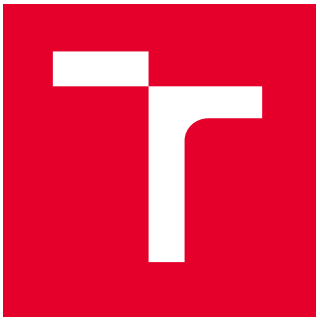


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

ČIŠTĚNÍ KONCENTRÁTU Z REVERZNÍ OSMÓZY POMOCÍ POKROČILÝCH OXIDAČNÍCH PROCESŮ

PURIFICATION OF REVERSE OSMOSIS CONCENTRATE USING ADVANCED OXIDATION PROCESSES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE — **Leona Bačovská**

AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE — **Mgr. Martina Repková, Ph.D.**

SUPERVISOR

BRNO 2023

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA CHEMICKÁ

Zadání bakalářské práce

Číslo práce:	FCH-BAK1862/2022	Akademický rok: 2022/23
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Studentka:	**Leona Bačovská**	
Studijní program:	Aplikovaná analytická, environmentální a forenzní chemie	
Studijní obor:	bez specializace	
Vedoucí práce:	**Mgr. Martina Repková, Ph.D.**	

Název bakalářské práce:

Čištění koncentrátu z reverzní osmózy pomocí pokročilých oxidačních procesů

Zadání bakalářské práce:

1) Vypracování literární rešerši na téma tlakové membránové procesy pro čištění a úpravu vody, pokročilé oxidační procesy se zaměřením na reakční systémy UV/H2O2, UV/H2O2/O3 a UV/O3 a možnosti jejich využití pro čištění koncentrátu z reverzní osmózy.
2) Na základě vypracované literární rešerše navrhnout laboratorní experimenty za účelem kvantifikace účinnosti degradace vybraných polutantů v modelových vodách a případně následně v reálných vzorcích koncentrátu.
3) Statistické zpracování a analýza získaných dat
4) Interpretace, diskuse a shrnutí dosažených výsledků.

Termín odevzdání bakalářské práce: 22.5.2023:

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

Leona Bačovská studentka	Mgr. Martina Repková, Ph.D. vedoucí práce	vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2023

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

Abstrakt

Tato bakalářská práce sleduje možnost využití pokročilých oxidačních procesů (AOP) na degradaci tenzidů v koncentrátu z reverzní osmózy z odpadních vod z prádelen. V teoretické části nabízí aktuální pohled na problematiku čištění a likvidaci koncentrátu z reverzní osmózy a čištění prádelenských odpadních vod, a dále vysvětluje princip AOP. V experimentální části byl jako modelový aniontový tenzid vybrán dodecylsíran sodný. Degradace dodecylsíranu sodného byla sledována v destilované vodě, v prádelenské modelové vodě a ve vzorku reálného koncentrátu. Všechny experimenty probíhaly na poloprovozní AOP jednotce a byly použity tyto tři reakční systémy: UV/H_2O_2, UV/O_3 a $UV/H_2O_2/O_3$. V destilované vodě a v prádelenské modelové vodě byla prokázána účinnost všech zmiňovaných systémů, kdy došlo ke snížení koncentrace dodecylsíranu sodného o 68 – 69 % v destilované vodě, a o 53 – 56 % v prádelenské modelové vodě. Ve vzorku reálného koncentrátu byl nejúčinnější systém UV/H_2O_2, kdy došlo ke snížení aniontových tenzidů o 73 %.

Abstract

This bachelor thesis investigates the possibility of using advanced oxidation processes (AOPs) for the degradation of surfactants in laundry wastewater reverse osmosis concentrate. The theoretical part offers an up-to-date perspective on the treatment and disposal of reverse osmosis concentrate and laundry wastewater treatment, and further explains the principle of AOPs. In the experimental part, sodium dodecyl sulfate was selected as a model anionic surfactant. The degradation of sodium dodecyl sulfate was monitored in distilled water, in artificial laundry wastewater and in a real concentrate. All experiments were conducted on a semi-operational AOP unit and the following three reaction systems were used: UV/H_2O_2, UV/O_3 and $UV/H_2O_2/O_3$. The effectiveness of all three mentioned systems was demonstrated, with a degradation in sodium dodecyl sulfate concentration of 68 – 69 % in distilled water and 53 – 56 % in artificial laundry wastewater. In the real concentrate, the UV/H_2O_2 system was the most effective system when there was a 73 % degradation in anionic surfactants.

Klíčová slova

Koncentrát, reverzní osmóza, pokročilé oxidační procesy, prádelenské odpadní vody, aniontové tenzidy, dodecylsíran sodný

Key words

Reverse Osmosis Concentrate, Advanced Oxidation Processes, Laundry Wastewater, Anionic Surfactants, Sodiumdodecyl Sulfate

BAČOVSKÁ, Leona. *Čištění koncentrátu z reverzní osmózy pomocí pokročilých oxidačních procesů* [online]. Brno, 2023 [cit. 2023-05-22]. Dostupné z: https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/147805. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí práce Martina Repková.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

Poděkování

Mé velké poděkování patří Mgr. Martině Repkové, Ph.D. za odborné vedení, cenné připomínky, ochotu, vstřícný přístup a za čas, který mi v průběhu psaní práce věnovala. Dále bych také velmi ráda poděkovala Ing. Marku Minichovi za konzultace, objektivní připomínky a asistenci při práci v laboratoři a za čas, který mi v průběhu psaní práce věnoval. Poděkování patří také rodině a partnerovi za podporu během studia a psaní závěrečné práce.

Obsah

1 Úvod 7
2 Teoretická část 8
2.1 Membránové procesy 8
2.1.1 Princip membránových procesů 8
2.2 Tlakové membránové procesy 9
2.2.1 Mikrofiltrace 10
2.2.2 Ultrafiltrace 10
2.2.3 Nanofiltrace 10
2.2.4 Reverzní osmóza 10
2.2.5 Membrány 11
2.2.6 Membránové moduly 12
2.2.7 Koncentrát z reverzní osmózy 14
2.2.8 Čištění koncentrátu z reverzní osmózy 17
2.3 Pokročilé oxidační procesy 18
2.3.1 Hydroxylový radikál 18
2.3.2 Využití pokročilých oxidačních procesů 19
2.3.3 Přehled jednotlivých pokročilých oxidačních procesů 20
2.3.4 Proces UV/H_2O_2 20
2.3.5 Ozon 21
2.3.6 Proces UV/O_3 a UV/O_3/H_2O_2 22
2.3.7 Výhody a nevýhody pokročilých oxidačních procesů 22
2.4 Tenzidy 23
2.4.1 Dodecylsíran sodný 23
2.4.2 Čištění odpadních vod obsahujících větší množství tenzidů 24
3 Cíle práce 26
4 Experimentální část 27
4.1 Použité chemikálie a pomůcky 27
4.2 Použité přístroje 27
4.3 Pracovní postupy 28
4.3.1 Degradace SDS v destilované vodě 28
4.3.2 Degradace SDS v prádelenské modelové vodě 29
4.4 Degradace aniontových tenzidů v koncentrátu z reverzní osmózy z prádelenské odpadní vody 30
4.4.1 Systém UV/H_2O_2 30

4.4.2 Systém UV/O_3 30
4.4.3 Systém UV/O_3/H_2O_2 30
4.5 Standardizace peroxidu vodíku 30
4.5.1 Standardizace odměrného roztoku $KMnO_4$ na kyselinu šťavelovou 30
4.5.2 Manganometrické stanovení peroxidu vodíku 30
4.6 Stanovení SDS 31
4.7 Stanovení ozonu 31
4.8 Stanovení $CHSK_{Cr}$ 31
4.9 Stanovení peroxidu vodíku 31
5 Výsledky a diskuze 33
5.1 Experimenty v destilované vodě 33
5.2 Experimenty v prádelenské modelové vodě 34
5.3 Experimenty ve vzorku reálného koncentrátu 36
6 Závěr 39
7 Seznam použité literatury 40
8 Seznam použitých zkratek 47
9 Seznam obrázků 47
10 Seznam tabulek 47
11 Seznam grafů 48

1 Úvod

S rapidní urbanizací a rozvojem průmyslových odvětví, například farmaceutického, textilního, prádelenského a těžebního, roste množství odpadní vody, která obsahuje perzistentní a toxické organické sloučeniny. Tyto biologicky obtížně rozložitelné sloučeniny mohou vykazovat karcinogenní a toxické účinky, a mohou tak vést k vážnému poškození zdraví a životního prostředí. Proto se vynalézají technologie, které umožní efektivní čištění nebo recyklaci těchto odpadních vod a minimalizují tak jejich negativní dopad na životní prostředí. Příkladem takové technologie je například reverzní osmóza.

Přestože je reverzní osmóza velmi účinná, vzniká při ní koncentrát, který obsahuje zakoncentrované množství polutantů obsažených v původní odpadní vodě. Koncentrát je obtížněji čistitelný než samotná odpadní voda a jeho čištění je nákladné a složité. V posledních letech se proto výzkum zaměřuje na využití pokročilých oxidačních procesů pro čištění koncentrátů z reverzní osmózy. Tyto procesy mají potenciál k účinnému rozkladu organických a anorganických látek v koncentrátech a mohou tak přispět k efektivnějšímu a ekologičtějšímu čištění odpadních vod. Pokročilé oxidační procesy jsou založené na generování hydroxylových radikálů. Využívají se především pro čištění odpadních vod. Výhodou je, že dokáží odstranit i látky, které konvenční mechanicko-biologická čistírna odpadních vod nedokáže účinně odstranit.

Tato bakalářská práce se konkrétně zabývá koncentrátem z prádelenských odpadních vod. Prádelenská odpadní voda obsahuje zejména velké množství tenzidů. Tenzidy jsou velmi perzistentní a ve vodě rozpustné kontaminanty. Jako modelový tenzid byl vybrán dodecylsíran sodný (SDS), neboť je používán nejčastěji v mnoha domácích i průmyslových detergentech, kosmetice a produktech osobní potřeby, jakou jsou například šampony nebo pěny na holení. Využití SDS se zvyšuje rok za rokem. Odhaduje se, že SDS dnes tvoří okolo 40 % ze všech využívaných detergentů. Nebezpečnost SDS tkví v jeho akumulaci v životním prostředí a organismech. SDS se řadí mezi xenobiotika a pokud se dostane do povrchových vod, může způsobit vážné poškození vodních ekosystémů.

2 Teoretická část

2.1 Membránové procesy

Historii membránových procesů lze datovat už od roku 1748, ve kterém byla popsána první polopropustná membrána. Dále byla v roce 1829 vynalezena dialýza Thomasem Grahamem. Následně byly v průběhu let definovány Fickovy zákony a zákonitosti toku plynů malými póry. Dalším důležitým milníkem byl začátek šedesátých let 20. století, kdy se začaly připravovat první výkonné membrány ze syntetických polymerů [1]. V současnosti našly tyto procesy uplatnění především při úpravě vody, zejména při čištění odpadních vod, výrobě pitných vod a odsolování vod. Dále se pak využívají ve zdravotnictví, potravinářství a při oddělování plynů a par [1, 2].

2.1.1 Princip membránových procesů

Membránové procesy se řadí mezi separační metody. Základem membránových procesů je polopropustná membrána [3]. Látky procházejí přes membránu a dochází k jejich separaci. O tom, které látky projdou a které látky budou membránou zadrženy, rozhodují [1]:

- vlastnosti membrány,
- vlastnosti látek procházejících membránou.

Pro úspěšnou separaci je nutná přítomnost hnací síly. Hnací síla umožňuje průchod látek membránou. Jako hnací síla může vystupovat rozdíl tlaku, teploty, koncentrace nebo elektrického pole, před a za membránou [1, 3]. Rozdílná koncentrace látek před a za membránou vede ke vzniku různého osmotického tlaku. Dochází k transportu látek. Z důvodu rozdílné velikosti částic a rozdílné interakce s membránou, se látky pohybují různě rychle. Obdobně jako je to u koncentrace, mohou být látky transportovány na základě rozdílných tlaků před a za membránou [3]. Jednotlivé typy se odlišují v různých velikostech tlakových rozdílů, transportním mechanismem a vlastnostmi membrány [4]. Podle hnací síly můžeme membránové procesy rozdělit na:

Procesy s gradientem tlaku:

- mikrofiltrace,
- ultrafiltrace,
- nanofiltrace,
- reverzní osmóza,
- separace plynů a par.

Procesy s gradientem chemického potenciálu:

- dialýza,
- pervaporace.

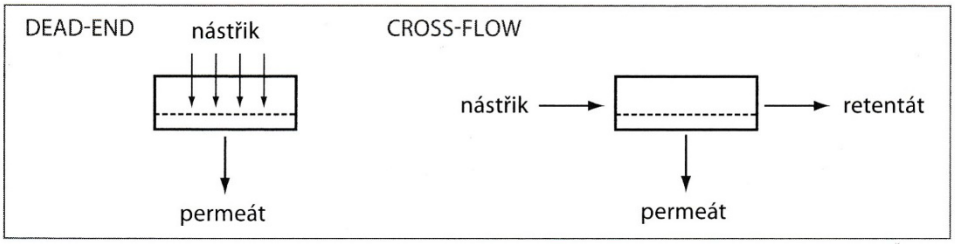
Procesy s gradientem elektrokinetického potenciálu:

- elektrodialýza,
- elektrodeionizace.

V momentě, kdy se provede nástřik látek na membránu, dochází k separaci [3]. Ta část nástřiku, které projde membránou, se nazývá permeát. Část nástřiku, která membránou neprojde se nazývá retentát. V případě reverzní osmózy se jedná o koncentrát. Nástřik na membránu lze provést dvěma způsoby:

- **dead-end** - nástřik je proveden přímo na membránu. U tohoto způsobu je nutné časté čištění, protože vzniká filtrační koláč,
- **cross-flow** - nástřik protéká rovnoběžně s povrchem membrány. Zpravidla zde nevzniká filtrační koláč.

Oba způsoby jsou znázorněné na obrázku 1 [1, 4].



Obrázek 1 Zobrazení dead-end a cross-flow nástřiku [4]

Mezi výhody membránových procesů patří zejména provoz za nízkých teplot a poměrně nízká energetická náročnost [3].

2.2 Tlakové membránové procesy

Membránové procesy, které využívají tlak jako hnací sílu separace, se nazývají tlakové membránové procesy [1, 5]. Průnik látek je dán rozdílnou velikostí pórů membrány a separovaných částic, rozdílnou difuzí a rozdílnými povrchovými vlastnostmi, jako je například náboj [4].

