádrže je 660 m^3 a oxickej 1 985 m^3. Súčasťou linky je dosadzovacia nádrž o objeme 645 m^3. V linke aktivácie OOV sa čistí zmes odpadovej vody vystupujúcej z PDN, odpadovej vody z ionexovej ČOV po odstránení katiónov z nej, odpadovej vody z kalového hospodárstva, odpadovej vody zo spaľovne odpadov a zvyšok splaškových vôd. Prietok vonkajšieho recyklu je 80 m^3.h^{-1}. Linka je realizovaná ako technológia R-D-N v dvojvetvovom usporiadaní. Každá vetva pozostáva z nádrže predradenej oxickej regenerácie kalu o objeme 680 m^3, z anoxickej nádrže o objeme 815 m^3 a z oxickej nádrže o objeme 1 225 m^3. Súčasťou aj tejto linky je dosadzovacia nádrž o objeme 645 m^3.

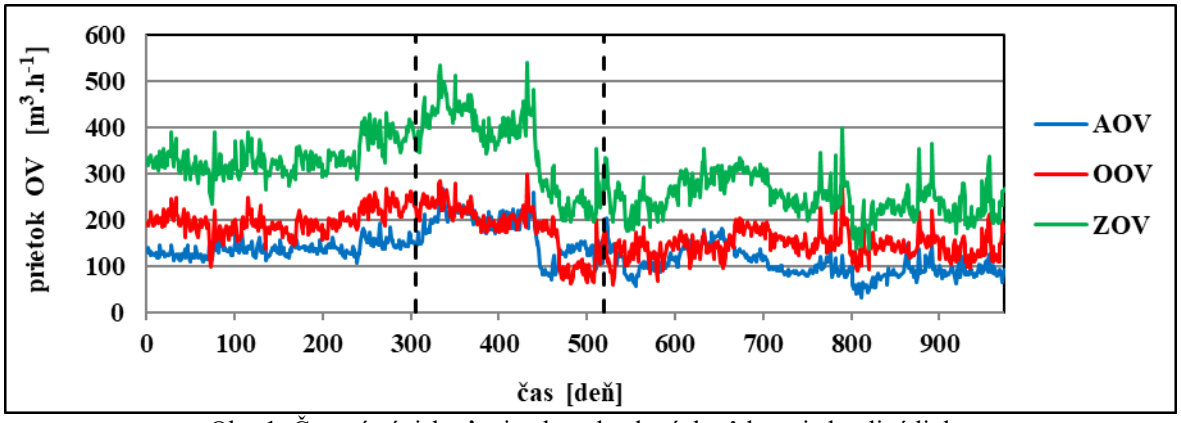
Zmes odpadových vôd vystupujúcich z dosadzovacích nádrží liniek aktivácie AOV a OOV o priemernom prietoku 300 až 350 m^3.h^{-1} je čistená v linke aktivácie zmesových odpadových vôd (ZOV). Táto linka pozostáva z kaskády 9 nádrží. Objem prvej nádrže je 2 650 m^3, objem druhej až deviatej nádrže je á 680 m^3. Prvá, druhá a deviata nádrž je vždy oxická. Tretia až piata nádrž môže byť oxická alebo anoxická, podľa koncentrácie N_{amon} v nich. Šiesta, siedma a ôsma nádrž je vždy anoxická. Do tretej až šiestej nádrže sa môže pridávať denitrifikačný substrát podľa ich stavu ox/anox. Súčasťou tejto linky sú aj dve kruhové dosadzovacie nádrže s horizontálnym prietokom o objeme á 600 m^3 v paralelnom zapojení. Recykel vratného kalu je v oblasti 200 m^3.h^{-1}. Linka ZOV je prevádzkovaná tak, aby koncentrácia N_{amon} na výstupe z dosadzovákov bola čo najnižšia a koncentrácia NOx-N

v oblasti 20 mg.l^{-1}. Pridávanie denitrifikačného substrátu je riadené regulačnou sústavou na základe koncentrácie NOx-N v predchádzajúcej nádrži.

Vyhodnotenie a diskusia

Činnosť liniek bola vyhodnotená v období 01.04.2017 až 30.11.2019 t.j. 974 dní. V období 01.04.2017 až 31.01.2018 t.j. 306 dní nová výrobňa amoniaku nebola ešte v prevádzke. V období 01.02.2018 až 31.08.2018 t.j. 212 dní bolo realizované uvedenie novej linky výroby amoniaku na štandardné technologické parametre, vrátane prípravných a ukončovacích prác. V období 01.09.2018 až 30.11.2019 t.j. 456 dní nová výrobňa amoniaku bola v prevádzke a dovtedy využívaná „stará“ linka bola vyradená z technologického procesu.

Časová závislosť prietoku odpadových vôd cez jednotlivé linky je znázornená na obrázku 1. (Na všetkých grafických znázorneniach časového priebehu jednotlivých ukazovateľov procesu čistenia začiatok a ukončenie nábehu novej výrobne čpavku je vyznačený prerušovanou čiarou). Zhrnutie výsledkov zmien prietoku odpadových vôd v jednotlivých obdobiach je uvedené v tabuľke 1.



Obr. 1: Časová závislosť prietoku odpadových vôd cez jednotlivé linky

Tab. 1: Priemerné hodnoty prietoku OV cez jednotlivé linky

	pred zmenou		po zmene	
dátum	01.04.2017 až 31.01.2018		01.09.2018 až 30.11.2019	
dni [deň]	1 až 306 = 306		519 až 974 = 456	
	prietok [m^3.h^{-1}]	zdržná doba [h]	prietok [m^3.h^{-1}]	zdržná doba [h]
linka AOV	137	19	103	26
linka OOV	197	21	145	28
linka ZOV	334	24	248	33

Denné množstvá CHSK, BSK_5, N_{amon}, NO_2-N a NO_3-N boli vypočítané vynásobením denných priemerných koncentrácií dennými prietokmi odpadovej vody. Z denných množstiev boli vypočítané priemerné hodnoty ukazovateľov jednotlivých liniek pre zvolené časové obdobia.

Do anoxickej nádrže linky AOV sa pridáva denitrifikačný substrát na báze metanolu v závislosti na koncentrácii NO_3-N v tejto nádrži. V oxickej nádrži tejto linky prebieha intenzívna nitrifikácia. V oboch etapách sledovania procesu čistenia na výstupe koncentrácia Namon bola v oblasti 1 mg.l^{-1}. Nitrifikáciou sa vytváral viac NOx-N ako sa odstraňoval denitrifikáciou v anoxickej nádrži, takže koncentrácia NOx-N na výstupe z tejto linky bola vyššia ako na vstupe. Na elimináciu významného poklesu pH do oxickej nádrže sa pridáva vápenné mlieko. Pred zmenou priemerné množstvo odstráneného N_{amon} (ΔN_{amon}) bolo 6,6 kg.h^{-1} a pokles množstva ΣN (ΔΣN) 5,1 kg.h^{-1}. Po zmene tieto hodnoty boli ΔN_{amon} 4,6 kg.h^{-1} a ΔΣN 4,3 kg.h^{-1}. Priemerná špecifická spotreba denitrifikačného substrátu (ŠSDS = pridané CHSK : ΔΣN) v jednotkách CHSK pred zmenou bola 3,5 kg.kg^{-1} a po zmene 3,7 kg.kg^{-1}, čo predstavuje 123 % a 130 % teoretickej hodnoty (2,857 kg.kg^{-1}).

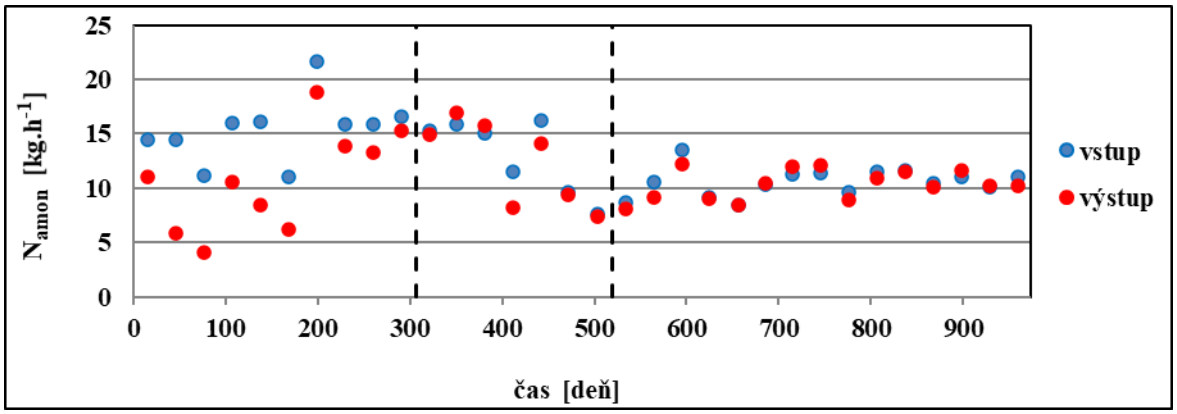
Odpadová voda z novej linky výroby amoniaku bola čerpaná na ionexovú ČOV na odstránenie amónnych iónov z nej a potom do linky OOV. Časové priebehy mesačných priemerov sledovaných ukazovateľov sú znázornené na obrázkoch 2 až 9. Priemerné hodnoty ukazovateľov procesu pre jednotlivé obdobia sú uvedené v tabuľke 2. Začiatkom sledovaného obdobia v linke OOV výstupná koncentrácia N_{amon} bola významne nižšia než vstupná t.j.

v oxickej nádrži prebiehala nitrifikácia, pozri obrázok 2. Zo znázornenia časového priebehu ΔN_{amon} na obrázku 3 vyplýva, že postupne dochádzalo k významnému poklesu nitrifikačnej aktivity kalu v tejto linke.