Tlakové membránové procesy můžeme dělit podle transmembránového tlaku na nízkotlaké (mikrofiltrace, ultrafiltrace) a vysokotlaké (nanofiltrace, reverzní osmóza). Přičemž velikost tlaku úzce souvisí s velikostí pórů. Odlišnosti ve výše zmíněných procesech spočívají ve velikostech používaných tlakových rozdílů, vlastnostech membrán a převažujícím transportním mechanismu. Postupujeme-li od mikrofiltrace, přes ultrafiltraci, nanofiltraci a reverzní osmózu, velikost separovaných částic se zmenšuje, a tedy i velikost pórů odpovídajících membrán je menší [3].

Tlakové membránové procesy jsou v posledních desetiletích zařazovány do mnoha výrobních procesů, jako je úprava vody, potravinářství, umožňují realizovat bezodpadové technologie a zpracovávat odpadní vody. Tlakové membránové procesy jsou aplikovány například i na recyklaci odpadních vod z prádelen. Při použití ultrafiltrace bylo zjištěno, že chemická spotřeba kyslíku, biochemická spotřeba kyslíku a tenzidy nebyly dostatečně separovány. Použití reverzní osmózy bylo nejvíce efektivní. Pomocí reverzní osmózy byla chemická spotřeba kyslíku snížena o 98,9 %, biochemická spotřeba kyslíku o 99,2 %, a skoro všechny tenzidy byly zdegradovány [6, 7]. Mezi výhody tlakových membránových procesů patří prostorová nenáročnost a vysoká účinnost separace, bez přídavků dalších chemikálií, takže nedochází k druhotné kontaminaci [4].

2.2.1 Mikrofiltrace

Mikrofiltrace (MF) je nejstarší technika z tlakových membránových procesů. Separace je založena na rozdílné velikosti částic. Velikost pórů membrány se nachází v rozsahu 0,05 – 10 μm. Probíhá za nízkého provozního tlaku [8]. Membrána se vyrábí z polymerů, například z polytetrafluorethylenu nebo polypropylenu. V některých případech se používají i anorganické materiály jako je keramika, sklo a kovy, hlavně kvůli jejich dobré chemické a tepelné odolnosti [4, 9]. Hlavní problém při mikrofiltraci je zanášení membrán. Z důvodu zabránění znečištění membrán a zvýšení membránové účinnosti, se mikrofiltrace spojuje s jinými fyzikálně-chemickými procesy jako je flotace, adsorpce a koagulace [10]. Mikrofiltrace je využívána především k dělení suspenzí, disperzí a při separaci bakterií. Často se zařazuje před reverzní osmózou, kde slouží k předčištění nástřiku [4, 9]. Konkrétně se mikrofiltrace uplatňuje například v čištění odpadních vod, potravinářství, biotechnologiích a ve farmaceutickém průmyslu [8].

2.2.2 Ultrafiltrace

Ultrafiltrace (UF) se používá na separaci látek s vysokou molekulovou hmotností: 10^3–10^6 Da. Velikost pórů membrány je zde 10 nm – 0,05 μm. Stejně jako mikrofiltrace probíhá za nízkého tlaku. Membrány jsou obvykle vyráběny z polymerů například z acetátu celulózy, polysulfonu a polyamidu, anebo z anorganických materiálů jako je Al_2O_3 a ZrO_2 [1, 4, 9]. Ultrafiltraci lze použít na získávání elektroforézních barev z oplachových vod a na zpracování odpadních vod z textilního a papírenského průmyslu. Dále se využívá i na úpravu pitných vod. Technologie, které využívají UF na úpravu pitné vody obsahují stupeň předúpravy, který zahrnuje například koagulační jednotku nebo adsorpci [4, 11]. Stejně jako MF se dá použít i jako předúprava před reverzní osmózou nebo nanofiltrací. Rozdíl mezi UF a MF spočívá ve vyšším hydrodynamickém odporu, který je způsoben menší velikostí pórů [1, 4, 9].

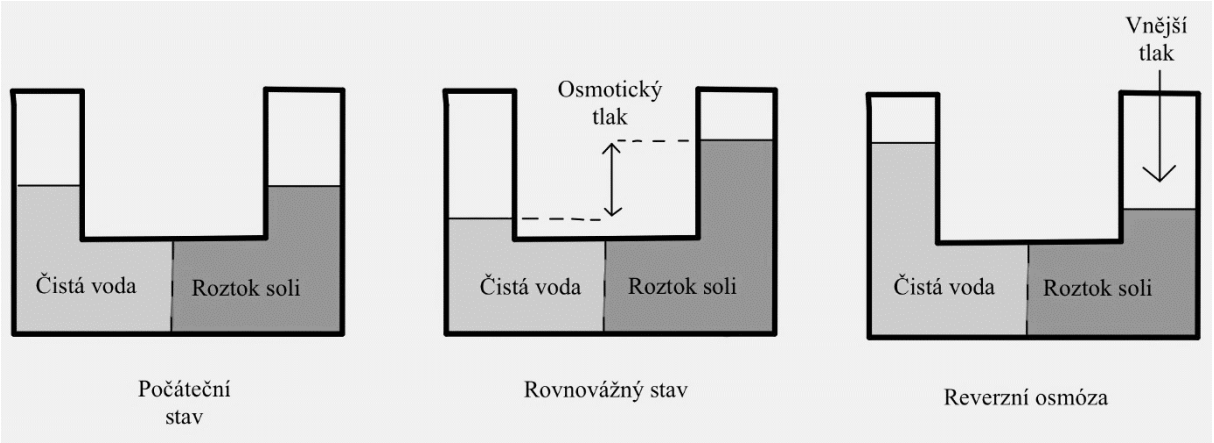
2.2.3 Nanofiltrace

Separace je u nanofiltrace (NF) založena na rozdílné rozpustnosti a difuzivitě. Velikost pórů se pohybuje kolem 2 nm. Je zde nutné překonat osmotický tlak a používaný transmembránový tlak je od 1 do 4 MPa [3]. Zařazuje se do vysokotlakých procesů. Pro nanofiltraci se používají dva druhy membrán, asymetrické anebo kompozitní. Asymetrická membrána obsahuje tenkou selektivní vrstvu, postupně přecházející do tlusté mikroporézní nosné vrstvy ze stejného polymeru. Kompozitní membrána má tři části, selektivní porézní část, mikroporézní část a část s netkanou textilií [4]. Nanofiltrační membrány jsou schopny zachytit většinu nízkomolekulárních látek včetně herbicidů, pesticidů. Od reverzní osmózy se odlišuje tím, že se provozuje při nižších tlacích s větším průtokem permeátu. Nanofiltrace se využívá při úpravě vody, např. při změkčování a odsolování vody. Dále se využívá v potravinářském průmyslu a při čištění odpadních vod [1].

2.2.4 Reverzní osmóza

Pro pochopení reverzní osmózy (RO) je nejdříve zapotřebí pochopit princip klasické osmózy. Osmóza je přirozený proces, kdy voda proudí skrz polopropustnou membránu z roztoku s nižší koncentrací rozpuštěných látek, do roztoku s vyšší koncentrací rozpuštěných látek. Voda proudí tak dlouho, až se ustanoví rovnováha koncentrací mezi oběma roztoky. Reverzní osmóza je pak proces, kdy se pomocí vnějšího tlaku překonává tlak osmotický, a tím dochází k obrácení toku vody z prostředí víc koncentrovaného, který má vyšší osmotický tlak do prostředí s nižším.

Na obrázku 2 je zobrazen princip RO. Na rozdíl od produkce dvou roztoků o stejné koncentraci dochází u RO k tvorbě jednoho vysoce koncentrovaného a druhého nízko koncentrovaného roztoku [13]. Od roku 1970 se reverzní osmóza začala hojně využívat v mnoha průmyslových odvětvích, a hlavně v technologiích na úpravu vody. Zejména se využívá při recyklaci odpadních vod, odsolování mořské vody a výrobě pitné vody [9, 12].



Obrázek 2 Popis reverzní osmózy [3]

Z důvodu zanášení membrány se před reverzní osmózu zařazují předčišťovací metody, jako je mikrofiltrace nebo ultrafiltrace.

Pro reverzní osmózu jsou v současnosti, stejně jako u nanofiltrace, nejčastěji používány membrány kompozitní. Selektivní vrstva je vyráběna obvykle z acetátu celulózy anebo polyamidu. Membrány pro reverzní osmózu z polyamidu jsou použitelné v širokém rozsahu pH 2 – 11. Pokud se ovšem do kontaktu s membránou dostane oxidační činidlo (chlor, peroxid), velmi rychle se ničí selektivní vrstva, proto je nutné provádět předúpravu vody. Membrány z acetátu celulózy jsou použitelné při pH 4 – 6. Velikost pórů membrány je méně než 1 nm [4, 14].

2.2.5 Membrány

Membrána musí být vyrobena z materiálu, který splňuje odpovídající selektivitu a minimální hydraulický odpor vůči toku permeátu membránou [1, 3]. Mezi důležité vlastnosti patří propustnost a selektivita. Propustnost je množství látky prošlé jednotkovou plochou membrány za jednotku času při jednotkové hnací síle. Selektivita je schopnost oddělit různé látky skrz membránu [3].

Membrány lze rozdělit podle [3]:

- chemického složení – homogenní, heterogenní,
- vnitřní struktury – symetrické, asymetrické,
- náboje – kladné, záporné, neutrální.

Homogenní membrány, jak už název napovídá, jsou vyrobené z jednoho materiálu a mají po celé své tloušťce stejnou strukturu. Tloušťka membrány je několik desetin až jednotky milimetru. Z toho vyplývá jejich základní nevýhoda – vyšší hydraulický odpor. Heterogenní membrány jsou tvořeny velmi tenkou aktivní vrstvou (desetiny až desítky mikrometrů), která je spojena s tlustší (desetiny až jednotky milimetru) porézní vrstvou ze stejného materiálu.

Selektivita separace je ovlivněna vlastnostmi aktivní vrstvy a porézní vrstva slouží pro zlepšení mechanických vlastností membrány [4].

2.2.6 Membránové moduly

Membránový modul je pouzdro, do kterého se vkládají membrány, aby byla zajištěna co nejlepší efektivita a funkčnost membrány. Moduly dokáží snížit nebo zabránit vzniku filtračního koláče [1]. Membránové moduly by měli splňovat tyto vlastnosti: snadnou a levnou výměnu membrán, snadný přístup při čištění, levnou výrobu, velkou specifickou plochu membrán a malou náchylnost na znečištění [4].

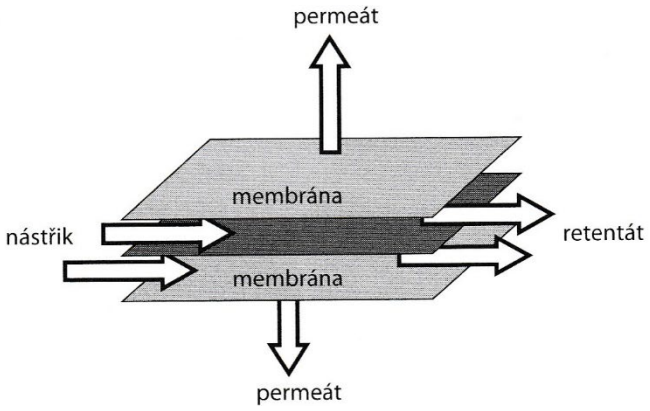
Rozlišují se dva základní typy membránových modulů. První z nich jsou deskové a spirálně vinuté moduly, které obsahují plošné membrány. Druhé z nich jsou trubkové, kapilární a moduly s dutými vlákny, které obsahují tubulární membrány [4]. Porovnání jednotlivých typů membránových modulů je znázorněno v tabulce 1.

Tabulka 1 Porovnání jednotlivých typů membránových modulů [15]

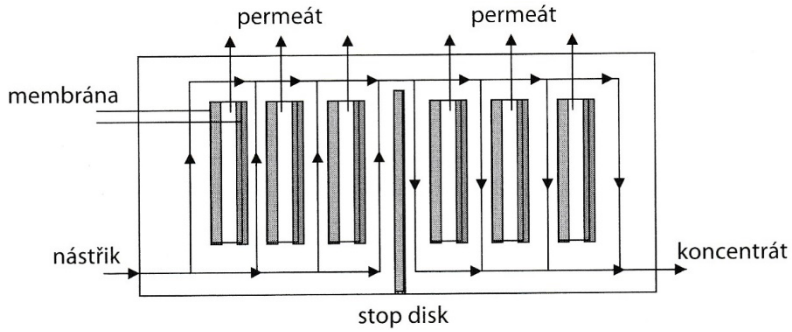
	Deskové	**Spirálově vinuté**	**Trubkové**	**S dutými vlákny**
Měrný aktivní povrch [m^2/m^3]	100 – 400	300 – 1000	<300	20 000 – 30 000
Čištění membrán	Dobré	Slabé	Velmi dobré	Slabé
Možné zanesení membrány	Střední	Vysoké	Nízké	Velmi vysoké
Relativní náklady na výrobu jednotky objemu permeátu	Vysoká	Střední	Vysoká	Nízká

2.2.6.1 Deskové moduly

Z konstrukčního hlediska jsou deskové moduly nejjednodušší. Membrány jsou zde zachycené v kovových rámech a jsou sendvičově umísťovány opakovaně za sebou v pravidelných sekcích jako na obrázku 3 [3, 4]. Mezi membránami a nosnou konstrukcí se nachází rozdělovač (*spacer*), který zabraňuje, aby se membrány slepily a umožňuje průchod permeátu [15]. Na obrázku 4 lze vidět znázornění dráhy tekutiny [4]. Nevýhodou těchto modulů je, že neumožňují dosahovat velkých měrných ploch. Tento typ se používá hlavně u elektromembránových procesů [3] a při čištění odpadních vod, které obsahují vysoké koncentrace suspendovaných částic [15].



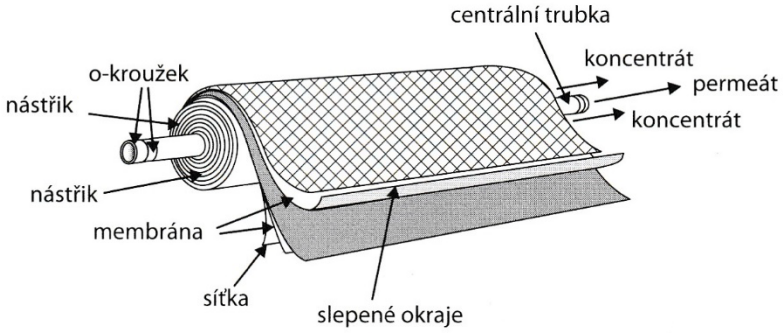
Obrázek 3 Zobrazení deskového modulu [4]



Obrázek 4 Dráha tekutiny v deskovém modulu [4]

2.2.6.2 Spirálně vinuté moduly

Tyto moduly jsou hojně využívány při úpravě pitné vody, konkrétně při reverzní osmóze a nanofiltraci [15, 16]. Svinutím membrán vznikne spirálový modul [3]. Skládá se z centrální trubky, na kterou jsou navinuty membrány a mezi membránami se nachází rozdělovací síťky. Permeát je odváděn centrální trubicí. Schéma modulu je znázorněno na obrázku 5. Nevýhodou je zde obtížné čištění [4]. Výhodou je naopak snadná výměna modulových prvků [15] a větší měrný aktivní povrch než u deskového modulu [4].

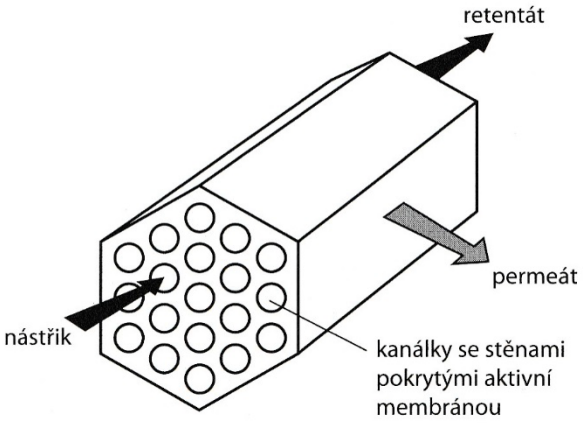


Obrázek 5 Průřez spirálově vinutého modulu [4]

2.2.6.3 Trubkové moduly

Trubkové moduly jsou využívány především v mikrofiltraci a ultrafiltraci. Tento modul má tvar trubice, která je dále členěna na kanály [3]. Trubice, jsou umístěny v pouzdře z korozivzdorné oceli nebo plastu a samotné trubice jsou vyráběny z keramických materiálů. V pouzdře se nachází obvykle 4 – 18 trubek. Nástřik je prováděn do středu trubek, dochází k oddělení

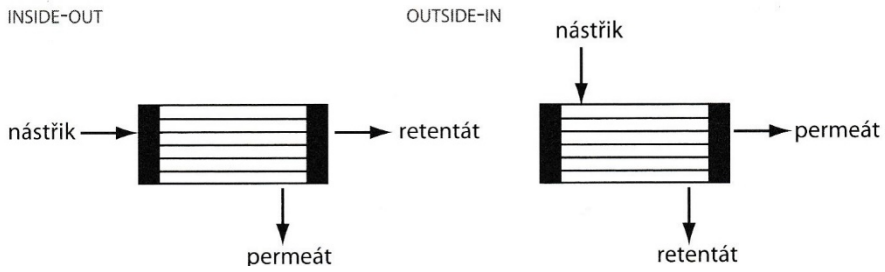
permeátu a retentátu. Retentát prochází dál a permeát je odváděn vývodem z modulu. Na obrázku 6 lze vidět směr proudění nástřiku. Výhodou je odolnost vůči zanášení membrán [3]. Nevýhodou je nízký měrný aktivní povrch, který je obvykle menší než 300 m^2/m^3. Další nevýhodou je energetická náročnost, která je způsobena přečerpáváním velkého množství kapaliny prostorem uvnitř trubek [4]. Tento typ modulu je vhodný na čištění vod s vysokým podílem pevných částic [15].



Obrázek 6 Průřez trubkového modulu [4]

2.2.6.4 Kapilární moduly

Kapilární moduly pracují na podobném principu jako trubkové moduly, akorát mají užší kapiláry. Moduly obsahují svazek z velkého množství kapilár. Na obrázku 7 jsou znázorněny dva způsoby uspořádání kapilárních modulů na základě směru přiváděného nástřiku. Měrný aktivní povrch membrán je 600 – 1200 m^2/m^3 [4].



Obrázek 7 Zobrazeni inside-out a outside-in [4]

2.2.6.5 Moduly s dutými vlákny

Tyto moduly pracují na stejném principu jako kapilární moduly. Rozdíl je pouze v rozměrech kapilár. Ze všech modulů mají nejvyšší měrný aktivní povrch membrány, a to v hodnotě až 20 000 – 30 000 m^2/m^3. Má vyšší tendenci k zanášení membrán, proto se používá v případech, kdy není nástřik příliš znečištěn, anebo po dostatečné předúpravě nástřiku. Využívá se při separaci plynů a pervaporaci anebo také při odsolování mořské vody [4]. Kvůli jejich složitosti je výroba těchto modulů nákladná [15].

2.2.7 Koncentrát z reverzní osmózy

Koncentrát z reverzní osmózy (ROC) je ta část nástřiku, která neprojde membránou. V koncentrátu se akumulují všechny polutanty a nečistoty [4]. Jeho charakteristika závisí

na několika faktorech: na transmembránovém tlaku, teplotě, typu modulu, materiálu membrán, na kvalitě vody, která reverzní osmózou prochází, na typu předčišťovací metody a na chemikáliích, které se používají na efektivní průběh reverzní osmózy. Mezi tyto chemikálie patří antiskalanty a biocidy. Biocidy se používají k zabránění nárostu biofilmu na membráně. Koncentrát má velmi negativní vliv na životní prostředí (ŽP) a některé polutanty jsou toxické pro člověka. Proto je důležité použít efektivní způsob pro čištění koncentrátu, aby se tyto negativní dopady na ŽP snížily, nebo nejlépe zcela eliminovaly [17].

2.2.7.1 Koncentrát z desalinace mořské vody

Koncentrát z desalinace je charakterizován velmi vysokým obsahem solí, dále obsahuje mikrobiální kontaminanty, těžké kovy a chemikálie, které byly použity na efektivní průběh reverzní osmózy. Koncentrát z desalinace je nutné vhodně ošetřit nebo zlikvidovat kvůli jeho negativnímu vlivu na životní prostředí. Má vysoký obsah solí a obsahuje kolem 85 – 98 % z celkových rozpuštěných látek. Množství rozpuštěných látek dosahuje až 70 g/l v případě moře a 6 – 20 g/l v případě brakické vody [12, 18, 19].

Nakládání s koncentrátem je ovlivněno tím, jestli se odsolovací zařízení nachází u pobřeží nebo ve vnitrozemí a jaký objem koncentrátu je potřeba přečistit. Pokud se zařízení nachází u pobřeží je obvykle koncentrát vypuštěn do moře [18]. Avšak mnoho studií zkoumalo negativní dopad na vodní organismy a podzemní vodu při vypouštění koncentrátu. Potenciální ohrožení zahrnuje eutrofizaci, kolísání pH, zvyšování těžkých kovů ve vodních ekosystémech a lokální zvýšení salinity [19]. Další velmi používanou technikou hlavně v případě vnitrozemí je solární evaporace, u té je ale riziko kontaminace podzemní vody. Jiné používané metody na koncentrát z desalinace jsou membránová destilace, membránová krystalizace, eutektická mrazová krystalizace, elektrodialýza a injekční studna, kdy je tekutina umístěna hluboko pod zem [12, 19].

2.2.7.2 Koncentrát z komunálních odpadních vod

Reverzní osmóza se často využívá pro recyklaci komunálních odpadních vod. Využívá se většinou jako finální filtrace [20]. Reverzní osmóza je účinná při odstraňování anorganických rozpuštěných látek z odpadní vody, ale polutanty a látky, které se využívají v předešlých technologických procesech pro úpravu se akumulují a zůstávají v koncentrátu. Polutanty jsou v koncentrátu obsaženy ve vysokých koncentracích a mohou spolu reagovat za vzniku komplexnějších látek [21].

Přesná charakteristika koncentrátu závisí na složení odpadní vody, typu předčišťovací metody a na povaze chemikálií, které se používají pro efektivnější chod reverzní osmózy [20, 22]. Koncentrát z komunálních odpadních vod je složitější než koncentrát z desalinace mořské vody. Oproti koncentrátu z desalinace obsahuje přírodní organické materiály, rozpuštěné anorganické soli, metabolické produkty mikroorganismů z kalu, různé bakterie a patogeny [21, 22]. A dále obsahuje širokou škálu mikropolutantů z farmaceutik, pesticidů a produktů osobní potřeby (např. kosmetika, mýdla). Tyto mikropolutanty jsou v koncentrátu v malém množství. Přesto jejich přítomnost může mít významný vliv na čištění koncentrátu kvůli jejich potenciálnímu ohrožení zdraví a životního prostředí. Například produkty osobní potřeby jsou toxické pro vodní organismy a antibiotika, které mohou vyvolat bakteriální rezistenci [22].

Koncentrát také obsahuje několik anorganických komponentů jako jsou těžké kovy, některé kationty a anionty (Cl^-, NO_2^-, NO_3^-, PO_4^{2-}, SO_4^{2-}, Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}). Kvůli vysokému obsahu solí je konduktivita obvykle vysoká [22].

Technologie pro čištění koncentrátu z reverzní osmózy jsou omezeny kvůli požadavkům na opětovné použití a přísným předpisům. Existuje mnoho způsobů, jak koncentrát čistit, tyto metody zahrnují fyzikálně-chemické a biologické metody a jejich kombinace. Jako příklad lze uvést koagulaci, flokulaci, adsorpci na aktivní uhlí a jako jedny z nejúčinnějších se zdají být pokročilé oxidační procesy [22].

2.2.7.3 Koncentrát z textilního průmyslu

Textilní průmysl má velkou spotřebu vody. V průměru je potřeba až 230 – 270 m^3 vody na 1 m^3 textilního materiálu. Odpadní voda obsahuje kovy, organický materiál, tenzidy, a hlavně velké množství barviv, které mohou být toxické i karcinogenní [23, 24]. Uvedená voda má také velmi vysokou hodnotu barvy, hodnoty chemické spotřeby kyslíku (CHSK), množství rozpuštěných látek a obsah solí. Kvůli vysoké spotřebě vody a tím produkce velkého množství odpadní vody je potřeba nakládat s touto odpadní vodou efektivně a ekonomicky. Reverzní osmóza se v textilním průmyslu používá hlavně na recyklaci odpadní vody. Dokáže snížit barvu, CHSK a obsah solí. Problémem je ale vznik koncentrátu. S koncentrátem bylo tradičně nakládáno tak, že se vypustil do moře, injekční studny nebo do odpařovacího jezírka. Začalo se ale ukazovat, že tyto techniky nejsou udržitelné kvůli jejím vlivům na ŽP [24]. Vhodnou technologií na čištění koncentrátu se ukazují být pokročilé oxidační procesy [23]. Například při použití Fentonovy oxidace byla CHSK snížena o 87,1 % a celkový organický uhlík o 80,8 % [23].

2.2.7.4 Koncentrát z těžebního průmyslu

Odpadní voda je charakterizována nízkou hodnotou pH, vysokou koncentrací síranových, chloridových a rozpuštěných iontů kovů. Uvedená odpadní voda je při nedostatečném ošetření toxická pro vodní organismy a může kontaminovat podzemní vodu. Nejvhodnější metodou pro nakládání s touto odpadní vodou je použití reverzní osmózy [25]. Zde ale opět vyvstává problém vzniku koncentrátu, který je velmi toxický pro ŽP. Obsahuje velké množství solí a konduktivita je zde podobná jako koncentrátu z desalinace. Efektivní metodou pro nakládání s tímto koncentrátem je eutektická mrazová krystalizace [12]. Je to poměrně nová technologie, která využívá rozdílů hustoty mezi ledem a solí. Proces probíhá při eutektickém bodě, kde krystalizuje led i soli. Při čištění koncentrátu z těžby dokázali ve studiích přeměnit koncentrát z 97 % a to na čistou vodu, síran vápenatý a síran sodný [26].

2.2.7.5 Koncentrát z odpadních vod z prádelen

Odpadní voda z prádelen tvoří skoro 10 % komunálních odpadních vod [7]. Tento podíl je tvořen odpadní vodou z průmyslových prádelen, z nemocničních prádelen a z praní prádla v domácnostech. Moderní prádelny používají 10 – 15 litrů vody na 1 kg suchého prádla. A produkují skoro stejné množství odpadní vody. U starších typů to může být až 3x vyšší [27, 28]. Odpadní voda z prádelen je charakterizována zejména velkým množstvím polutantů, a to vysokým obsahem tenzidů, vysokou mikrobiální zátěží a dále tuků, barviv, olejů a mikroplastů v průběhu praní textilů. Také je charakterizován vysokými hodnotami biologické spotřeby kyslíku (BSK) a CHSK a může obsahovat těžké kovy a organická rozpouštědla [28].

Kvůli komplexnímu složení a kvůli vysoké koncentraci tenzidů je vyžadován speciální přístup úpravy a aplikaci různých metod [7, 27]. Avšak tyto metody nejsou obvykle dostatečně

efektivní a vedou pak ke znečištění životního prostředí. Právě proto je důležitý vývoj efektivních a levných technologií pro úpravu této odpadní vody [27]. Bylo prokázáno, že metody jako je koagulace, sedimentace a filtrace, nejsou dostatečně efektivní. Koagulace dokázala snížit hodnotu CHSK o 36 %, BSK o 49 % a tenzidy prakticky vůbec [29]. Další z metod pro čištění odpadních vod z prádelen jsou biologické procesy. Biologické procesy zahrnují metabolické aktivity mikroorganismů, jako jsou bakterie a houby, které se přirozeně vyskytují ve vodě a půdě. Ale tyto procesy ne vždy poskytují uspokojující výsledky, některé kontaminanty mohou být toxické pro mikroorganismy anebo biologicky nerozložitelné. Avšak bylo zkoumáno použití kombinace biologických metod a pokročilých oxidačních procesů. Tato kombinace dokázala odstranit CHSK a tenzidy až o 92 % [30].

2.2.8 Čištění koncentrátu z reverzní osmózy

Při výběru způsobu a technologie, jakým se bude koncentrát z reverzní osmózy čistit, záleží na mnoha faktorech. Zejména na tom, jaká je charakteristika koncentrátu a kam se bude koncentrát vypouštět nebo jak se s ním bude po přečištění nakládat. Na čištění koncentrátu z reverzní osmózy byly zkoumány biologické metody (biologicky aktivní uhlík, membránový bioreaktor) a fyzikálně-chemické metody (pokročilé oxidační procesy, koagulace, adsorpce). Biologický proces není vždy efektivní, neboť některé polutanty jsou biologicky nerozložitelné [31]. Pomocí membránového bioreaktoru bylo odstraněné pouze 48 % organických látek [32]. Adsorpce a koagulace se často používají v kombinaci s pokročilými oxidačními procesy, neboť samy o sobě nejsou dostatečně efektivní [33].