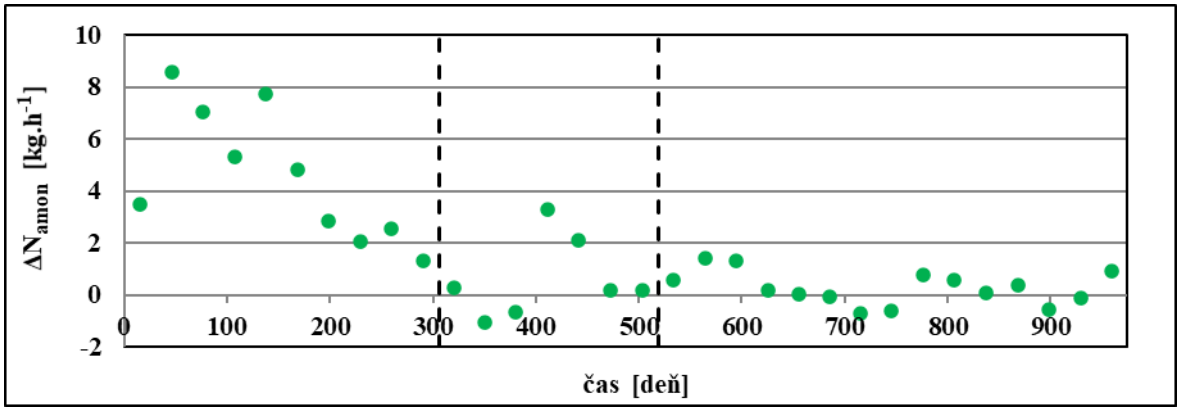
Tab. 2: Priemerné hodnoty pre jednotlivé etapy na linke OOV

	pred zmenou			po zmene		
	vstup	výstup	rozdiel	vstup	výstup	rozdiel
N_{amon} [kg.h^{-1}]	15,3	10,8	4,57	10,6	10,3	0,27
NO_2-N [kg.h^{-1}]	0,63	0,46	0,17	0,17	0,25	-0,08
NO_3-N [kg.h^{-1}]	16,8	10,5	6,3	14,4	7,5	6,9
NO_x-N [kg.h^{-1}]	17,4	11,0	6,45	14,6	7,8	6,78
ΣN [g.m^{-3}]	164,4	111,0	-	171,8	123,7	-
ΣN [kg.h^{-1}]	32,8	21,7	11,02	25,2	18,1	7,05
CHSK [g.m^{-3}]	511	164	-	359	141	-
CHSK [kg.h^{-1}]	101,6	32,9	68,7	51,6	20,7	30,9
BSK_5 [g.m^{-3}]	191,1	9,75	-	151,7	15,5	-
BSK_5 [kg.h^{-1}]	38,2	1,95	36,23	21,7	2,26	19,44
BSK_5/CHSK [-]	0,376	0,059	0,527	0,421	0,109	0,629
eliminácia CHSK [%]	67,6			59,9		
eliminácia BSK_5 [%]	94,9			89,6		
ΔCHSK/ΔΣN [-]	6,23			4,38		
ΔCHSK/ΔΣN [%]	218			153		

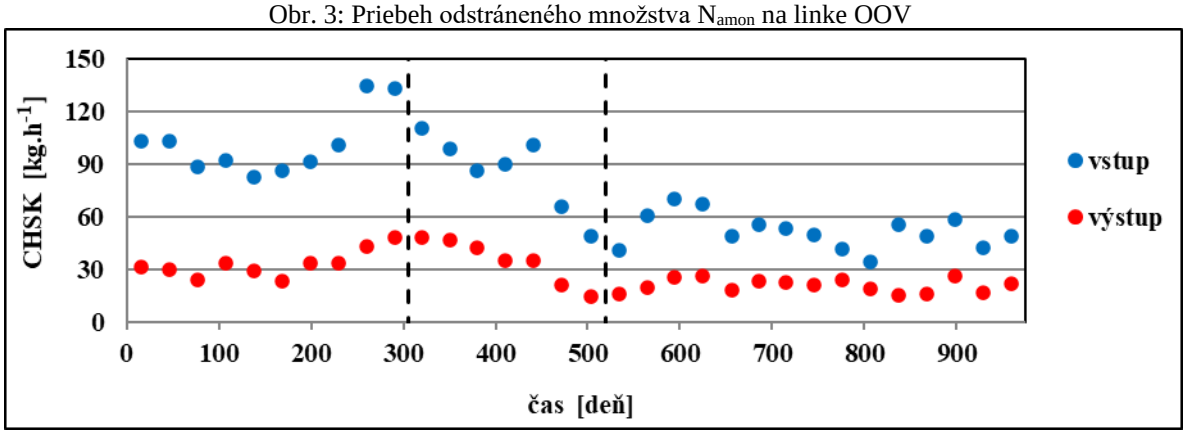
Po ukončení výroby amoniaku na odstavovanej linke (v období 470. dňa) došlo nielen k významnému poklesu prietoku odpadových vôd, ale aj číselných hodnôt ukazovateľov sledovaného procesu (N_{amon}, CHSK, BSK_5, ΣN). Z uvedeného dôvodu boli zmenené podmienky prevádzkovania v oxických nádržiach linky OOV. Namiesto ich kontinuálneho prevzdušňovania bolo realizované striedanie anoxických a oxických časových úsekov zapínaním a vypínaním prevzdušnenia. V anoxickom stave boli udržiavané 3 hodiny a potom nasledovalo prevzdušnenie tiež v trvaní 3 hodín. V ďalšom linka OOV bola prevádzkovaná v týchto 6 hodinových cykloch. Tým došlo k strate nitrifikačnej schopnosti aktivovaného kalu v tejto linke, čo sa markantne prejavilo v časovom priebehu N_{amon} a ΔN_{amon}. Súčasne došlo k vytvoreniu podmienok na denitrifikáciu aj v týchto častiach linky OOV a tým k lepšiemu využitiu organických látok ako denitrifikačného substrátu. V prvej etape sledovania procesu pri odstránených hodnotách CHSK v rozsahu 54 až 92 kg.h^{-1} (priemerne 69 kg.h^{-1}) bolo odstránené 8,5 až 15,6 kg.h^{-1} ΣN (priemerne 11,0 kg.h^{-1}). Po zmene, pri odstránených hodnotách CHSK v rozsahu 15,5 až 44,5 kg.h^{-1} (priemerne 31 kg.h^{-1}) bolo odstránené 4,2 až 10,5 kg.h^{-1} ΣN (priemerne 7,0 kg.h^{-1}). Kladný vplyv zmeny aerácie v oxických nádržiach linky OOV sa prejavil aj v tom, že pri poklese odstránených hodnôt CHSK o 55 % pokles odstráneného množstva ΣN činil len 36 %. V prvom prípade priemerná hodnota (ŠSDS = ΔCHSK/ΔΣN) bola 6,23 kg.kg^{-1}, kým v druhom 4,38 kg.kg^{-1}. Uvedené hodnoty ŠSDS sú nízke. Predstavujú 218 % a 153 % teoretickej hodnoty. Podľa literárnych údajov špecifická spotreba CHSK na denitrifikáciu v mestských ČOV je v rozsahu 3,75 [4] až 12,5 [5] kg.kg^{-1}. Účinnosť eliminácie CHSK pred zmenou bola 68 %, po zmene táto hodnota klesla na 60 %. Pravdepodobnou príčinou poklesu účinnosti eliminácie CHSK je zmena v zložení zmesi organických látok tvoriacich CHSK v predmetnej odpadovej vode.



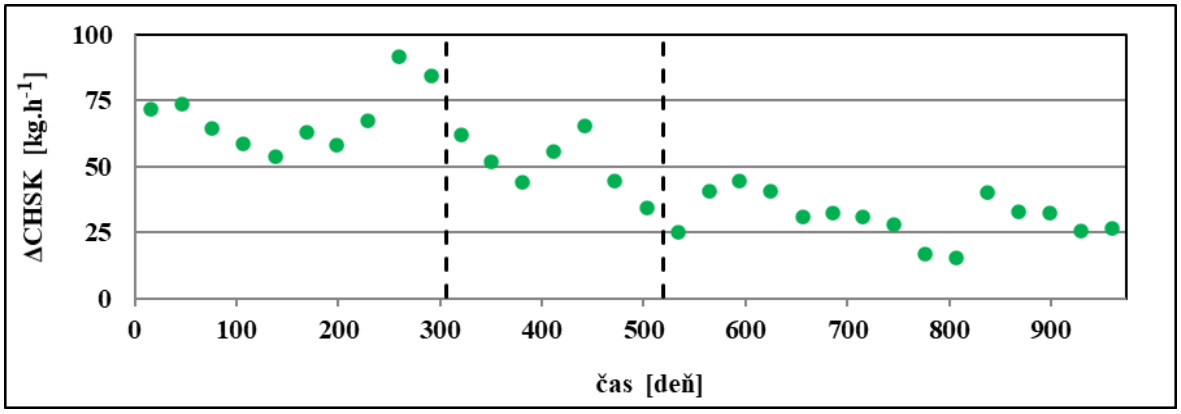
Obr. 2: Priebeh množstva N_{amon} na linke OOV