Adsorpce se řadí mezi separační procesy. Principem je hromadění plynné nebo kapalné látky na povrchu pevné látky účinkem mezipovrchových přitažlivých sil. Proces adsorpce se používá na odstranění mikropolutantů a ostatních organických sloučenin z komunálních odpadních vod a také na koncentrát z RO. Nejčastěji se jako adsorbent používá aktivní uhlí. Při dávce granulovaného aktivního uhlí 5 g/l byl rozpuštění organický uhlík odstraněn až o 88 % a při použití stejného množství práškového aktivního uhlí o 95 % [34]. Nevýhodou je, že adsorpce kontaminanty nezdegraduje, ale pouze je převede na povrch adsorbentu. S tím pak musí být vhodně nakládáno [31].

Koagulace je celkem jednoduchý a běžně používaný proces při úpravě vod a při čištění odpadních vod. Princip spočívá v tom, že se do vody dávkuje koagulant. Nejvíce používané koagulanty jsou chlorid železitý, síran železnatý a síran hlinitý [22]. Hydrolýzou vzniká příslušný hydroxid a na jeho povrchu se adsorbují ionty a dochází ke srážení. Cílem je vytvořit takové podmínky, aby se nečistoty ve vodě převedly do separovatelné formy, které pak lze odstranit například filtrací. Bylo dokázáno, že při čištění koncentrátu z RO je použití koagulantů na bázi železa účinnější než použití koagulantů na bázi hliníku [20]. Při čištění koncentrátu z reverzní osmózy může být koagualace využívána na odstranění anorganických sloučenin. Účinnost při odstranění organických látek jako jsou například léčiva nebo tenzidy není uspokojivá. Ve studii bylo zkoumáno použití koagulace na koncentrát z komunálních odpadních vod. Koagulace byla schopna snížit CHSK o 26 % a rozpuštění organický uhlík o 26 % [35]. Nevýhodou je vznik kalu, se kterým musí být vhodně naloženo. Proto se koagulace doporučuje použít jako předúprava před pokročilými oxidačními procesy. Nejčastěji se pojí s pokročilými oxidačními procesy využívajících ozon nebo peroxid vodíku [20].

Pokročilé oxidační procesy (AOP) jsou široce používány pro degradaci organických sloučenin z koncentrátu z reverzní osmózy [33]. Dále se používají na dezinfekci a zajištění hygienické

nezávadnosti při vypouštění nebo používání koncentrátu. Ve studiích [36] byla zkoumána účinnost těchto procesů na koncentrát. Například při použití fotokatalýzy a Fentonovy oxidace, byla účinnost degradace organických látek až 50 %, a při použití elektrolytické oxidace byla účinnost až 62 %. Při kombinaci koagulace a fotokatalýzy nebo UV/H_2O_2 a adsorpce dokázalo být zdegradováno až 80 – 97,9 % organických látek [36]. Systém UV/O_3 dokázal zdegradovat až 70 % adsorbovatelných organických halogenů [33]. Nevýhodou AOP je finanční náročnost. Mnoho studií však ukázalo, že použití koagulace nebo adsorpce jako předúprava před AOP, dokáže snížit provozní náklady [36].

2.3 Pokročilé oxidační procesy

Podstatou pokročilých oxidačních procesů je tvorba oxidujících radikálů, zejména hydroxylových radikálů. Tyto radikály reagují s organickými polutanty a jsou schopny je úplně degradovat na vodu a oxid uhličitý anebo jejich koncentraci alespoň snížit [38, 39]. V roce 1894 byla Fentonem vydána první studie na degradaci organických látek pomocí procesů, které v té době ještě nebyly známy jako pokročilé oxidační procesy [40]. V roce 1987 Glaze poprvé popsal pokročilé oxidační procesy jako procesy, generující hydroxylové radikály.

Pokročilé oxidační procesy jsou energeticky úsporné, protože pracují za nízkého tlaku a teploty. Avšak pořízení činidel, která jsou potřebná pro tvorbu hydroxylových radikálů je finančně nákladná, proto je ekonomické tyto procesy zařazovat na čištění odpadní vody s hodnotou CHSK <5000 mg/l [41]. Kvůli vysokým finančním nákladům nejsou tyto procesy v praxi dosud moc využívány [38, 41]. Charakteristika odpadní vody je důležitá pro použití správného typu AOP, aby se dosáhlo požadovaného výsledku. Mezi tyto charakteristiky patří například pH a teplota [40].

2.3.1 Hydroxylový radikál

Hydroxylový radikál je neselektivní, velmi reaktivní a silné oxidační činidlo. To znamená, že může snadno oxidovat jiné látky a sám se redukuje. Dokáže degradovat komplexní toxické polutanty na netoxické jednoduché látky [42]. Oxidační potenciál hydroxylového radikálu je 2,80 V, což je vyšší hodnota než u ozonu a chloru. V tabulce 2 jsou vypsány oxidační činidla používaná pro úpravu vody a jejich standartní oxidačně-redukční potenciály ve srovnání s hydroxylovými radikály. Hydroxylový radikál obsahuje nepárový elektron, díky kterému reaguje velmi rychle. Rychlostní konstanty reakcí hydroxylového radikálů s organickými sloučeninami se pohybují v rozmezí od 10^6 do 10^{10} M/s [43]. Hydroxylový radikál se v reakci s organickými sloučeninami chová jako elektrofil, atakující elektronově bohatou síť molekul, kdežto jeho konjugovaná báze $\cdot O^-$ se chová jako nukleofil. Reakce hydroxylového radikálu s chemickými sloučeninami zahrnují přenos atomu vodíku, adici na elektronově bohaté sítě jako jsou nenasycené vazby a aromatické kruhy a elektron transfer reakce [40]. Výhodou je možnost generování hydroxylových radikálů různými chemickými reakcemi [41].

Tabulka 2 Přehled oxidačních činidel používaných pro úpravu vody a jejich standartní oxidačně-redukční potenciály E^o při teplotě 25 ˚C [41]

Oxidační činidla	E^o [V]
Fluor	3,03
Hydroxylové radikály	2,80
Ozon	2,07
Peroxydisíran sodný	2,01
Peroxid vodíku	1,78
Manganistan draselný	1,68
Oxid chloričitý	1,57
Dichroman draselný	1,38
Chlor	1,36

2.3.2 Využití pokročilých oxidačních procesů

Pokročilé oxidační procesy jsou využívány v různých procesech. Nejčastěji jako aplikace pro [44]:

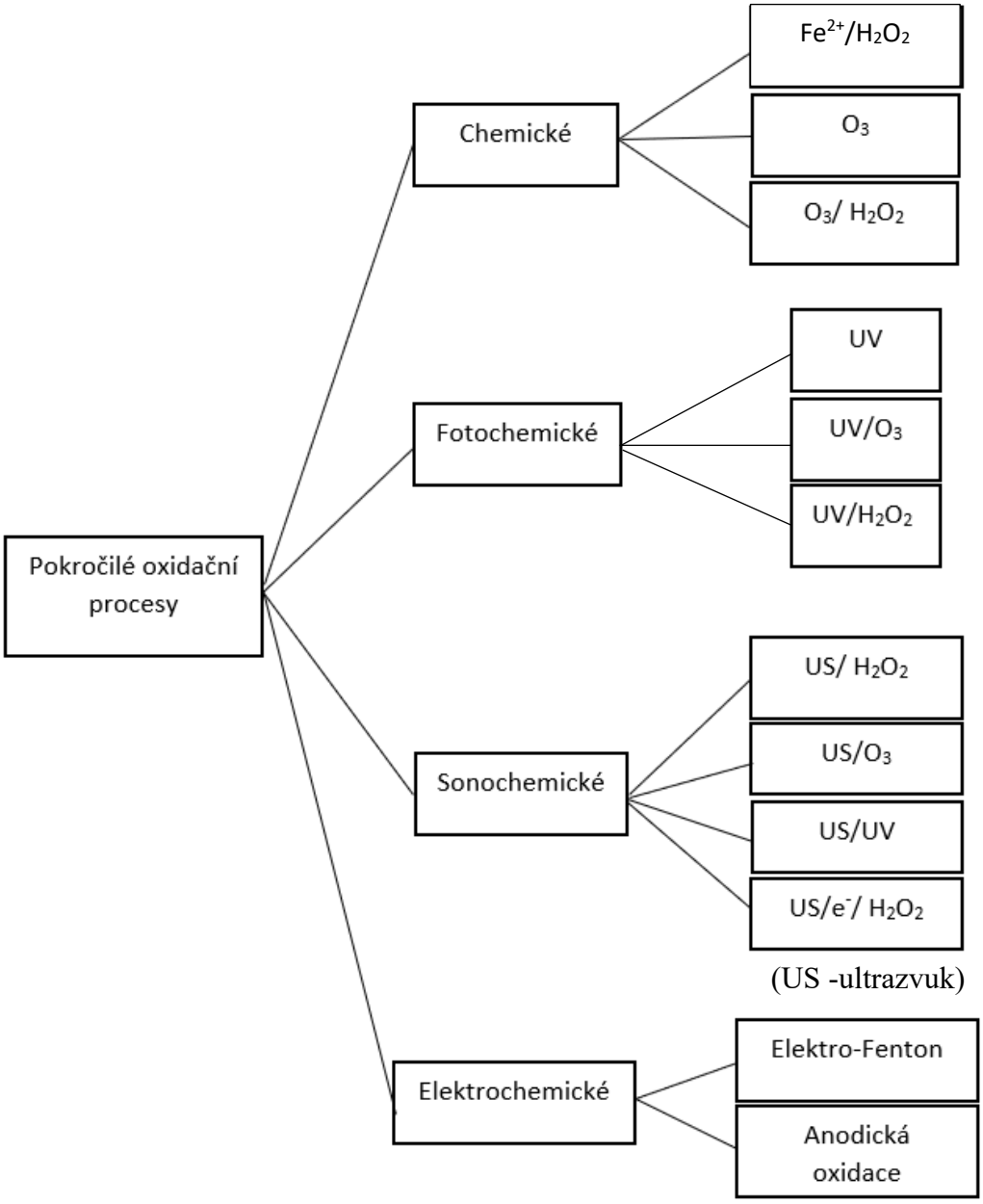
- pitnou vodu – dezinfekce, odbarvení,
- průmyslové odpadní vody,
- komunální odpadní vody.

Konkrétně se využívají například pro odstranění těchto látek [45]:

- těkavé organické látky,
- pesticidy a herbicidy,
- zbytky léčiv a prostředků osobní péče (antibiotika, tenzidy),
- sloučeniny narušující endokrinní systém,
- chlorované uhlovodíky,
- toxiny řas,
- nitrosoaminy,
- pach a chuť.

2.3.3 Přehled jednotlivých pokročilých oxidačních procesů

Pokročilé oxidační procesy lze klasifikovat podle vzniku hydroxylových radikálů. Tato klasifikace je zobrazena na obrázku 8. Tato bakalářská práce se zabývá pouze fotochemickými metodami (UV/H_2O_2, UV/O_3 a $UV/H_2O_2/O_3$).



Obrázek 8 Klasifikace pokročilých oxidačních procesů [46, 47]

2.3.4 Proces UV/H_2O_2

Proces UV/H_2O_2 je nejvíce používaná metoda pro čištění vody a odpadní vody. Fotochemické rozklady peroxidu vodíku byly důkladně zkoumány od roku 1900, přesto první studie na tvorbu hydroxylových radikálů pomocí fotolýzy peroxidu vodíku pro odstranění organických polutantů z odpadní vody byla publikována v roce 1975 [40]. První systém UV/H_2O_2 byl instalován v roce 1992 v Kanadě pro čištění 1,4-dioxinu [40].

Je to vysoce účinný oxidační proces, pokud jsou splněny tyto podmínky:

- použit zdroj UV záření s λ <280 nm,
- organické polutanty by měli být ve vodě rozpustné,
- koncentrace peroxidu vodíku překračuje hodnotu cca 0,1%.

Při reakci UV s peroxidem vodíku za výše splněných podmínek, dochází k homolytickému štěpení peroxidové vazby a vznikají dva hydroxylové radikály. Hydroxylové radikály můžou reagovat s peroxidem vodíku za vzniku superoxidových radikálů. Na rovnicích 1-5 lze vidět mechanismus generace hydroxylových radikálů [41, 42].

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2HO^{\bullet} \quad (1)$$

$$H_2O_2 + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O + HO_2^{\bullet} \quad (2)$$

$$4HO_2^{\bullet} \rightarrow 2H_2O + 3O_2 \quad (3)$$

Za přítomností OH^- iontů, které produkují peroxidové aniony HO_2^-, může být rychlost fotolýzy H_2O_2 vyšší [41].

$$H_2O_2 + OH^- \leftrightarrow H_2O + HO_2^- \quad (4)$$

$$2HO_2^- + hv \rightarrow 2HO^{\bullet} + O_2 \quad (5)$$

Množství peroxidu vodíku musí být správně dávkováno tak, aby množství UV záření absorbováno peroxidem vytvořilo hydroxylové radikály pro reakci s polutanty. Množství peroxidu závisí na mnoha faktorech, jako je kvalita vody, typ použité UV lampy a reakci kontaminantů vůči hydroxylovému radikálu. Kinetika a mechanismus H_2O_2 fotodekompozice je závislá na pH [40].

2.3.5 Ozon

Ozon je namodralý, jedovatý a nestabilní plyn s charakteristickým zápachem. Dobře se rozpouští ve vodě. Vyskytuje se ve stratosféře, kde tvoří ozonovou vrstvu. Při teplotě -112 ˚C kondenzuje na tmavě modrou tekutinu [48, 49]. Je těžší než vzduch a je velmi nestabilní, samovolně se rozpadá na kyslík [49]. Poločas rozpadu je závislý na několika faktorech, především na prostředí a teplotě. Z toho důvodu není možné ozon skladovat a je nutné ho připravovat přímo na místě v generátorech ozonu. Dnes se pro generování ozonu využívají nejčastěji tyto tři metody [49]:

- Elektrolyticky přímo ve vodě – technologicky náročný proces. Lze takto připravit ozon o vysoké koncentraci. Vzniká ozonizovaná voda, která se používá na dezinfekci povrchů.
- Pomocí UV záření – vlnová délka okolo 185 nm. Připraví se ozon o nízké koncentraci a pouze malé množství. Využívá se zejména při úpravě vzduchu.
- Vysokonapěťový výboj – nejpoužívanější způsob přípravy ozonu. Energie výboje štěpí molekuly kyslíku na atomární kyslík, který se slučuje s další molekulou kyslíku a vzniká ozon.

Má velmi silné oxidační a dezinfekční účinky v plynném stavu i v roztoku. Je schopen likvidovat téměř všechny viry, bakterie a plísně. Ozon se navíc po aplikaci samovolně rozkládá

na kyslík, a tak nezanechává žádné vedlejší produkty svého působení. Je mnohem účinnější než chlor, který se také běžně používá na úpravu vody. Dokáže rozkládat organické i anorganické látky na méně škodlivé, které pak mohou být dalšími úpravami snadno odstraněny [50]. Dále se využívá na oxidaci železa, manganu, kyanidů a pesticidů. Má také dezodorační efekt, to znamená, že redukuje nežádoucí zápachy. Využívá se při úpravě vody, v potravinářství a v lékařství [49, 50].

2.3.6 Proces UV/O_3 a $UV/O_3/H_2O_2$

Oxidace samotným ozonem je selektivní reakcí. Ozon přednostně reaguje s ionizovanou a disociovanou formou organických sloučenin než s formou neutrální. Za určitých podmínek ale může z molekuly ozonu vznikat hydroxylový radikál a dochází tak k neselektivní reakci. Výtěžnost tvorby radikálů se zvýší, pokud se zapojí další oxidační činidla nebo záření. Proto se spojuje např s UV nebo H_2O_2 [51]. Při rozkladu ozonu UV dochází ke vzniku hydroxylového radikálu. Odpadní voda se zde sytí ozonem a zároveň se ozařuje rtuťovou výbojkou. Výhodou oproti použití peroxidu vodíku je, vysoký absorpční koeficient při 254 nm, který činí $\varepsilon = 3600\ l{\cdot}mol^{-1}\ cm^{-1}$. Také má větší šířku absorpčního pásu než peroxid, a tak je účinnější při oxidaci aromatických sloučenin [41].

Ozon v reakci s UV zářením vytváří kyslíkový radikál, který poté reaguje s vodou a vytváří hydroxylové radikály. Mechanismus je zobrazen na rovnicích 6-7 [45].

$$O_3 + hv \rightarrow O_2 + O(^1D) \tag{6}$$

$$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2\ HO^{\bullet} \tag{7}$$

Pokud do systému UV/O_3 přidáme peroxid vodíku urychlí to generování hydroxylových radikálů. Tento systém je ale velmi nákladný z důvodu použití jak peroxidu, tak i ozonu. Je to tedy kombinace systému UV/O_3 a UV/ H_2O_2. Výslednou reakci lze vidět na rovnici 8 [52]:

$$2\ O_3 + H_2O_2 + UV \rightarrow 2\ HO^{\bullet} + 3O_2 \tag{8}$$

Tento proces je zatím málo zařazován do provozů [40].

2.3.7 Výhody a nevýhody pokročilých oxidačních procesů

Výhody [41, 45]

- možnost generování hydroxylových radikálů různými reakcemi,
- neselektivní reakce,
- rychlé reakce s minimálními požadavky na dobu zdržení,
- není produkován odpad,
- možnost kompletní oxidace až na H_2O a CO_2.

Nevýhody [45]

- vysoké investiční i provozní náklady,
- možnost vzniku nežádoucích vedlejších produktů,
- relativně nová technologie, je třeba dalšího výzkumu,
- vznik zbytkových činidel (H_2O_2, O_3) je nutná jejich destrukce,
- omezená předpověď účinnosti v důsledku rozdílné kvality vstupní vody.

2.4 Tenzidy

Tenzidy jsou povrchově aktivní látky [53]. Na základě chemické struktury lze tenzidy dělit na aniontové, kationtové, amfoterní a neutrální. Jsou to organické sloučeniny obsahující alespoň jednu hydrofobní a jednu hydrofilní část. Jsou používány skoro v každém průmyslu. Tenzidy se řadí mezi rozšířená xenobiotika, která mohou být součástí a mohou se vyskytovat v odpadních tocích a ve vodním prostředí. Způsobují tvorbu pěny v řece a v čistírnách a snižují kvalitu vody. Jsou škodlivé lidskému zdraví a ekosystémům [54].

2.4.1 Dodecylsíran sodný

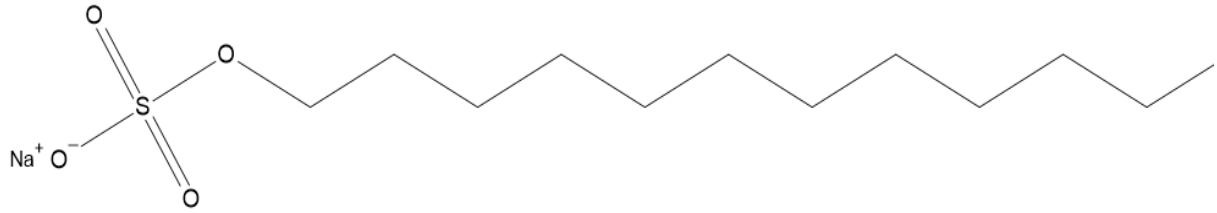
Molekulový vzorec:	$C_{12}H_{25}NaO_4S$
Molekulová hmotnost:	288,38 g/mol
Bod tání:	204-205,5 ˚C

Dodecylsíran sodný (SDS) je sodná sůl dodecylhydrogen sulfátu. Strukturní vzorec je zobrazen na obrázku 9. Má amfifilní charakter, uhlíková část je hydrofobní a sulfátová skupina má hydrofilní charakter. V pevné formě se nachází jako bílý až světlé žlutý prášek nebo v podobě krystalů stejné barvy. Vykazuje mírný charakteristický zápach a je rozpustný ve vodě [55].

SDS má širokou škálu použití. Nejčastěji se používá jako aniontový tenzid nebo jako proteinový denaturant. Dále jako emulgační, pěnící, smáčecí a dispergační činidlo. Až 95 % prostředků osobní péče obsahuje SDS, jako jsou zubní pasty, šampony, sprchové gely, čistící prostředky a v kosmetice [54]. Dále se používá na denaturaci proteinů při elektroforéze, která se podle této látky označuje jako SDS-PAGE. Lze je využít jako potravinové aditivo. Také své uplatnění nachází v galvanickém průmyslu. Odhadem SDS dnes tvoří až 40 % spotřeby všech detergentů [55].

Nebezpečnost SDS je způsobená zejména jeho akumulací v ŽP a organismech. Může způsobit vážné poškození vodních ekosystémů. Má toxické účinky na faunu a flóru v povrchových vodách. V povrchových vodách způsobuje SDS patologické, fyziologické a biochemické poškození vodních organismů. Způsobuje rozpad chlorofyl-proteinového komplexu, smrt buněk v důsledku poškození buněčné membrány a opožděný metabolismus nebo inhibici růstu. V několika studiích bylo dokázáno, že SDS je toxické bakteriím a vodním živočichům, například rybám [27]. Například Rosety et. al. [56] studoval akutní toxicitu SDS na vejcích mořanu zlatého. Kdy při dávce 30 mg/l došlo k 50% mortalitě za 8 minut. Dále také bylo zjištěné, že SDS má vliv na fertilizační schopnosti spermií mořanu zlatého [56]. SDS je těžko biologicky rozložitelný a je škodlivý lidskému zdraví. Jeho požití může způsobit alergickou reakci [27].

V komunálních odpadních vodách se SDS vyskytuje v koncentracích 10–20 mg a v průmyslových odpadních vodách 10 – 1000 mg [57].



Obrázek 9 Strukturní vzorec SDS [55]

2.4.2 Čištění odpadních vod obsahujících větší množství tenzidů

Odstraňování tenzidů z odpadních vod je složité hlavně proto, že vytváří pěnová lůžka v technologiích pro čištění odpadních vod. Konvenční metody na odstraňování tenzidů z odpadních vod zahrnují chemické a elektrochemické oxidace, membránové technologie, fotokatalytickou degradaci, adsorpci, koagulaci a různé biologické metody [58]. Všechny tyto metody mají své výhody i nevýhody, kdy obecně čištění těchto vod s vysokým obsahem tenzidů je složité při využití jakékoliv z těchto metod [59]. Pro průmyslové odpadní vody je limit aniontových tenzidů stanoven na 10 mg/l [60].

2.4.2.1 Adsorpce

Proces adsorpce je na odstraňování tenzidů využívána nejčastěji. Adsorpční účinnost je dána složením vody, provozními parametry a vlastnostmi samotného adsorbentu. Již mnoho materiálů bylo vyvinuto na adsorpci tenzidů. Nejčastěji je používáno aktivní uhlí a oxid hlinitý [61]. Při použití adsorbentu jako oxidu hlinitého byla degradace tenzidu SDS až 94 % [62]. Použití aktivního uhlí je však drahé na výrobu a náročné na regeneraci. Proto se začaly zkoumat další adsorpční média jako jsou zeolity, nanomateriály, pryskyřice, biomateriály a jíly jako alternativy. Vlastnosti daných materiálů jsou stále předmětem dalšího výzkumu, neboť se uvažuje, že by svými vlastnostmi (vysoká efektivita, ekonomická a environementální nenáročnost) mohly nahradit aktivní uhlí [63]. U adsorpce je nevýhodou to, že dojde pouze ke změně fáze, proto je pak likvidace kontaminovaných použitých adsorpčních médií náročný proces [64].

2.4.2.2 Koagulace

Koagulace je chemická metoda, která se většinou zařazuje před sedimentaci nebo filtraci. Produkuje větší částice, které jsou pak snadněji zachyceny filtrem. Jako koagulant se nejčastěji používá síran hlinitý, chlorid železitý a síran železnatý. Tato metoda dokázala odstranit tenzidy z odpadní vody pouze z 53,3 % [65]. Ve studiích [66] bylo zkoumáno použití elektrochemické koagulace s Fe^{2+}. V tomto případě hrála významnou roly polarita reaktoru pro odstranění tenzidů. Ukázalo se, že tato metoda by mohla být vhodná na čištění odpadních vod, které obsahují velké množství tenzidů [66]. Výhodou je použití poměrně levných chemikálií. Hlavní nevýhodou je přeměna toxických sloučenin na pevnou fázi ve formě kalů. S tímto kalem musí být pak vhodně naloženo. Další nevýhodou je časová náročnost [67].

2.4.2.3 Membránové procesy

Membránové filtrace jsou efektivními metodami pro separaci tenzidů z odpadních vod. Z membránových procesů se jako nejefektivnější technologie na separaci tenzidů ukázala být reverzní osmóza [68]. Studie dokázaly [69], že materiál, ze kterého je vyrobena membrána, ovlivňuje separaci tenzidů. Na základě toho bylo zjištěno, že polysulfon a polyethersulfon mají nejlepší výtěžnost [69]. Jak už bylo zmiňováno výše, při RO vzniká koncentrát, který je velmi těžké likvidovat. Použití nanofiltrace podle studií způsobovalo nejméně problémů [67].

2.4.2.4 Pokročilé oxidační procesy

Různé druhy pokročilých oxidačních procesů byly zkoumány na odstraňování tenzidů. Ale i tyto procesy mají své nevýhody. Fentonův proces je použitelný pouze v případě nízkého pH. Za vhodných podmínek dokáže fentonova oxidace degradovat až 95 % tenzidů. Nevýhodou u tohoto procesu je vznik kalu s hydroxidem železitým jako vedlejším produktem. Následně je tedy potřeba s tímto kalem vhodně nakládat.

Pro prádelenské odpadní vody byl ve studiích využit proces UV/O_3. Degradace tenzidů byla až 87 % [70]. Nevýhodou je vysoký potenciál tvorby bromičnanu jako vedlejšího produktu. Dále je zde nevýhodou vysoká spotřeba energie při generování ozonu. Na odstraňování tenzidů byl použit i fotokatalytický proces s TiO_2 nanočásticemi. Kompletní degradace tenzidů byla pozorována v kyselém pH [67]. Ve srovnání s ostatními AOP procesy má proces UV/H_2O_2 největší potenciál pro degradaci tenzidů v odpadních vodách. Oproti ostatním metodám je méně finančně nákladný. Pomocí UV/H_2O_2 byla zkoumána degradace SDS v odpadní vodě v počáteční koncentraci 100 mg/l a účinnost byla téměř 80 % [57].

Pokud srovnáme AOP s konvenčními metodami jako je například adsorpce, můžeme porovnat rozdílnosti v těchto procesech [67].

Tabulka 3 Srovnání AOP s konvenčními metodami pro čištění prádelenských OV [67]

AOP	Konvenční metody
Poměrně rychlý proces	Proces trvá dlouho
Snadné na obsluhu	Vyžadována kvalifikovaná osoba
Po procesu není vyžadována další dočišťovací metoda	Vznik nebezpečného odpadu jako jsou kaly, membránové filtry, adsorbenty. Nutná jejich následná likvidace
Částečná nebo až úplná degradace tenzidů.	Pouze přeměna tenzidů do jiného média, jako jsou membránové filtry a adsorbenty.

Z tabulky 3 vyplývá, že AOP mohou být lepší a efektivnější možností v odstraňování tenzidů z odpadních vod. Ve spojení s vhodnou konvenční metodou se finanční náklady sníží [67].

3 Cíle práce

Cílem této bakalářské práce je sledovat degradaci dodecylsíranu sodného pomocí pokročilých oxidačních procesů v různých vodních matricích, a to v destilované vodě, v modelové prádelenské vodě a následně ve vzorku koncentrátu z odpadních vod z prádelen. Dále sledovat vybrané parametry před použitím jednotky AOP a po použití jednotky AOP: koncentraci aniontových tenzidů, peroxidu vodíku, ozonu a hodnoty CHSK. Vyhodnotit účinnost použitých systémů a to UV/H_2O_2, UV/O_3 a UV/H_2O_2/O_3.