Obr. 3: Priebeh odstráneného množstva N_{amon} na linke OOV

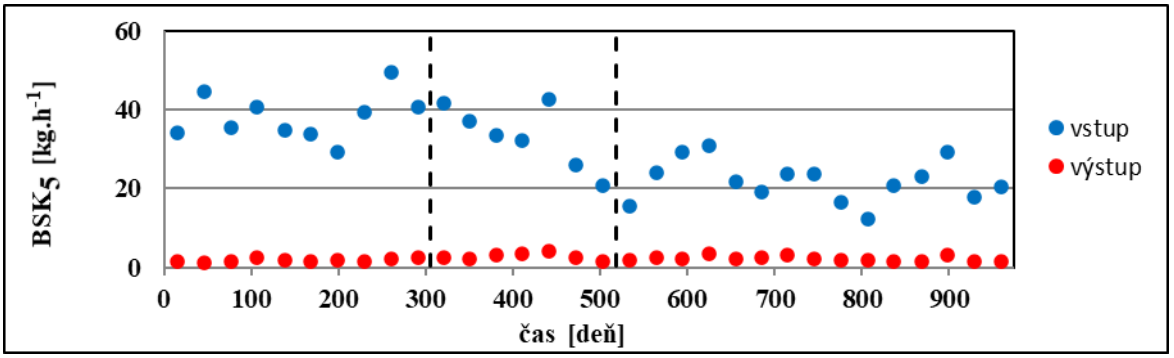


Obr. 4: Priebeh množstva CHSK na linke OOV

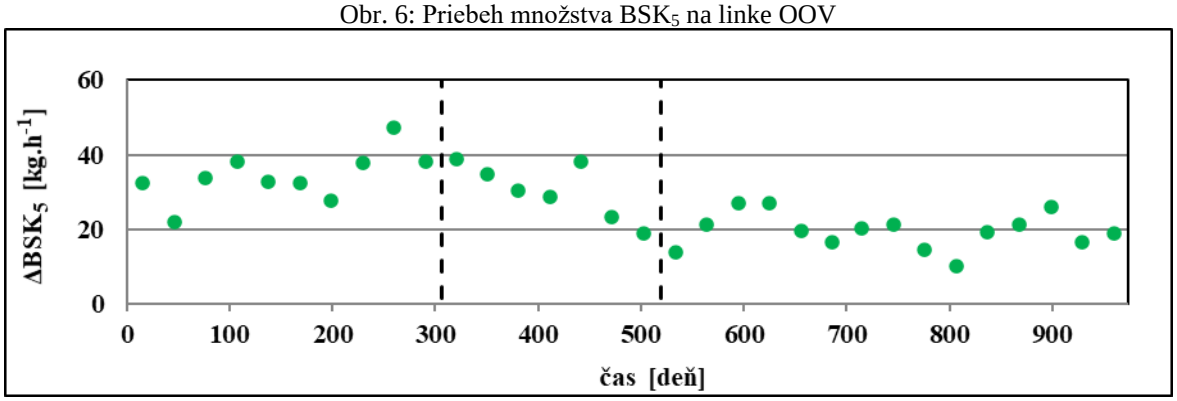


Obr. 5: Priebeh odstráneného množstva CHSK na linke OOV

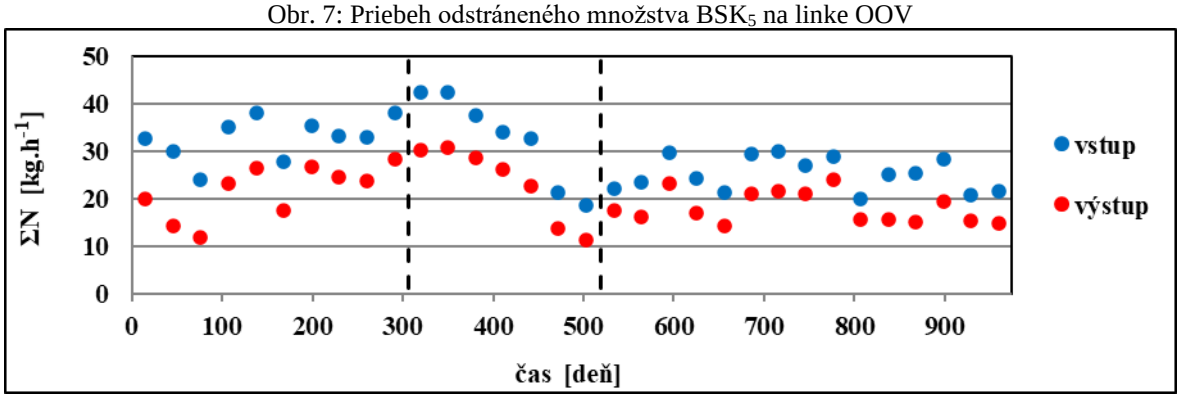
Po odpojení odpadových vôd zo „starej“ výrobne amoniaku z linky OOV a pripojení odpadových vôd z novej výrobne významne klesli nielen hodnoty CHSK, ale aj hodnoty BSK_5. Na vstupe klesli hodnoty z oblasti 40 $kg.h^{-1}$ do oblasti 20 $kg.h^{-1}$. Pomer BSK_5 : CHSK na vstupe pred zmenou bol 0,38. Po zmene došlo k minimálnemu zlepšeniu, na hodnotu 0,42. Z pohľadu vhodnosti tejto odpadovej vody na denitrifikáciu sú tieto hodnoty nízke. Významná časť organického podielu odpadovej vody (CHSK) je tvorená biologicky pomaly rozložiteľnými látkami/zlúčeninami. Pred zmenou, na výstupe pomer BSK_5 : CHSK bol 0,06 a po zmene 0,11. Sú to hodnoty mierne vyššie ako sa bežne vyskytujú v procese predradenej denitrifikácie. Tieto údaje poukazujú na to, že z pohľadu biologickej denitrifikácie rýchlosť biologického rozkladu rozložiteľných látok je dostatočná. V eliminovanej časti organických látok pomer BSK_5 : CHSK (ΔBSK_5 : ΔCHSK) bol 0,53 a 0,63. Účinnosť eliminácie BSK_5 pred zmenou bola 95 %. Po zmene táto hodnota klesla na 90 %.



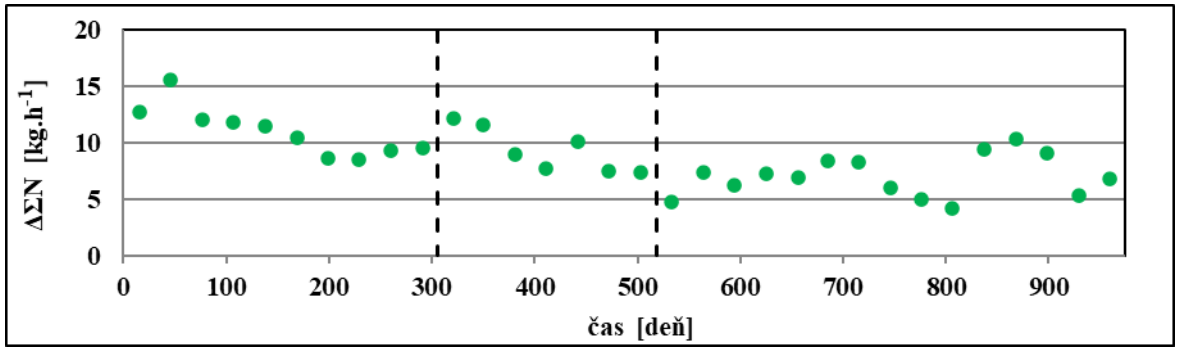
Obr. 6: Priebeh množstva BSK_5 na linke OOV



Obr. 7: Priebeh odstráneného množstva BSK_5 na linke OOV



Obr. 8: Priebeh celkového množstva dusíka na linke OOV



Obr. 9: Priebeh odstráneného množstva dusíka na linke OOV

Údaje charakterizujúce linku ZOV sú uvedené v tabuľke 3. Do ZOV vstupujú organické látky z dvoch zdrojov. Sú to zvyškové organické látky v odpadových vodách vystupujúcich z dosadzovacích nádrží liniek AOV a OOV. Z týchto vôd ľahko rozložiteľné látky už boli odstránené. Vody vykazovali nízky pomer BSK_5 : CHSK. Druhým významným prúdom organických látok je denitrifikačný substrát na báze metanolu pridávaný do anoxických nádrží linky ZOV. Tento denitrifikačný substrát vykazuje BSK_5 : CHSK v oblasti 0,5. V linke ZOV došlo k poklesu koncentrácie organických látok (v ukazovateľoch CHSK a BSK_5) a to aj napriek tomu, že do anoxickej

časti linky sa pridáva významné množstvo organických látok (na báze metanolu) ako externý denitrifikačný substrát. To poukazuje na to, že aj v linke ZOV dochádza k odstraňovaniu aj tých organických látok, ktoré neboli odstránené v linke OOV. Zrejme časť poklesu CHSK predstavuje odstránenie biologicky pomaly rozložiteľných látok, ktoré potrebujú dlhšiu dobu styku s aktivovaným kalom ako je v linke OOV. Druhú časť úbytku CHSK predstavuje pokles koncentrácie nerozpustených látok. Z dostupných údajov uvedených v tabuľke 3 odhadujeme, že príčinou väčšej časti poklesu CHSK je pokles koncentrácie NL.

Tab. 3: Priemerné hodnoty pre jednotlivé etapy na linke ZOV

	pred zmenou		**po zmene**	
	vstup	výstup	vstup	výstup
CHSK [$g.m^{-3}$]	131	90	118	73
CHSK [$kg.h^{-1}$]	44,2	30,4	29,5	18,2
pridané CHSK [$kg.h^{-1}$]	75,9	-	77,4	-
NL [$g.m^{-3}$]	79	46	70	48
NL [$kg.h^{-1}$]	26	15	18	12
BSK_5 [$g.m^{-3}$]	7,5	2,6	11,2	3,2
BSK_5 [$kg.h^{-1}$]	2,4	0,9	2,8	0,8
BSK_5/CHSK [-]	0,055	0,029	0,096	0,045
eliminácia CHSK [%]	31,2		38,3	
eliminácia BSK_5 [%]	63,9		71,1	
konc. N_{amon} [$mg.l^{-1}$]	-	0,24	-	0,29
konc. NOx-N [$mg.l^{-1}$]	-	20,29	-	20,13

Uvedenie novej výrobne amoniaku na technologické parametre, ukončenie výroby na doteraz využívanej výrobni ako ani vyššie popísané zmeny technológie čistenia odpadových vôd na ČOV a.s. Duslo nevyvolali zhoršenie kvality vyčistenej vody. Výsledky odstránenia dusíka (N_{amon} a NOx-N) a organických látok(CHSK. BSK_5, NL) pred- a po zmenách boli vzájomne veľmi podobné. Koncentrácia NO_2-N v celom sledovanom období bola pod 0,03 $mg.l^{-1}$.

Záver

Analýza činnosti ČOV v a.s. Duslo preukázala, že pripojenie odpadových vôd z novej výrobne amoniaku ako aj zmena podmienok prevádzkovania linky OOV nevyvolali zhoršenie ukazovateľov vyčistenej vody. Nízke hodnoty zvyškového znečistenia v ukazovateľoch N_{amon} a NOx-N zostali zachované. Tým zostala zachovaná dostatočná rezerva pre ďalšie rozšírenie výroby na teritóriu spoločnosti.

Odstavením starej výrobne čpavku a spustením novej prišlo k výraznej redukcii (23 %) znečistenia zlúčeninami dusíka, čo viedlo k úsporám energií a surovín v procese čistenia odpadových vôd a celkovo k ekologizácii procesu za dodržania prísnych emisných limitov znečistenia.

Poďakovanie: Autori tohto príspevku ďakujú vedeniu Duslo, a.s. Šaľa za udelenie súhlasu na zverejnenie dosiahnutých výsledkov.

Literatúra

1.) MOLNÁR V., NÉMETH P., BUDAY M. NEUMAN L., ŠORM I., ANDRÁŠIOVÁ A.: VÝSLEDKY REKONŠTRUKCIE ČOV V DUSLOA.S. ŠAĽA, VODNÍ HOSPODÁŘSTVÍ, ROČ. 65, Č. 9, STR. 14 – 20, (2015)

2.)Kőrösová M., Buday M., Andrášiová A.,Molnár V.: Analýza činnosti denitrifikačných reaktorov na ČOV a.s. Duslo, Zborník prednášok 10. bienálnej konferencie s medzinárodnou účasťou „Odpadové vody 2018“, Asociácia čistiarenských expertov SR, str. 307-312, Štrbské Pleso, (2018), ISBN 978-80-973196-0-1

3.)Kőrösová M., Buday M., Andrášiová A.: Odstrániteľné množstvo dusíka na ČOV a.s. Duslo, Zborník posterov 10. bienálnej konferencie s medzinárodnou účasťou „Odpadové vody 2018“, Asociácia čistiarenských expertov SR, str. 137-142, Štrbské Pleso, (2018), ISBN 978-80-973196-0-1

4.) McCarty P.L., Beck L., Amant P. S. (1969): Proc. 24th Ind. Waste Conference, Pardue Univ., 135, p. 1271, West Lafayette, Indiana,

5.) Pečenka M, Koller M., Svojitka J., Wanner J. (2005). Optimalizace procesu denitrifikace na městských ČOV, Čistírenské listy, Vol. 4, str. I a II

EKOLOGICKÁ NEUTRALIZÁCIA PRIEMYSELNÝCH ALKALICKÝCH ODPADOVÝCH VÔD S CO_2

Terézia Marcová, Juraj Petrovič, Peter Michalica

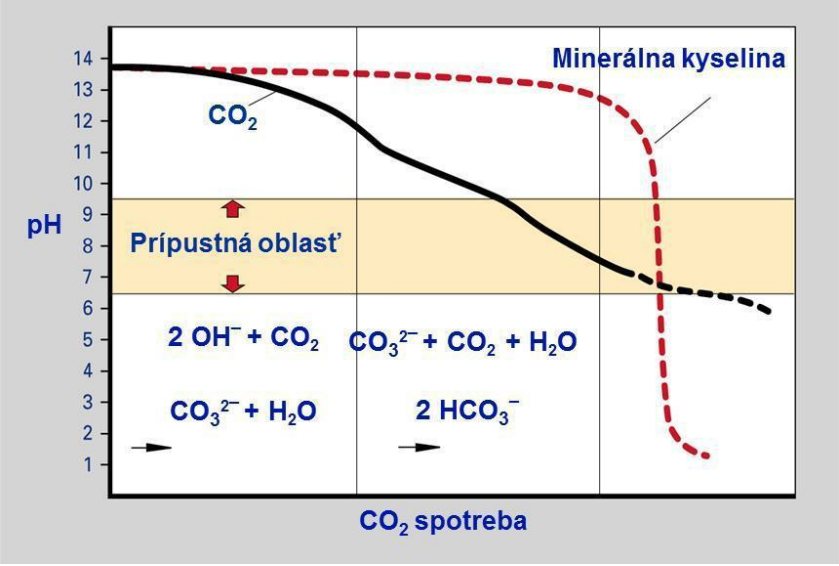
Messer Tatragas spol. s.r.o., Chalupkova 9, 819 44 Bratislava

Úvod

Alkalické odpadové vody musia byť neutralizované na hodnoty pH približne 6,5 – 8,5 skôr, ako budú vypúšťané do kanalizácie. Ako neutralizačný prostriedok sa väčšinou používajú minerálne kyseliny (HCI, H_2SO_4), ktoré však nie sú z ekologického hľadiska príliš vhodné, pretože zvyšujú obsah anorganických rozpustených solí (RAS) v odpadových vodách, ktoré sú sledovaným parametrom zo strany vodoprávnych orgánov. Rovnako manipulácia a skladovanie týchto kyselín predstavujú z hľadiska bezpečnosti a ochrany zdravia pri práci významný rizikový faktor. Alternatívou použitia minerálnych kyselín je aplikácia oxidu uhličitého (CO_2), ktorý sa po rozpustení vo vode správa ako kyselina uhličitá. Produktom „kyslej" reakcie CO_2 sú uhličitany a hydrogénuhličitany, ktoré majú prirodzené zloženie a sú ekologicky nezávadné.
Cieľom prezentovanej práce je podelenie sa o praktické skúsenosti s využitím CO_2 ako ekologickej náhrady minerálnych kyselín pri neutralizácii alkalických odpadových vôd.

Princíp procesu neutralizácie s CO_2

Nasledujúci obrázok schematicky znázorňuje neutralizačnú krivku CO_2 a minerálnej kyseliny. Výhodou použitia oxidu uhličitého pri neutralizácii alkalických vôd je plochý charakter neutralizačnej krivky. pH alkalických vôd je tak znižované postupne bez väčších skokov. Výsledkom je presnejšie riadenie a následne dosiahnutie hodnoty pH v praxi.



Obr.1. Schematické znázornenie neutralizačných kriviek CO_2 a minerálnej kyseliny

Pridanie malého množstva CO_2 v blízkosti neutralizačného bodu spôsobí len minimálnu zmenu hodnoty pH, čím je prakticky vylúčené prekyslenie vôd, na rozdiel od aplikácie minerálnych kyselín. Ďalšou výhodou je zníženie prevádzkových nákladov, keďže nám odpadajú náklady na sklad kyselín, likvidáciu solí v odpadových vodách a taktiež škôd pri prípadnom prekyslení. Znížené sú aj náklady na údržbu, pretože nedochádza ku korózii technologických zariadení vďaka použitiu inertného plynu.
Prečo sa CO_2 takto správa pri neutralizácií? Keďže oxid uhličitý tvorí vo vode z chemického hľadiska slabú kyselinu ktorá disociuje, jej prevládajúca forma sa mení v závislosti od pH, na rozdiel od silných minerálnych kyselín. Pri aplikácií CO_2 dochádza k nasledujúcim reakciám:

Oxid uhličitý sa rozpúšťa vo vode za tvorby kyseliny uhličitej.

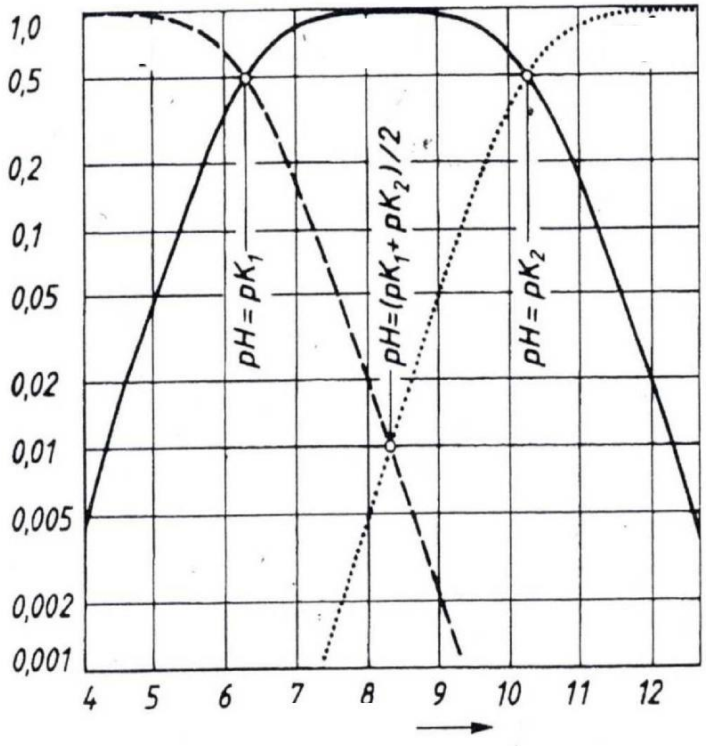
$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3$$

Dochádza k neutralizácii reakciou kyseliny uhličitej s hydroxidovými aniónmi za vzniku uhličitanov a hydrogén uhličitanov.

$$H_2CO_3 + 2\ OH^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + 2\ H_2O \quad pKa2 = 10,3$$

$$CO_3^{2-} + H_2CO_3 \leftrightarrow 2\ HCO_3^- \quad pKa1 = 6,4$$

Nasledujúci obrázok schematicky znázorňuje rôzne formy CO_2 súčasne sa vyskytujúce vo vode s dominantnou formou v závislosti od pH.