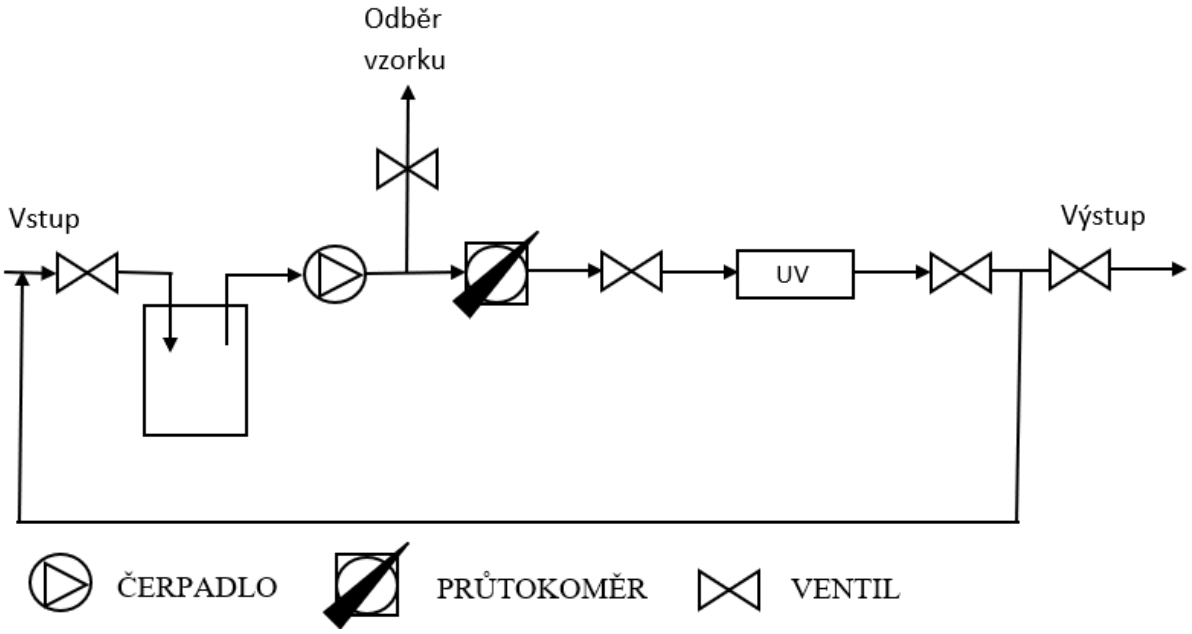
4 Experimentální část

4.1 Použité chemikálie a pomůcky

- Dodecyl síran sodný (85 %, Thermo Fisher Scientific, Španělsko)
- Peroxid vodíku (30%, Carl Roth GmbH + Co. KG Německo)
- Bactopepton (MP Biomedicals, Německo)
- Masový extrakt (Avantor®-VWR Chemicals BDH®, Belgie)
- Močovina (Lachema s.p., Brno, Česká republika)
- Chlorid vápenatý (Lach-Ner, s.r.o., Neratovice, Česká republika)
- Hydrogenfosforečnan didraselný (Lachema a.s., Neratovice, Česká republika)
- Síran hořečnatý heptahydrát (Penta s.r.o., Praha, Česká republika)
- Síran amonný (Lachema a.s., Neratovice, Česká republika)
- Methanol (99,5%, Lachema a.s., Neratovice, Česká republika)
- Síran titanylu v kyselině sírové (27–31% H_2SO_4, Sigma Aldrich Chimie S.a.r.l, Francie)
- Hydroxid sodný (p. a., Lach-Ner, s.r.o., Neratovice, Česká republika)
- Manganistan draselný (0,02 mol/l připraveno na FCH VUT v Brně, Česká republika)
- Šťavelan disodný (p.a., Lach-Ner s.r.o, ČR)
- Kyselina sírová (98%, p.a., Merci s.r.o, Česká republika)
- Kyvetový test na stanovení aniontových tenzidů (Rozsah stanovení: 0,05 – 2,12 mg/l, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Německo)
- Kyvetový test na stanovení CHSK (Rozsah stanovení: 15 – 300 mg/l, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Německo)
- Kyvetový test na stanovení ozonu (Rozsah stanovení pro 10 mm kyvetu je 0,05 – 4 mg/l Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Německo)

4.2 Použité přístroje

- Ozonizátor – AZCO Industries Limited, série VMUS, Kanada
- UV-VIS Spektrofotometr (Specord® 40, Analytik Jena AG, Německo, rozsah vlnových délek: 190 – 1100 nm)
- Spektrofotometr UV/VIS Spectroquant ® Prove 300, Merck KGaA, Německo
- Poloprovozní AOP jednotka
  Zdrojem UV záření je rtuťová výbojka (Ultraviolet Water Sterilizer UV-HR 60, Aquaphor, U.S.A.). Maximum emisního spektra je 254 nm. Na obrázku 10 lze vidět schéma AOP jednotky)



Obrázek 10 Schéma AOP jednotky

4.3 Pracovní postupy

Jako modelový aniontový tenzid byl vybrán dodecylsíran sodný, neboť je snadno dostupný a nachází se až v 95 % produktů osobní potřeby. Před provedením každého experimentu bylo sklo vymyto methanolem, aby se zamezilo případné kontaminaci. Experiment byl proveden v různých vodních matricích, a to: v destilované vodě, v prádelenské modelové vodě a ve vzorku reálného koncentrátu. Pro každou matrici byli použity tři reakční systémy, a to: UV/H_2O_2, UV/O_3, UV/H_2O_2/O_3. Experimenty probíhaly v cyklech. Každý experiment byl opakován minimálně 3x.

4.3.1 Degradace SDS v destilované vodě

4.3.1.1 Referenční měření

Nejprve bylo zkoumáno použití samotného peroxidu, ozonu anebo UV. Do odměrné baňky o objemu 1 l bylo odváženo 2 mg 85% SDS a doplněno destilovanou vodou. Následně bylo do baňky přidáno 700 µl peroxidu vodíku a baňka se dala do tmy. Po 15 minutách byla stanovena koncentrace SDS.

Destilovaná voda o objemu 1 l byla 15 minut ozonizována. Ozonizace probíhala za atmosférického tlaku, dle výrobce je maximální výkon generátoru 6,5 g ozonu za hodinu, jako pracovní plyn byl použit vzduch a maximální výkon generátoru byl 100 W, rozměry vzduchovacího kamínku byly 48 x 25 mm. Následně bylo stanoveno množství ozonu. Do této destilované vody bylo přidáno 2 mg 85% SDS a baňka se uschovala do tmy. Po 15 minutách bylo stanoveno množství SDS a koncentrace ozonu.

Do odměrné baňky o objemu 1 l bylo přidáno 2 mg 85% SDS a baňka se doplnila destilovanou vodou. Jednotka byla nastavena jako v parametrech výše a jednotka byla spuštěna. Po jednom cyklu byla stanovena koncentrace SDS.

Tabulka 4 Nastavení AOP jednotky

Objem roztoku [l]	1
Počáteční koncentrace SDS [mg/l]	1,7
Průtok [l/min]	3

4.3.1.2 Reakční systém UV/H_2O_2

Do odměrné baňky o objemu 1 l bylo odváženo 2 mg SDS. Baňka byla doplněna destilovanou vodou. Tento roztok byl přelit do kádinky. K tomuto roztoku bylo napipetováno 700 µl H_2O_2. Přístroj byl nastaven podle parametrů v tabulce 4 a jednotka byla spuštěna. Provedl se vždy 1 cyklus. Po 1 cyklu byl odebrán vzorek a provedlo se stanovení SDS pomocí kyvetových testů a peroxidu vodíku pomocí UV-VIS spektrofotometru.

4.3.1.3 Reakční systém UV/O_3

Do kádinky byl napuštěn 1 l destilované vody a nechala se 15 minut ozonizovat. Po 15 minutách byl odebrán vzorek a pomocí kyvetových testů bylo stanoveno množství ozonu. Následně se do kádinky přidali 2 mg SDS a roztok byl promíchán. Přístroj byl nastaven stejně jako v případě systému UV/H_2O_2. Po 1 cyklu byl odebrán vzorek a provedlo se stanovení SDS a ozonu pomocí kyvetových testů a peroxidu vodíku pomocí UV-VIS spektrofotometru.

4.3.1.4 Reakční systém UV/H_2O_2/O_3

V případě reakčního systému UV/H_2O_2/O_3 se destilovaná voda nechala ozonizovat stejně jako u systému UV/O_3. Po ozonizaci se odebral vzorek a kyvetovými testy bylo stanoveno množství ozonu. Poté se přidali 2 mg SDS a 700 µl H_2O_2. Jednotka byla spuštěna a po jednom cyklu se odebral vzorek. Bylo stanoveno množství ozonu a SDS kyvetovými testy a množství peroxidu vodíku pomocí UV-VIS spektrofotometru.

4.3.2 Degradace SDS v prádelenské modelové vodě

Experimenty v prádelenské modelové vodě probíhaly stejně jako v případě degradace SDS v destilované vodě. Navíc zde byla stanovena CHSK před a po jednom cyklu.

4.3.2.1 Příprava prádelenské modelové vody

V odměrné baňce o objemu 1 l byly rozpuštěny chemikálie uvedené v tabulce 5.

Tabulka 5 Složení prádelenské modelové vody

Chemikálie	**c [mg/l]**
Bactopepton	25
Masový extrakt	20
Močovina	30
Chlorid vápenatý	140
Hydrogenfosforečnan didraselný	5
Síran hořečnatý	50
Síran amonný	5
SDS	2

4.4 Degradace aniontových tenzidů v koncentrátu z reverzní osmózy z prádelenské odpadní vody

Vzorek reálného koncentrátu z odpadních vod z prádelen byl použit z prádelny v Brně. Na začátku bylo změřeno pH, množství aniontových tenzidů a CHSK. pH bylo upraveno hydroxidem sodným. Nastavení přístroje bylo stejné jako při experimentech v destilované vodě. Všechny experimenty byli opakovány minimálně 3x.

4.4.1 Systém UV/H_2O_2

Jeden litr koncentrátu se přelil do kádinky. Bylo přidáno 700 µl peroxidu vodíku a jednotka byla spuštěna. Následně bylo stanoveno množství aniontových tenzidů, CHSK a peroxidu vodíku.

4.4.2 Systém UV/O_3

Jeden litr koncentrátu byl nejprve ponechám 15 minut ozonizovat. Po ozonizaci se stanovilo množství tenzidů, CHSK a ozonu. Následně byla spuštěna jednotka a po jednom cyklu bylo stanoveno množství ozonu, CHSK a aniontových tenzidů.

4.4.3 Systém UV/O_3/H_2O_2

Jeden litr koncentrátu se 15 minut ozonizoval. Následně se stanovilo množství ozonu, CHSK a tenzidů. Poté bylo ke koncentrátu přidáno 700 µl peroxidu vodíku a jednotka byla spuštěna. Stanovilo se množství tenzidů, peroxidu vodíku, ozonu a CHSK.

4.5 Standardizace peroxidu vodíku

Ke stanovení peroxidu vodíku byla vybrána manganometrická metoda. Princip spočívá v tom, že peroxid vodíku titrujeme odměrným roztokem $KMnO_4$ v prostředí zředěné kyseliny sírové. Konec titrace je indikován růžovým zbarvením. Odměrný roztok $KMnO_4$ není stálý, proto je třeba před samotnou titrací peroxidu stanovit přesnou koncentraci $KMnO_4$.

4.5.1 Standardizace odměrného roztoku $KMnO_4$ na kyselinu šťavelovou

Na analytických vahách bylo naváženo 630,8 mg dihydrátu kyseliny šťavelové. Toto množství bylo kvantitativně převedeno do odměrné baňky o objemu 100 ml a doplněno destilovanou vodou. Do titrační baňky bylo pipetováno 10 ml připraveného roztoku kyseliny šťavelové, 25 ml 1M kyseliny sírové a 1 ml odměrného roztoku 0,02 mol/l $KMnO_4$. Titrační baňka byla zahřívána do odbarvení roztoku. Ještě za horka se odbarvený roztok titroval odměrným roztokem 0,02 mol/l $KMnO_4$ do slabě růžového zabarvení, které bylo stálé alespoň 30 sekund. Titrace byla provedena třikrát. Koncentrace odměrného roztoku $KMnO_4$ byla vypočítána na 0,0197 mol/l. Výpočet byl proveden dle rovnice 9.

$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O \quad (9)$$

4.5.2 Manganometrické stanovení peroxidu vodíku

Ze zásobní lahve peroxidu bylo odpipetováno 0,8 ml do odměrné baňky o objemu 100 ml a doplněno destilovanou vodou. Do titrační baňky bylo pipetováno 10 ml připraveného roztoku

peroxidu vodíku a 25 ml 1M kyseliny sírové. Takto připravený roztok byl titrován odměrným roztokem $KMnO_4$ do slabě růžového zabarvení. Titrace byla opět provedena třikrát. Výpočet byl proveden dle rovnice 10.

$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O \quad (10)$$

4.6 Stanovení SDS

Pro stanovení SDS byly použity kyvetové testy Spectroquant®. Aniontové tenzidy sulfonátového a síranového typu reagují s methylenovou modří a tvoří iontový pár, který je extrahován chloroformem. Modré zabarvení organické fáze je stanovováno fotometricky. Rozsah měření pro SDS je 0,05 – 2,12 mg/l.

4.7 Stanovení ozonu

Ozon byl stanovován kyvetovými testy Spectroquant®. Ozon reaguje v slabě okyseleném roztoku s dipropyl-p-fenylendiaminem a vytváří červeno-fialové barvivo, které se stanovuje fotometricky. Rozsah měření pro 10 mm kyvetu je 0,05 – 4 mg/l.

4.8 Stanovení $CHSK_{Cr}$

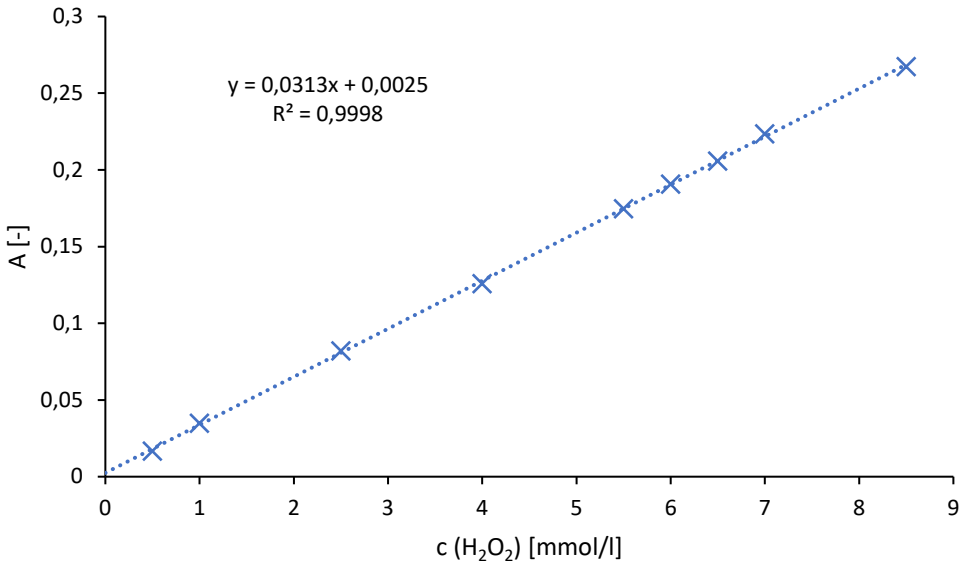
$CHSK_{Cr}$ byla stanovena kyvetovými testy Spectroquant®. Vzorek je oxidován horkým sírovým roztokem dichromanu draselného se síranem stříbrným jako katalyzátorem. Koncentrace spotřebovaných žlutých iontů $Cr_2O_7^{2-}$ je stanoven fotometricky. Rozsah měření je 15 – 300 mg/l.