Obr. 2. Formy rozpusteného CO_2 prítomné vo vode v závislosti od pH

Ako je zrejmé z obrázka, pri vysokých pH (pH viac ako 10) je dominantnou formou vo vode kyselina uhličitá (H_2CO_3). Ako neutralizácia pokračuje smerom k nižším pH hodnotám, prevládajúcou formou sa stáva kyselina hydrogén uhličitá ($7 < pH < 10$). Pri hodnotách pH nižších už prevláda voľný CO_2 a preto prakticky nie je možné pri neutralizácii spôsobiť prekyslenie vody.

Uvedené správanie CO_2 vo vode (uhličitan vs. hydrogén uhličitan) je často využívané aj na riadené vytvrdzovanie resp. zmäkčovanie vody v závislosti od pH, s cieľom zabrániť korózii zariadení a potrubí alebo vytváraniu depozitov vodného kameňa.

Technologické riešenie aplikácie CO_2

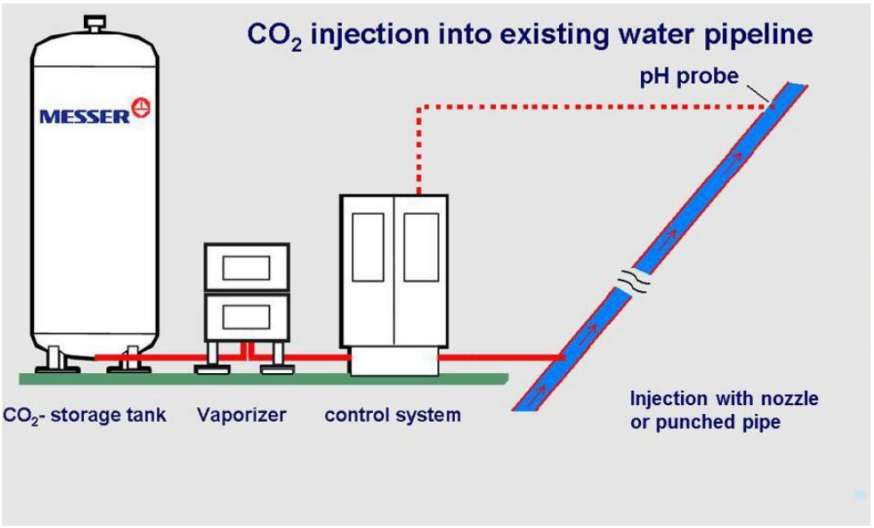
Technologické riešenie aplikácie CO_2 pre úpravu pH alkalických vôd je vždy závislé na konkrétnych potrebách a možnostiach. Základných princípov dávkovania CO_2 je niekoľko, pričom medzi najpoužívanejšie patria:

- dávkovanie plynu do prúdu vody (potrubia)
- tzv. rúrkový systém s použitím rúrkového reaktora
- dávkovanie cez zaplyňovacie rošty

Pri všetkých uvedených princípoch sa jedná o dávkovanie CO_2 do vody vo forme veľmi jemných bubliniek pod tlakom, čím sa dosahujú vysoké účinnosti rozpúšťania. Keďže produktom neutralizácie sú prírodné uhličitany a hydrogén uhličitany, nedochádza neutralizáciou k zvyšovaniu obsahu anorganických rozpustených solí (RAS) v odpadových vodách, tak ako je tomu v prípade použitia minerálnych kyselín (HCl, H_2SO_4).

Dávkovanie plynu do potrubia

Technologicky sa jedná o dávkovanie plynu do zvyčajne existujúceho potrubia čerpaných vôd ako ukazuje nasledujúca schéma a obrázok. Proces dávkovania CO_2 je riadený pH sondou, umiestnenou na konci potrubia, tak aby voda na odtoku spĺňala požadované parametre pH.

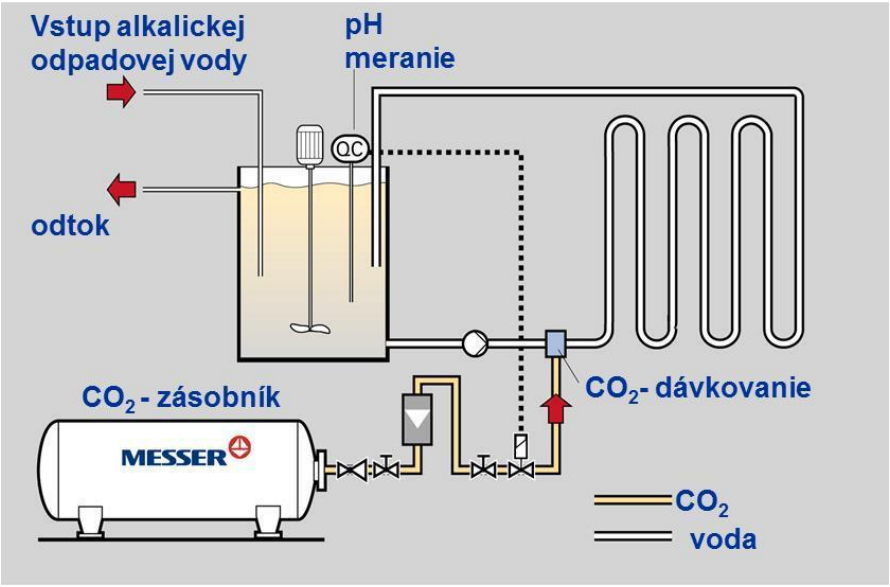


Obr. 3. Všeobecná schéma dávkovania CO_2 do potrubia a Obr. 4. príklad realizácie dávkovania CO_2 do potrubia

Tento systém dávkovania je široko aplikovateľný v priemysle ako je potravinárstvo, chemická výroba, ale aj stavebníctvo (mliekarne, výroba nealko nápojov, chemický priemysel, priemysel celulózy a papiera, stavba tunelov, atď.) kde si technologické procesy a postupy vyžadujú používanie alkalických látok, a je nevyhnutné vznikajúce odpadové vody neutralizovať.

Rúrkový systém

Pri tomto systéme dávkovania je neutralizovaná voda prečerpávaná z nádrže cez reakčný okruh kde sa dávkuje CO_2 a vracia sa naspäť do nádrže. Reakčný okruh (reaktor) tvorí niekoľko oblúkov, ktoré zaisťujú dokonalé premiešanie dávkovaného plynu s vodou tak, že naspäť do nádrže nevstupujú žiadne bubliny CO_2. Výhodou je, že takýmto reakčným okruhom môže prúdiť voda s obsahom nesedimentujúcich pevných látok bez použitia filtra. Dávkovanie plynu je regulované v závislosti od hodnoty pH formou spätnej väzby.

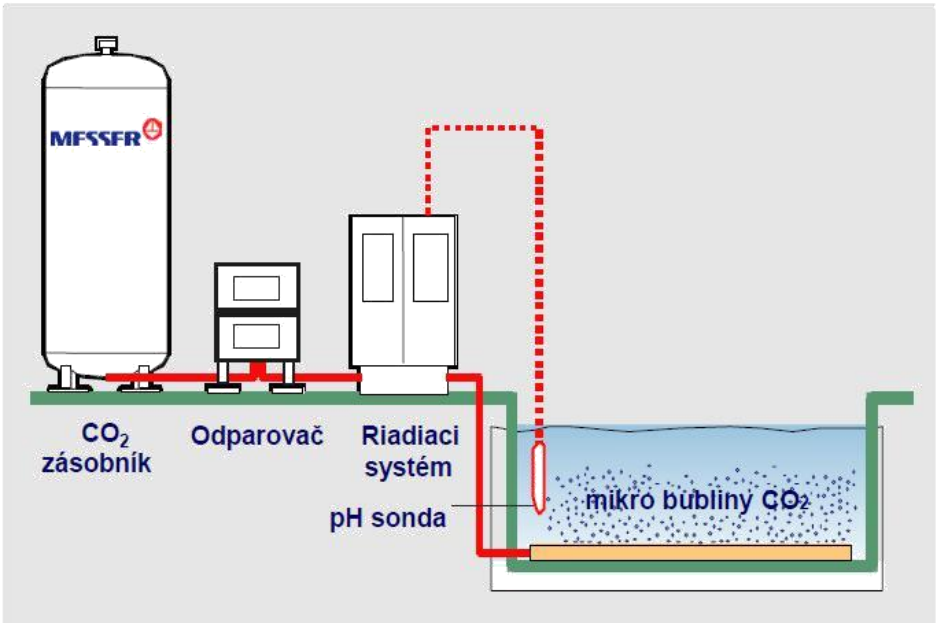


Obr. 6. Všeobecná schéma dávkovania CO_2 rúrkovým systémom

Obr. 7. Príklad realizácie rúrkového neutralizačného reaktora

Dávkovanie cez zaplyňovacie rošty

V prípade otvorených existujúcich nádrží s dostatočnou hĺbkou (>2,5 m) je možné použiť na neutralizáciu zaplyňovacie rošty, tvorené z perforovaných hadíc z presne definovaným umiestnením a počtom otvorov pre vytvorenie mikrobublín CO_2, čím je zabezpečené jeho účinné rozpustenie vo vode a následné zreagovanie. Typickým príkladom takejto aplikácie je využitie usadzovacích nádrží ako neutralizačných reaktorov pri stavebných projektoch.



Obr. 9. Všeobecná schéma dávkovania CO_2 cez zaplyňovacie rošty

Výhody neutralizácie s CO_2

Výhody použitia CO_2 je možné v tomto prípade zhrnúť do nasledovných bodov:

Kvalita a bezpečnosť

- Prekyslenie je prakticky vylúčené
- Nie sú problémy s koróziou

- Nie sú problémy so skladovaním a dávkovaním média
- Nie je potrebné nakladať s nebezpečnými a agresívnymi kyselinami
- Znižuje sa zaťaženie vôd minerálnymi soľami

Náklady
- Bez nákladov na potlačenie vyššej salinity vôd
- Bez nákladov na skladovanie kyselín, na dávkovacie čerpadlo, bezpečnostné sprchy
- Bez nákladov na prípadné nutné potlačenie prekyslenia
- Predĺžená životnosť zariadení
- Minimálne náklady na údržbu

Záver

Technológia neutralizácie odpadových vôd oxidom uhličitým je overená a referenciami doložená metóda, ktorá výrazne menej zaťažuje životné prostredie oproti použitiu minerálnych kyselín. Tento postup nachádza široké uplatnenie nielen v stavebníctve a banskej činnosti, ale aj v ďalších odvetviach priemyslu, kde vznikajú procesné odpadové vody s vysokým pH, ktoré je nutné neutralizovať. Jedná sa napríklad o metalurgiu, sklárstvo, chemickú výrobu, hutníctvo, energetiku, potravinárstvo atď.

Zavedenie neutralizácie pomocou CO_2 dáva prevádzkovateľovi k dispozícii spoľahlivú, automatickú a rokmi overenú technológiu bez vedľajších nežiaducich vplyvov na kvalitu vody či bezpečnosť prevádzky. Naviac sa jedná z možných alternatív o investične a prevádzkovo zaujímavú technológiu, ktorá navyše nevyžaduje častú obsluhu, či servisnú činnosť.

ODSTRAŇOVÁNÍ FOSFORU PŘI TERCIÁRNÍM ČIŠTĚNÍ ODPADNÍCH VOD METODOU SRÁŽENÍ A MEMBRÁNOVÉ FILTRACE

Lenka Miklíková, Martin Pečenka, Daniel Pliska, Jiří Wanner

VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha

Úvod:
Vývoj technologií pro odstraňování fosforu začal v 50. letech 20. století v reakci na problém eutrofizace. Odstraňování probíhalo zpočátku chemickým srážením, které zůstává dodnes jednou z nejvyužívanějších technologií. Dalšími technologiemi, které se využívají k terciárnímu odstraňování fosforu, jsou např. magnetická separace, sorpce, krystalizace nebo iontová výměna. [1]

Chemické srážení fosforu na odtocích z městských čistíren odpadních vod nám pomáhá odstranit zbytkové koncentrace fosforu, které nebyly odstraněny v biologickém stupni. V Evropě se ke srážení fosforu nejčastěji používají soli hliníku nebo železa. [2] Srážením solemi hliníku nebo železa dochází ke vzniku nerozpustných sloučenin v podobě fosforečnanů a zároveň dochází k tvorbě hydroxidů [3].

$$M^{3+} + PO_4^{3-} \rightarrow MPO_4 \downarrow$$
$$M^{3+} + 3H_2O \rightarrow M(OH)_3 + 3H^+$$
$$(M \rightarrow Al^{3+} \text{ nebo } Fe^{3+})$$

Průběh reakce se odvíjí od molárního poměru P:M a pH. Vzniklé sraženiny se z vody odstraňují sedimentací nebo filtrací, poté jsou odvodněny nebo sušeny. [3] Produkty srážení jsou zatím bohužel nerecyklovatelné, nenalézají využití ani v průmyslu, ani v zemědělství jako hnojivo (kvůli biologické nedostupnosti fosforu ve sraženině) [2].

Mezi metody odstraňování sraženiny po terciárním srážení fosforu patří např. sedimentace, filtrace (písková, membránová) nebo flotace [4]. Pomocí **sedimentace** lze dosáhnout odtokových koncentrací celkového fosforu okolo **0,1 mg/l** (s přítokem 1 mg/l). V případě, že je za sedimentaci zařazena ještě písková filtrace, uvádí se, že je možné dosáhnout odtokové koncentrace celkového fosforu 0,05 mg/l. [5] Mezi nejčastěji využívané technologie separace sraženiny po terciárním srážení pomocí sedimentace patří technologie ActiFlo, DensaDeg nebo Claricone [6-8]. **Pískovou filtrací** je možné dosáhnout odtokové koncentrace celkového fosforu **0,05 mg/l** (s přítokem 1 mg/l) [5]. Mezi používané pískové filtry pro terciární odstraňování fosforu patří např. nepřetržitě pracující pískový filtr DynaSand nebo systém dvou za sebou zapojených kontinuálně pracujících pískových filtrů DualSand [5, 9]. Písková filtrace bývá využívána jako samostatné čištění nebo jako dočištění odtoku za sedimentací [5]. Pomocí **membránové filtrace** lze dosáhnout vysoké kvality odtoku vyčištěné odpadní vody [10]. V USA je membránová filtrace na čistírnách odpadních vod využívána k odstraňování zbytkového fosforu, dusíku a nerozpuštěných látek na odtoku, kdy je následně voda využívána k výrobě pitné vody, v průmyslových podnicích, na zavlažování městských parků nebo v zemědělství [11]. Výrobci, prodávající membránové systémy např. Zenon ZeeWeed (ultrafiltrace, dutá vlákna z PVDF) nebo US Filter Memcor (ultrafiltrace, mikrofiltrace, dutá vlákna z PVDF), obvykle uvádějí, že lze dosáhnout odtokové koncentrace celkového fosforu **pod 0,1 mg/l**, při počáteční koncentraci fosforu 1 mg/l [5, 12, 13].

Tab. 1 Porovnání výhod pískové a membránové filtrace [14]

Písková filtrace	**Membránová filtrace**
není absolutní filtrační bariéra	absolutní filtrační bariéra
nepravidelná porozita materiálu	pravidelná porozita materiálu
účinnost filtrace je ovlivněna kolísáním kvality vstupní vody	účinnost filtrace není ovlivněna kolísáním kvality vstupní vody
neodstraňuje spolehlivě bakterie	odstraňuje spolehlivě bakterie
nelze provádět test integrity filtru	lze provádět test integrity filtru
vysoká spotřeba poplachové vody	nízká spotřeba poplachové vody
větší nárok na prostor	3 - 4 x nižší prostorové nároky

Výběrem vhodné kombinace odděleného chemického srážení fosforu a následné filtrace lze na odtoku z čistíren odpadních vod dosáhnout zbytkové koncentrace celkového fosforu 0,02 – 0,1 mg/l a tím splnit zpřísněné limity chystané novely Nařízení vlády č. 401/2015 Sb. (viz tab. 2). [15]

Tab. 2 Nařízení vlády č. 401/2015 Sb. a jeho novela – tabulka příloha 7 – Dosažitelné hodnoty koncentrací celkového fosforu na odtoku z městských čistíren odpadních [16, 17]

	Současnost			**Novela[1)]**
	koncentrace		**účinnost [%]**	**koncentrace**
EO	**prům. [mg/l]**	**max. [mg/l]**		**prům. [mg/l]**
< 500	-	-	-	1 - 3
500 / 2000	-	-	-	1 - 2
2001 / 10 000	2	5	75	1 – 1,5
10 000 / 100 000	1,5	3	80	0,2 – 0,5* ; 0,5 – 0,8
> 100 000	0,7	2	85	0,15 – 0,3* ; 0,3 – 0,5

1) Odhad intervalu dosažitelných parametrů odpadní vody, vyčištěné za použití BAT.
** Hodnoty z tohoto intervalu se použijí pouze při stanovení emisních limitů pro odpadní vody, vypouštěné do vodních útvarů povrchových vod se zvláštní ochranou, z nichž jsou vody používány pro vodárenské účely či užívány pro koupání osob nebo jsou stanoveny jako lososové vody.*

Výsledky a diskuze

V rámci laboratorního testování byly provedeny experimenty sestávající z navazujících procesů koagulace, sedimentace, pískové filtrace a membránové filtrace, kdy k testování byla použita biologicky vyčištěná odpadní voda. Cílem testování bylo ověřit účinnost odstranění vysráženého fosforu na pískovém filtru a na membráně.

Byly testovány dva typy membrány:

Tab. 9 Testované membrány

Označení membrány	**ZeeWeed®10 (Suez)**	**MF L (UTB Zlín)**
velikost pórů	0,04 µm (ultrafiltrace)	1 µm (mikrofiltrace)
typ membrány	duté vlákno	desková
materiál membrány	PVDF	PVDF nanovlákna na PET podkladu

Obr. 9 Testované technologie (zprava písková filtrace, ultrafiltrace ZeeWeed®10, mikrofiltrace MF L)

Testy probíhaly následovně – po nadávkování koagulantu (roztok síranu železitého 4,12%) ve dvou molárních poměrech Fe:P = 4 a 6, následovala fáze rychlého míchání (30 sekund, 200 rpm), fáze pomalého míchání (10 minut, 10 rpm) a fáze sedimentace (10 minut). Po sedimentaci následovala písková filtrace. Průtok pískovým filtrem byl nastaven na 25 l/h. Písková filtrace byla testována samostatně i v kombinaci s membránovou filtrací, kde pískový filtr sloužil jako ochrana membrány před vysokou koncentrací NL. Během filtrace byly odebírány vzorky pro stanovení zbytkové koncentrace celkového fosforu a železa.