4.9 Stanovení peroxidu vodíku

Peroxid vodíku byl stanovován kolorimetrickou metodou. Jako titanové činidlo byl použit síran titanylu v kyselině sírové. Podstatou je reakce peroxidu vodíku s titaničitými ionty za vzniku kyseliny peroxotitaničité a žlutého zbarvení.

$$Ti^{4+} + H_2O_2 + 2\,H_2O \rightarrow TiO_2 \cdot H_2O_2 + 4\,H^+ \quad (11)$$

Stanovení se provádí spektrofotometricky při vlnové délce 408 nm. Počáteční koncentrace peroxidu vodíku byla 6,85 mmol/l a proto byla kalibrační řada připravena o koncentracích v rozmezí 0,5-8,5 mmol/l. Na grafu 1 lze vidět kalibrační křivku peroxidu vodíku.



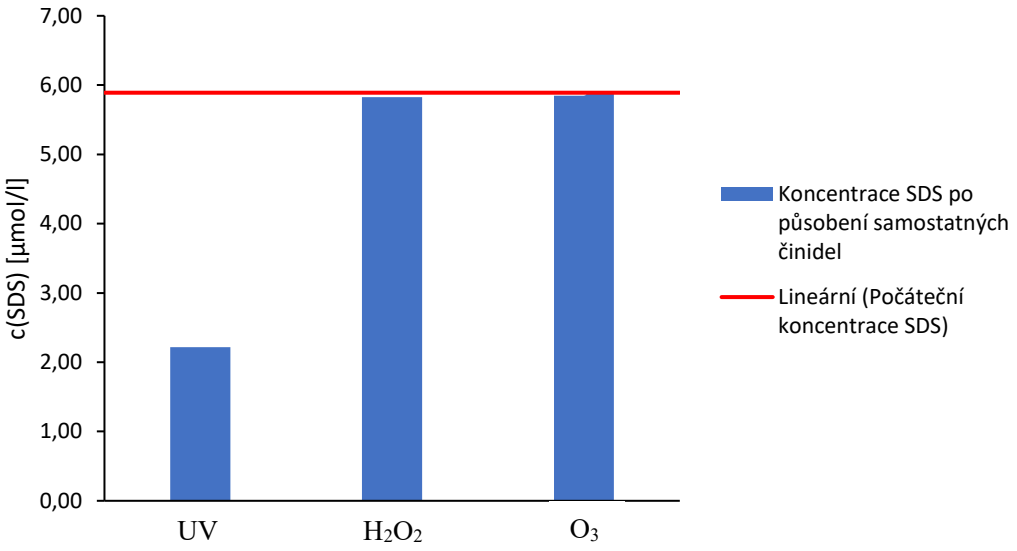
Graf 1 Kalibrační řada peroxidu vodíku

5 Výsledky a diskuze

5.1 Experimenty v destilované vodě

Nejprve byly experimenty provedeny pouze v destilované vodě, aby se zjistilo, jak se SDS chová samostatně a jestli je degradovatelné pomocí AOP procesů. Počáteční koncentrace SDS byla 1,7 mg, tedy 5,89 µmol/l. U experimentů, kde byl použit peroxid vodíku, byla jeho počáteční koncentrace 6850 µmol/l. Koncentrace zásobního roztoku peroxidu vodíku byla stanovena na 28,82%.

Před degradací SDS systémy UV/H_2O_2, UV/O_3, UV/H_2O_2/O_3 bylo třeba vyzkoušet, jaký vliv na degradaci SDS má samotné působení UV, H_2O_2, anebo ozonu. Jak lze vidět na grafu 2 koncentrace SDS se při působení peroxidu a ozonu nesnížila prakticky vůbec. Při použití UV se snížila na 2,22 µmol/l o 62 %. Podobných výsledků dosáhli i Mondal a kol. [59]. Při použití pouze peroxidu vodíku naměřili, že se koncentrace SDS nesnížila vůbec, a při použití UV naměřili, že koncentrace SDS se snížila pouze o 47 % [59]. Ze studií vyplývá, že použití pouze samotného UV není tak účinné, jako použití UV v kombinaci s peroxidem vodíku nebo ozonem.



Graf 2 Vliv UV, H_2O_2 a O_3 na SDS

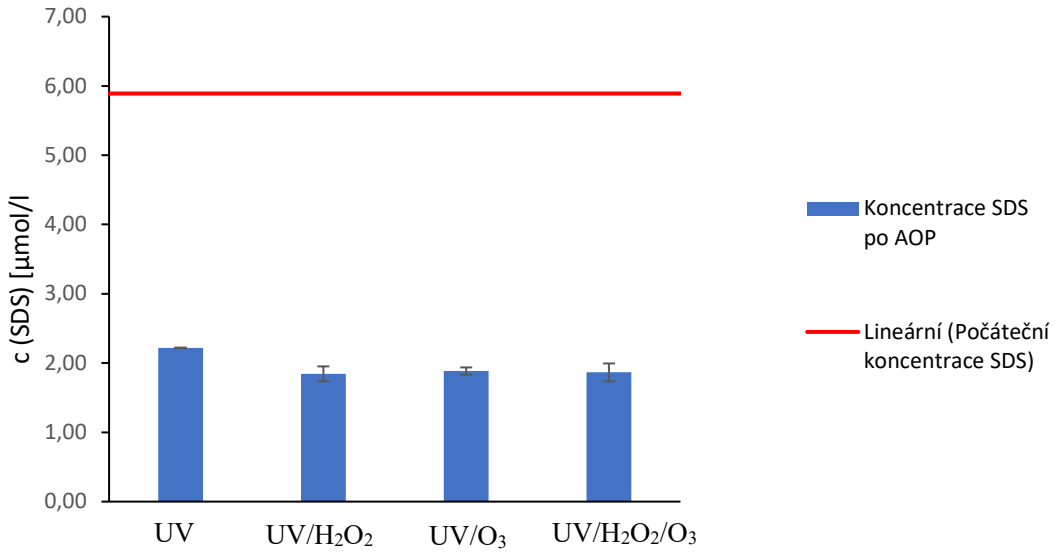
Při použití systému UV/H_2O_2 se koncentrace SDS po jednom cyklu snížila na 1,84 ± 0,11 µmol/l o 69 ± 1,9 % a koncentrace peroxidu vodíku na 1490 ± 155 µmol/l o 78 ± 2,3 %. Jeden cyklus trvá cca 18 vteřin. Tato reakce je tedy velmi rychlá. Podobných výsledků dosáhli i Mondal a kol. [59]. Degradovali SDS v destilované vodě pomoci UV/H_2O_2 s počáteční koncentrací 350 µmol/l SDS, což je cca 60x vyšší koncentrace než v našem experimentu. Už po 2 minutách dosáhli 73% degradace. I u nich tedy reakce proběhla velmi rychle.

Dále byl na degradaci SDS použit systém UV/O_3. Koncentrace SDS po jednom cyklu vycházela na 1,88 ± 0,05 µmol/l v procentech snížení o 68 ± 0,9 %. Počáteční koncentrace O_3 byla 38,4 ± 9,6 µmol/l a po jednom cyklu byla koncentrace ozonu nulová. To znamená, že se tedy veškerý ozon rozložil. Velká odchylka u počáteční koncentrace ozonu vznikla pravděpodobně

kvůli způsobu generování ozonu. Pokud molárně porovnáme systém UV/H_2O_2 a UV/O_3 zjistíme, že na degradaci 4 µmol SDS je potřeba 5360 µmol peroxidu vodíku a na degradaci téměř stejného množství SDS je potřeba jenom 38,4 µmol ozonu, což je o dost méně. Ozon se navíc spotřebuje všechen, a to může naznačovat nemalé provozní úspory v případě plného provozu.

Koncentrace SDS po degradaci v systému UV/H_2O_2/O_3 se snížila na 1,87 ± 0,13 µmol/l o 68 ± 2 % a peroxid vodíku na 1957 ± 152 µmol/l o 71 ± 2,2 %. Počáteční koncentrace O_3 byla 26,3 ± 2,6 µmol/l a po jednom cyklu byla koncentrace stanovena na 8,54 ± 4,53 µmol/l. Toto je rozdíl oproti systému UV/O_3, kde byla konečná koncentrace ozonu nulová. Systém UV/H_2O_2/O_3 na degradaci SDS v destilované vodě použil A. Arslan a kol. [71] s počáteční koncentrací 8,67 µmol/l. A při dávce 10 000 µmol/l peroxidu vodíku a dávce ozonu 20,8 µmol/l dosáhli snížení koncentrace SDS o 96 % [71]. V systému UV/H_2O_2/O_3 se ozonu spotřebuje méně než v systému UV/O_3 a všechen se nerozloží. To opět značí, že použití systému UV/O_3 by bylo provozně výhodnější.

V grafu 3 lze vidět srovnání jednotlivých systémů. Z hodnot vyplývá, že degradace SDS v destilované vodě je účinná všemi použitými systémy a míra účinnosti je srovnatelná u všech tří systémů. Limitujícím faktorem mohl být výkon UV lampy. A v porovnání s UV, systémy zdegradovaly SDS pouze o něco více než samotné UV. Také proběhl pouze jeden cyklus a u systémů UV/H_2O_2 a UV/H_2O_2/O_3 byly po jednom cyklu naměřené poměrně velké reziduální koncentrace činidel. V budoucích experimentech by bylo proto zapotřebí provést cyklů více, aby se docílilo větší reziduální spotřeby činidel.



Graf 3 Degradace SDS v destilované vodě

5.2 Experimenty v prádelenské modelové vodě

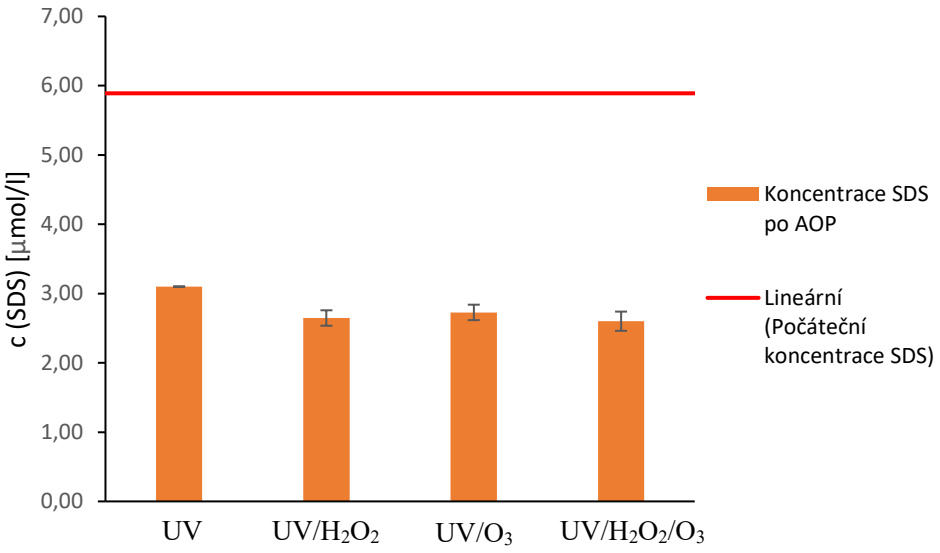
Experimenty v prádelenské modelové vodě proběhly podobně jako v destilované vodě. V destilované vodě se ověřilo, že samotný ozon a peroxid vodíku nemají na degradaci SDS vliv, proto se v modelové vodě už tyto experimenty neprováděly. Po samotném UV se koncentrace SDS snížila na 3,1 µmol/l tedy o 47 %. To je méně jako v případě použití UV na SDS v destilované vodě. Důvodem mohlo být, že látky obsažené v prádelenské modelové

vodě mohly absorbovat UV záření namísto SDS a tím zvyšovaly stabilitu SDS vůči tomuto záření. $CHSK_{Cr}$ modelové prádelenské vody byla stanovena na 516 mg/l.

Při použití systému UV/H_2O_2 se koncentrace SDS snížila na 2,65 ± 0,11 µmol/l o 55 ± 1,8 % a koncentrace peroxidu vodíku na 3480 ± 200 µmol/l, snížení o 49 ± 3 %. $CHSK_{Cr}$ po jednom cyklu byla 372 ± 24 mg/l, snížila se o 28 ± 5 %. V porovnání s destilovanou vodou, se peroxid vodíku spotřeboval pouze o 49 %, u destilované vody to bylo o 78 %. Mohlo to být způsobené tím, že látky obsažené v prádelenské odpadní vodě, mohli UV záření absorbovat a došlo tak ke kompetici o toto záření.

Koncentrace SDS se po procesu UV/O_3 snížila na 2,73 ± 0,11 µmol/l o 53 ± 1,9 %. Počáteční koncentrace ozonu byla 30,97 ± 3,37 µmol/l a po jednom cyklu 1,39 ± 0,12 µmol/l, snížení o 95 ± 0,4 % $CHSK_{Cr}$ se po jednom cyklu snížila na 373 ± 11 mg/l, snížení o 27 ± 2 %. Hodnota ozonu vychází podobně jako v experimentech v destilované vodě a stejně jako tam, se i zde téměř všechen ozon spotřeboval. Lze tu pozorovat stejný trend jako v experimentech v destilované vodě. Na degradaci 2,8 µmol SDS, je potřeba 3000 µmol/l peroxidu vodíku, ozonu je potřeba na degradaci stejného množství SDS pouze 30 µmol/l. To stejné platí i pro $CHSK_{Cr}$.

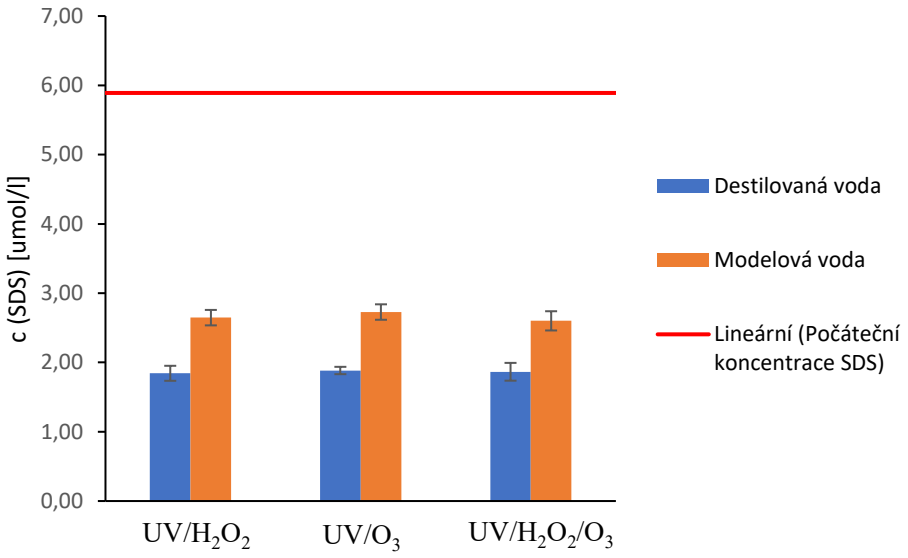
Při použití systému $UV/H_2O_2/O_3$ se koncentrace SDS snížila na 2,60 ± 0,14 µmol/l o 55 ± 2 % a koncentrace peroxidu vodíku na 3370 ± 36 µmol/l, snížení o 51 ± 0,5 %. Počáteční koncentrace ozonu byla 29,51 ± 4,48 µmol/l a po jednom cyklu vycházela na 17,15 ± 2,02 µmol/l, snížení o 42 ± 7 %. Hodnota $CHSK_{Cr}$ po jednom cyklu byla 367 ± 17 mg/l, snížení o 29 ± 3 %. Z výsledků vyplývá, že po systému UV/O_3 byla konečná koncentrace ozonu téměř nulová, kdežto v systému $UV/H_2O_2/O_3$ se nespotřebovala skoro ani polovina.