Tab. 10 Výsledky testování – molární poměr Fe:P = 4

Fe:P = 4	**Pc. [mg/l]**			**Fe [mg/l]**		
	PF	ZeeWeed	MF L	PF	ZeeWeed	MF L
surová voda	1,6	0,88	0,94	0,35	0,05	-
po koagulaci	0,64	0,64	0,46	4,09	1,98	-
po pískové filtraci	0,14	0,19	0,09	0,24	<0,02	-
za membránou	-	0,10	0,07	-	<0,02	-
účinnost odstranění	91 %	89 %	93 %	-	-	-

Tab. 11 Výsledky testování – molární poměr Fe:P = 6

Fe:P = 6	**Pc. [mg/l]**			**Fe [mg/l]**		
	PF	ZeeWeed	MF L	PF	ZeeWeed	MF L
surová voda	1,4	0,96	0,85	0,17	0,6	0,23
po koagulaci	0,08	0,39	0,24	3,1	2,3	2,0
po pískové filtraci	0,05	0,18	0,05	0,09	0,8	0,18
za membránou	-	0,09	0,05	-	0,19	0,04
účinnost odstranění	96 %	91 %	94 %	-	-	-

Závěr

Z provedených experimentů lze vyvodit tyto hlavní závěry:

1) Během pokusů s terciárním srážením fosforu bylo dosahováno koncentrací 0,2 mg/l.
2) Zbytková koncentrace celkového fosforu závisela na zvyšování molárního poměru Fe:P.
3) Při použití pískové filtrace s dobře vypraným filtrem bylo dosahováno koncentrací celkového fosforu pod 0,2 mg/l a koncentrací železa pod 0,3 mg/l.
4) Při použití membránové mikrofiltrace v kombinaci s pískovým filtrem bylo dosahováno koncentrace celkového fosforu pod 0,1 mg/l a železa pod 0,1 mg/l.
5) Při použití membránové ultrafiltrace v kombinaci s pískovým filtrem bylo dosahováno koncentrace celkového fosforu 0,1 mg/l a méně a železa pod 0,2 mg/l.
6) Všemi třemi technologiemi – pískovou filtrací, membránovou mikrofiltrací i membránovou ultrafiltrací bylo dosahováno srovnatelných výsledků. Z toho vyplývá, že písková filtrace se jeví jako dostačující technologií k separaci sraženiny po terciárním srážení fosforu, je však nutné vyzkoušet tyto technologie v provozu a přihlédnout k provozním podmínkám (rychlost zanášení filtrů, spotřeba prací vody, spotřeba chemikálií apod.).

Poděkování

Tento výstup vznikl v rámci projektu Specifického vysokoškolského výzkumu – projekt č. A2_FTOP_2020_037 a A1_FTOP_2020_002. Dále byl tento výzkum financován Technologickou Agenturou České republiky v rámci projektu TH04030202.

Literatura:

1. Morse, G.K., et al., Review: Phosphorus removal and recovery technologies. Science of The Total Environment, 1998. 212(1): p. 69 - 81.
2. Yousef, M. and J. Vidlář, STUDIE CHEMICKÉHO SRÁŽENÍ ORTHOFOSFOREČNANŮ NA ÚČOV OSTRAVA in Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava. 2002. p. 49 - 56.
3. Herka, M., MONITORING OBSAHU FOSFORU A DUSÍKU V ODPADNÍCH VODÁCH. 2014, VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ: Brno.

4. Wanner, J., Konkrétní požadavky a příklady řešení terciárního dočištění odpadních vod v EU. 2018: Praha.
5. Hugh, G., P.E. Tozer, and W. Curran, STUDY OF FIVE PHOSPHORUS REMOVAL PROCESSES SELECT COMAG™ TO MEET CONCORD, MASSACHUSETTS' STRINGENT NEW LIMITS.
6. veoliawatertechnologies.com. ACTIFLO® is a high rate clarifier exclusively developed and patented by Veolia Water Technologies. [cited 2019 20.10.].
7. suezwaterhandbook.com. Sludge recirculation settling tank – thickener : the densadeg. 20.10.2019].
8. mcdermott.com. ClariCone® Solids Contact Clarifier. 2019 [cited 2019 21.10.].
9. Fraser, B., The DynaSand Filter, A. WATER, Editor., aimwater.com.au/.
10. Wanner, J., Konkrétní požadavky a příklady řešení terciárního dočištění odpadních vod v EU. 2018: Praha.
11. National, et al., Understanding Water Reuse, in Understanding Water Reuse - Potential for Expanding the Nation's Water Supply Through Reuse of Municipal Wastewater. 2012, The National Academies Press: Washington, D.C.
12. evoqua.com. MEMCOR® CP PRESSURIZED ULTRAFILTRATION SYSTEMS. [cited 2019 21.10.].
13. suezwatertechnologies.com. ZeeWeed* Ultrafiltration. [cited 2019 22.10.].
14. Špinar, B. Využití membránové mikrofiltrace pro přípravu pitné vody in Pitná voda 2010. 2010.
15. Foller, J., Účinné metody srážení fosforu v odpadních vodách.
16. Nařízení vlády č. 401/2015 Sb. - Nařízení vlády o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech. 2015.
17. Wanner, J., B. Krňávek, and M. Srb, Novela vodního zákona z pohledu CzWA, in Nové metody a postupy při provozování ČOV. 2016: Moravská Třebová. p. 22 - 30.

VYHODNOCENÍ SPECIFICKÝCH PARAMETRŮ NA POLOPROVOZNÍ JEDNOTCE TERCIÁRNÍHO ČIŠTĚNÍ ODPADNÍCH VOD

Adéla Puškáčová, Eliška Vobecká, Martin Pečenka, Jiří Wanner

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
Ústav technologie vody a prostředí, VŠCHT Praha

Abstrakt
Tento příspěvek se zaměřuje na vybrané specifické ukazatele znečištění biologicky vyčištěné městské odpadní vody, která byla použita jako přítok na poloprovozní jednotku terciárního čištění. Její odtok by měl sloužit k případnému znovuvyužití pro zavlažování zeleně, mytí silnic a chodníků, závlahu sportovních hřišť apod. Většina základních fyzikálně-chemických ukazatelů znečištění po mechanicko-biologickém stupni čištění již splňuje požadavky na opětovné používání odpadní vody. Mikrobiologické ukazatele jsou monitorovány díky pravidelným odběrům vzorků a vyhodnocovány z hlediska kvality upravované vody. Příspěvek se však konkrétně zaměřuje na těžké kovy, mikronutrienty a bor, který je typickým ukazatelem antropogenního znečištění. Dále se věnuje parametrům souvisejícím s možným zasolováním půd a řadě mikropolutantů, především léčiv. Všechny tyto parametry mohou totiž představovat potenciální riziko pro zavlažované rostliny, půdu, ale i celý ekosystém či lidské zdraví, a to zejména při dlouhodobém zavlažování vyčištěnou odpadní vodou.

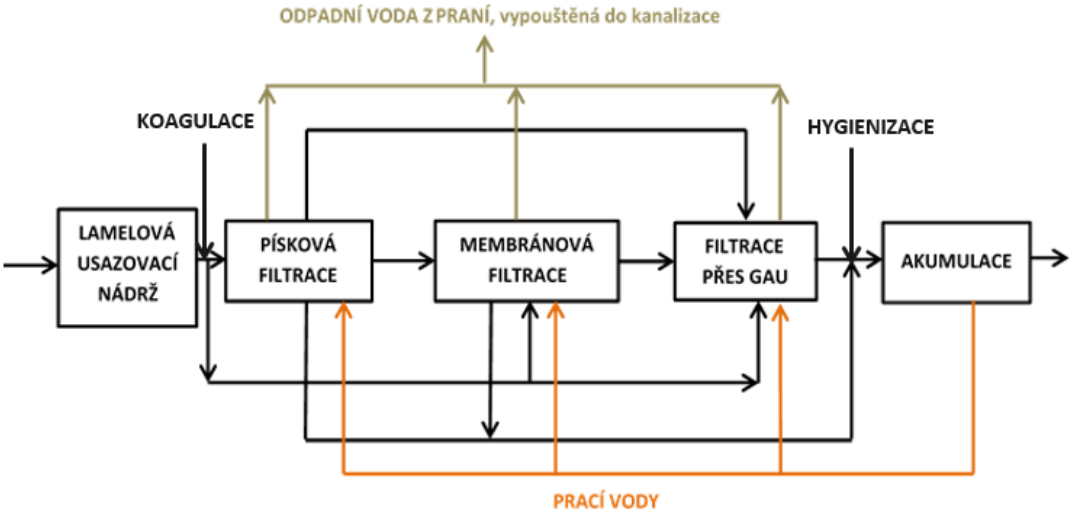
Klíčová slova
Recyklace odpadních vod, terciární čištění, mikropolutanty, těžké kovy, sírany, chloridy

Úvod

Se změnami klimatu a vzrůstajícím suchem, ale i se zvyšujícími se požadavky na kvalitu pitné vody, klesá dostupnost vodních zdrojů. Proto je nutné hledat alternativní zdroje vody. Jedním z možných řešení tohoto problému je recyklace odpadní vody, která je příkladem aplikace zásad cirkulární ekonomiky a principu trvale udržitelného rozvoje ve vodním hospodářství.
Poloprovozní jednotka terciárního čištění odpadních vod slouží k vyhodnocení jednotlivých technologických operací terciárního čištění z hlediska možnosti recyklace odpadní vody. Vyčištěná odpadní voda z poloprovozní jednotky by mohla být využita k různým účelům, např. pro zavlažování městské zeleně nebo pro čištění chodníků a silnic. Vyčištěná odpadní voda z jednotlivých stupňů poloprovozní jednotky je pravidelně monitorována a posuzována z hlediska základních fyzikálně-chemických a mikrobiologických ukazatelů. Mezi rizika znovuvyužití odpadní vody, zejména při její dlouhodobé aplikaci, můžeme však zařadit také zvýšený obsah kovů, mikropolutantů, či zvýšený obsah rozpuštěných solí. Tento příspěvek se tedy soustředí na tyto vybrané specifické parametry a jejich posouzení z hlediska stávající legislativy.

Metodika

Poloprovozní jednotka
Schéma poloprovozní jednotky je znázorněno na *Obrázku 1*. Nátok na poloprovozní jednotku terciárního čištění odpadních vod je tvořen odtokem z městské čistírny odpadních vod, kde je jednotka umístěna. Jednotka je provozována ve spolupráci s Pražskými vodovody a kanalizacemi, a.s. Do nátoku na jednotku je možnost dávkování železitého koagulantu a organického polymeru. Po průtoku lamelovou usazovací nádrží prochází voda pískovým filtrem, ultrafiltrační membránou (velikost pórů 0,08 μm) a filtrem s granulovaným aktivním uhlím. Dále je voda hygienicky zabezpečena chlornanem sodným, UV lampou či kombinací obou metod. Voda dále putuje do akumulační nádrže. Tyto technologie je možné různě kombinovat. Pro kontrolu kvality upravované vody jsou po každém technologickém stupni pravidelně odebírány vzorky vody.



Obrázek 2: Schéma poloprovozní jednotky terciárního čištění odpadních vod

Analýzy

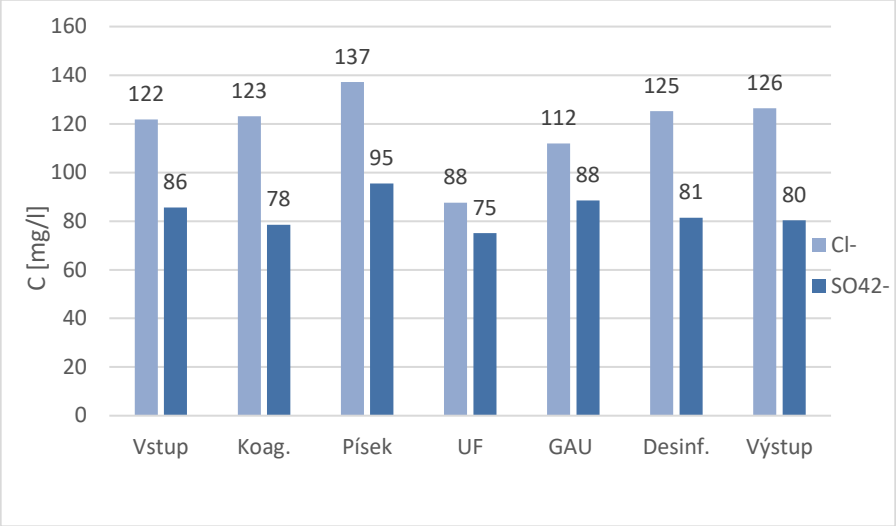
Mikropolutanty byly analyzovány pomocí LC-MS/MS. Pomocí F-AAS byly analyzovány Fe, Zn, Pb a Cr. Prvky Mn, Cu, Ni, As a B byly analyzovány pomocí ICP-OES. Sírany byly stanoveny metodou s pevným chloridem barnatým, chloridy byly stanoveny metodou s thiokyanatanem rtuťnatým (ČSN 75 7422).

Z legislativních předpisů byla pro vyhodnocení vhodnosti vyčištěné odpadní vody pro závlahy použita norma ČSN 75 7143 – *Jakost vody pro závlahu* z roku 1992, a dále dokument *Wastewater treatment and use in agriculture* od Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) z téhož roku, který se však zabývá závlahami v zemědělství. V současné době je pro hodnocení vhodnosti vyčištěných odpadních vod pro závlahy k dispozici také Nařízení Evropského parlamentu a Rady (EU) 2020/741 ze dne 25. května 2020 o minimálních požadavcích na opětovné využívání vody, která vstoupí v platnost 26.6. 2024, a to závazně pro všechny členské státy EU. Tato norma však nedefinuje požadavky na námi posuzované parametry.

Výsledky a diskuze

Sírany a chloridy

Na *Obrázku 2* jsou znázorněny průměrné hodnoty koncentrací chloridů a síranů za jednotlivými technologickými stupni. Dle ČSN 75 7143 spadá odpadní voda z hlediska koncentrací chloridů a síranů již při nátoku na poloprovozní jednotku do třídy I (pro chloridy do 300 $mg \cdot l^{-1}$, pro sírany do 250 $mg \cdot l^{-1}$) – voda vhodná pro závlahy. FAO požadavky na koncentraci těchto iontů v závlahové vodě nedefinuje.



Obrázek 3: Průměrné koncentrace síranů a chloridů v jednotlivých stupních terciárního čištění

Těžké kovy, mikronutrienty a bor

Tabulka 1 udává průměrné hodnoty všech námi stanovovaných kovů. Během procesu překročily limit měď, olovo a kadmium. Na výstupu z poloprovozní jednotky pouze koncentrace olova mírně přesahuje limit stanovený pro I. třídu (voda vhodná pro závlahy) dle ČSN 75 7143 (do 0,05 $mg \cdot l^{-1}$). Dle FAO všechny níže uvedené prvky splňují na výstupu z poloprovozní jednotky maximální koncentrace vhodné pro závlahy v zemědělství.

Tabulka 8: Průměrné koncentrace těžkých kovů, mikronutrientů a boru v jednotlivých stupních terciárního čištění

C [mg/l]	Vstup	Koag.	Písek	UF	GAU	Desinf.	Výstup	Limit ČSN 75 7143			Limit FAO
								I.tř	II.tř.	III.tř.	
Fe	0,040	0,028	0,036	0,022	0,025	0,025	0,025	10	100	>100	5,0
Mn	0,057	0,056	0,059	0,059	0,049	0,061	0,059	3	5	>5	0,20
Cu	0,050	0,045	0,046	0,068	0,012	0,041	0,040	0,5	2	>2	0,2
Zn	0,043	0,031	0,031	0,015	0,028	0,031	0,023	1	2	>2	2,0
Pb	0,051	0,049	<0,05	<0,05	<0,05	0,05	0,051	0,05	0,1	>0,1	5,0
Ni	0,032	0,022	0,02	0,018	0,01	0,014	0,022	0,1;	0,2	>0,2	0,20
Cd	0,018	0,011	0,011	0,011	<0,01	0,012	<0,01	0,01	0,02	>0,02	0,01
Cr	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,2	0,5	>0,5	0,1
As	0,030	0,016	0,037	0,025	0,032	0,021	0,025	0,05	0,1	>0,1	0,1
B	0,106	0,089	0,089	0,091	0,083	0,083	0,093	0,5	1	>1	0,7

Mikropolutanty

Výčet stanovovaných mikropolutantů je znázorněn v *Tabulce 2*, která uvádí průměrné hodnoty za celé sledované období (únor až červenec 2020). Celkem bylo analyzováno 23 mikropolutantů. Šest z nich bylo již na vstupu na poloprovozní jednotku pod mezí detekce. Celkem 4 mikropolutanty (diklofenak, kyselina salicylová, acesulfam draselný a sukralóza) přesáhly koncentraci 1 000 $ng \cdot l^{-1}$. Na výstupu z poloprovozní jednotky tuto koncentraci přesáhla ze stanovovaných mikropolutantů pouze sukralóza, účinnost jejího odstranění však přesáhla 54 %.

Sukralóza je umělé sladidlo, které však není bioakumulativní a má nízký sorpční potenciál v životním prostředí. Její předpokládaná koncentrace bez účinku je 0,93 mg·l^{-1}.

Tabulka 9: Průměrné koncentrace mikropolutantů v jednotlivých stupních terciárního čištění

C [ng/l]	Vstup	Koagulace	Písek	UF	GAU	Dezinf.	Výstup
Ibuprofen	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Naproxen	178	166	175	165	8	105	108
Diklofenak	**1 506**	**1 580**	**1 463**	**1 154**	<LOD	411	449
Paracetamol	15	15	12	13	<0,20	8	9
Kys. salicylová	**9 998**	**1 570**	310	232	28	62	106
Nimesulid	22	22	22	13	3	8	9
Karbamazepin	570	554	567	438	<0,20	201	253
Karbamazepin-10,11-epoxid	45	49	46	35	<0,20	19	19
Fluoxetin	7	8	5	3	<LOD	1	1
Estron	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
17β-estradiol	<10	7	<LOD	<LOD	<LOD	6	6
17α-etinylestradiol	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Estriol	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Testosteron	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
Sulfamethoxazol	741	772	693	596	<LOD	345	241
Trimetoprim	356	382	307	262	45	185	218
Erytromycin	124	107	129	185	<LOD	99	82
Acesulfam draselný	869	862	952	**1080**	<LOD	462	486
Sacharin	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Aspartam	6	<LOD	<LOD	5	<LOD	3	<LOD
Sukralóza	**16 078**	**16 000**	**15 344**	**11 160**	4	**6 126**	**7 334**
Neotam	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Neohesperidin dihydrochalkon	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

Závěr

Tento příspěvek je zaměřen na výše zmíněné specifické parametry recyklované městské odpadní vody. Z hlediska koncentrací síranů a chloridů spadá námi sledovaná voda ve všech technologických krocích čištění do I. třídy (voda vhodná pro závlahy) dle ČSN 75 7143. Pro mikropolutanty v recyklované odpadní vodě nejsou stanoveny limity, jejich vliv na půdu či rostliny zavlažované takovou vodou je však v současnosti předmětem bádání. Sedm z 23 sledovaných mikropolutantů bylo na výstupu z jednotky pod mezí detekce, koncentraci 1 000 ng·l^{-1} přesáhla pouze sukralóza. U analýz těžkých kovů mírně přesahuje limit pro I. třídu pouze olovo. Ostatní analyzované prvky splňují jak limity uvedené ČSN 75 7143 pro I. třídu, tak i limity FAO. Obecně lze říci, že námi sledovaná vyčištěná městská odpadní voda dlouhodobě splňuje limity pro závlahy.

Poděkování
Publikace byla vytvořena v rámci projektu TAČR TH03030080 „Recyklace odpadních vod pro využití ve vodním hospodářství měst budoucnosti“.

Literatura

ČSN 75 7143. Jakost vod. Jakost vody pro závlahu. [Online]. 1992
Pescod, M. B. Wastewater treatment and use in agriculture – FAO irrigation and drainage paper. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, 1992. ISBN 92-5-103135-5
Nařízení Evropského parlamentu a Rady (EU) 2020/741 ze dne 25. května 2020 o minimálních požadavcích na opětovné využívání vody. [Online]. Dostupné z: http://eurlex.europa.eu/
Tollefsen, K. E.; Nizzetto, L.; Hugget, D. B. Presence, fate and effects of the intense sweetener sucralose in the aquatic environment. Science of the Total Environment [Online] 2012, 510-516. DOI: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.060.