Graf 4 Degradace SDS v prádelenské modelové vodě

Jak lze vidět na grafu 4 použití pokročilých oxidačních procesů na degradaci SDS v prádelenské modelové vodě je účinné všemi použitými systémy. Avšak použití systému SDS zdegradovalo pouze o něco více než samotné UV. U zvolených koncentrací se pravděpodobně narazilo na limity jednotky. V budoucích experimentech je to potřebné ověřit. Na grafu 5 je zobrazeno srovnání destilované vody a modelové prádelenské vody. Z grafu vyplývá, že v destilované

vodě se koncentrace SDS snížila více než v prádelenské modelové vodě. To znamená, že odstranění SDS probíhá rychleji v destilované vodě než v modelové. Toto bylo potvrzeno i Belén a kol. [27], kdy použili na odstranění SDS foto-Fentonovu reakci. Stejně jako v našem experimentu sledovali efekt vodní matrice na degradaci SDS. Nejprve v destilované vodě a poté v prádelenské modelové vodě o stejném složení jako v našem experimentu. Zjistili, že SDS se v prádelenské modelové vodě degradovalo hůře než v destilované vodě [27].



Graf 5 Srovnání degradace SDS v destilované vodě a v prádelenské odpadní vodě

5.3 Experimenty ve vzorku reálného koncentrátu

Ve slévaném vzorku koncentrátu z reálné technologie na recyklaci prádelenských vod byly změřeny počáteční parametry. A to pH, které bylo 7,17 a koncentrace aniontových tenzidů byla 5,25 mg/l. Nízké hodnoty tenzidů byly pravděpodobně z důvodu, že technologie na čistění odpadní vody v prádelně byla technologicky pokročilejší. Před tím, než se odpadní voda dostane do reverzní osmózy, tak projde flotací, ultrafiltrací, aktivním granulovaným uhlím a ošetřením UV lampy. Hodnoty pH a aniontových tenzidů byly upraveny, aby se to více podobalo samotnému koncentrátu z reverzní osmózy. pH bylo upraveno ze 7,17 na 10 pomocí hydroxidu sodného a koncentrace aniontových tenzidů byla upravena pomocí dodecylsíranu sodného.

Tabulka 6 Počáteční parametry koncentrátu

Charakteristiky koncentrátu	
Aniontové tenzidy [mg/l]	86,5
$CHSK_{Cr}$ [mg/l]	615
pH	10
Konduktivita [mS]	4,51

Při využití systému UV/H_2O_2 se koncentrace aniontových tenzidů po jednom cyklu snížila na 23,5 ± 2,18 mg/l tedy o 73 % a $CHSK_{Cr}$ na 229 ± 13 µmol/l o 52 % a koncentrace peroxidu

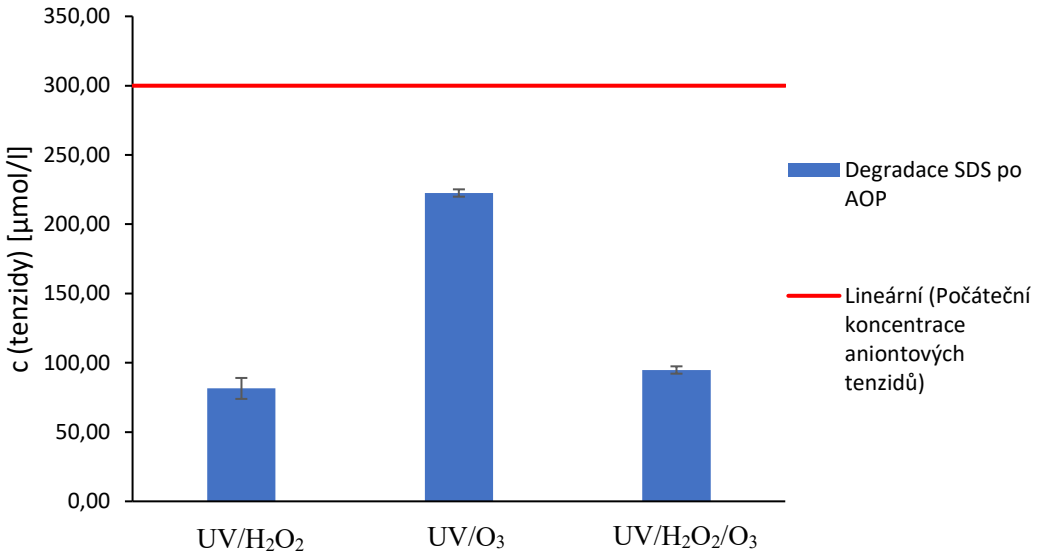
na 1572 ± 76 µmol/l, snížení o 77 %. Konečná koncentrace peroxidu vodíku vychází velmi podobně jako v experimentech v destilované vodě.

Po ozonizaci byla koncentrace aniontových tenzidů 84,6 ± 0,76 mg/l. U aniontových tenzidů byl sledován velmi malý pokles koncentrace, kdežto u $CHSK_{Cr}$ byl pokles větší. $CHSK_{Cr}$ se po ozonizaci snížila na 362 mg/l. Hodnota ozonu po ozonizaci byla stanovena na 2,84 ± 0,43 µmol/l. Tato koncentrace je velmi malá, v destilované a v prádelenské modelové vodě vycházela hodnota ozonu kolem 30 – 38 µmol/l. Po ozonizaci byla spuštěna jednotka AOP a množství aniontových tenzidů po jednom cyklu bylo 64,2 ± 0,76 mg/l snížení o 26 ± 0,9 %, hodnota $CHSK_{Cr}$ 317 ± 4 mg/l, snížení o 49 % a ozonu 0,6 ± 0,2 µmol/l. V tomto případě byl experiment omezen technologií ozonizace a výkonem ozonizátoru. Při ozonizaci docházelo ke spotřebě ozonu na oxidaci jiných, lehce oxidovatelných organických látek, které se v koncentrátu nacházely a nebylo tedy možné dosáhnout takové koncentrace ozonu jako v ostatních experimentech. Z tohoto důvodu vyšla hodnota aniontových tenzidů vyšší, než vyšla po systému UV/H_2O_2. Lze se domnívat, že pokles byl způsoben spíše UV zářením než samotnými hydroxylovými radikály. Jak bylo ověřeno v destilované vodě, tak i v prádelenské modelové vodě, samotné UV dokáže aniontové tenzidy z části degradovat.

Před systémem $UV/H_2O_2/O_3$ byla nejprve provedena ozonizace koncentrátu. Po ozonizaci koncentrace tenzidů zůstala stejná jako na počátku experimentu. Koncentrace $CHSK_{Cr}$ se snížila na 335 ± 12 mg/l, tedy podobně jako při použití UV/O_3. Množství ozonu po ozonizaci bylo opět velmi malé 3,05 ± 0,43 µmol/l, v destilované a v prádelenské modelové vodě vycházela hodnota ozonu kolem 30 – 38 µmol/l. Po přidání peroxidu vodíku a spuštění jednotky AOP se koncentrace aniontových tenzidů snížila na 27,3 ± 0,76 mg/l o 68 ± 0,9 %, peroxid vodíku na 1733 ± 35 µmol/l o 74 ± 0,5 %. A $CHSK_{Cr}$ na 223 ± 5 µmol/l o 64 ± 0,8 %. V tomto případě hrálo velkou roli přidané množství peroxidu vodíku. Proto hodnoty tenzidů vychází stejně jako v systému UV/H_2O_2.

Podobných výsledků bylo dosaženo také v práci E. Kudlek [72] sledoval využití UV/H_2O_2 a UV/O_3 na koncentrát z odpadních vod z prádelen. Počáteční koncentrace tenzidů byla 68,5 mg/l a pH 10.5, tudíž podobné hodnoty jako v našem koncentrátu. U systému UV/H_2O_2 prokázali účinnost AOP na koncentrát z odpadních vod z prádelen, kdy při koncentraci peroxidu vodíku 352,8 µmol/l dokázali za 10 minut degradovat tenzidy o 60 %. V našem experimentu byla počáteční koncentrace peroxidu vodíku vyšší a to 6850 µmol/l. A u systému UV/O_3 při 41,6 µmol/l ozonu dokázali degradovat až 70 % tenzidů [72].

Na grafu 6 lze vidět porovnání jednotlivých reakčních systémů.



Graf 6 Degradace aniontových tenzidů v ROC

6 Závěr

V experimentální části se tato práce zabývala degradací aniontových tenzidů v různých vodních matricích. A to v destilované vodě, v prádelenské modelové vodě a ve vzorku reálného koncentrátu. V destilované vodě a prádelenské modelové vodě byl jako modelový aniontový tenzid vybrán dodecylsíran sodný (SDS). Byly sledovány tři reakční systémy, a to: UV/H_2O_2, UV/O_3 a UV/H_2O_2/O_3. Experimenty probíhaly v jednom cyklu. Byla sledována koncentrace aniontových tenzidů, peroxidu vodíku, ozonu a hodnoty $CHSK_{Cr}$. Následně byla naměřená a vyhodnocená data experimentu diskutována s jinými autory a odbornou literaturou, kteří popisovali podobné experimenty.

V destilované vodě byla účinnost degradace vybraného tenzidu prokázána u všech reakčních systémů. Po systému UV/H_2O_2 byla koncentrace SDS 1,84 ± 0,11 µmol/l, po UV/O_3 1,88 ± 0,05 µmol/l po UV/H_2O_2/O_3 1,87 ± 0,13 µmol/l. Po samotném UV se koncentrace snížila na 2,22 µmol/l o 62 %. V prádelenské modelové vodě byla účinnost také prokázána pro všechny reakční systémy. Hodnoty vyšly o něco vyšší než v případě destilované vody zhruba o 15 %. Po systému UV/H_2O_2 byla koncentrace SDS 2,65 ± 0,11 µmol/l, po UV/O_3 2,73 ± 0,11 µmol/l a po UV/H_2O_2/O_3 2,60 ± 0,14 µmol/l. $CHSK_{Cr}$ se po systému UV/H_2O_2 snížila na 372 ± 24 mg/l po UV/O_3 na 373 ± 11 mg/l po UV/H_2O_2/O_3 na 366,67 ± 17,47 mg/l. Po samotném UV se koncentrace SDS snížila na 3,1 µmol/l o 47 %. Z naměřených hodnot vyplývá, že koncentrace SDS se v případě použití systémů UV/H_2O_2/O_3, UV/H_2O_2 a UV/O_3 sníží pouze o trochu více než v případě použití samotného UV. Dále bylo zjištěno, že účinnost je téměř stejná pro všechny systémy, to mohlo být způsobeno podmínkami, které byly nastavené. Limitem mohl být výkon UV lampy. Také byl proveden pouze jeden cyklus a u systému UV/H_2O_2 a UV/H_2O_2/O_3 ještě zbývalo poměrně dost činidel, což mohlo být také limitujícím faktorem.

Účinnost degradace aniontových tenzidů ve vzorku reálného koncentrátu byla prokázána pouze u systému UV/H_2O_2, kde byla jejich koncentrace snížena na 23,5 ± 2,18 mg/l a $CHSK_{Cr}$ na 229 ± 13 µmol/l. Při systému UV/O_3 a UV/H_2O_2/O_3 nebylo možné dosáhnout vyšší koncentrace ozonu než 2,84 µmol/l. Bylo to z toho důvodu, že ozon reagoval s jinými, lehce oxidovatelnými organickými sloučeninami v koncentrátu a vzniklý ozon se tedy rychle spotřeboval. Koncentrace aniontových tenzidů se při systému UV/O_3 snížila na 64,2 ± 0,76 mg/l a při systému UV/H_2O_2/O_3 na 27,3 ± 0,76 µmol/l. Kvůli absenci ozonu lze říci, že systém UV/H_2O_2/O_3 probíhal stejně jako UV/H_2O_2. V případě použití jiné technologie ozonizace by bylo možné tento problém eliminovat.

Cílem této bakalářské práce bylo zjistit, jak se SDS chová v různých vodních matricích a zda je pomocí pokročilých oxidačních procesů degradovatelný. Byly nastavené jednotné podmínky. Pro detailnější pochopení mechanismu degradace tenzidů by proto bylo vhodné v budoucnu vyzkoušet i vliv dalších parametrů, jako je například vliv dávky peroxidu vodíku, ozonu, pH, výkonu lampy a průtoku. Dále také provézt experimenty i pro jiné tenzidy než ty aniontové.

7 Seznam použité literatury

[1] PALATÝ, Zdeněk a Bohumil BERNAUER. *Membránové procesy*. 2012. ISBN 978-80-7080-805-5.

[2] MARTÍN, Julia, Enrique Jacobo DÍAZ-MONTAÑA a Agustin G. ASUERO. *Recovery of Anthocyanins Using Membrane Technologies: A Review* [online]. B.m.: Taylor and Francis Ltd. 4. květen 2018. ISSN 15476510. Dostupné z: doi:10.1080/10408347.2017.1411249

[3] JELÍNEK, L. *Desalinační a separační metody v úpravě vody*. 2009. ISBN 9788070807057.

[4] MIKULÁŠEK, Petr. *Tlakové membránové procesy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013. ISBN 978-80-7080-862-7.

[5] CASTRO-MUÑOZ, Roberto, Julio SERNA-VÁZQUEZ a Octavio GARCÍA-DEPRAECT. *Current evidence in high throughput ultrafiltration toward the purification of monoclonal antibodies (mAbs) and biotechnological protein-type molecules* [online]. B.m.: Taylor and Francis Ltd. 2022. ISSN 15497801. Dostupné z: doi:10.1080/07388551.2021.1947182

[6] ŠOSTAR-TURK, S., I. PETRINIĆ a M. SIMONIČ. Laundry wastewater treatment using coagulation and membrane filtration. *Resources, Conservation and Recycling* [online]. 2005, **44**(2), 185–196. ISSN 09213449. Dostupné z: doi:10.1016/j.resconrec.2004.11.002

[7] KAYA, Yasemin a Sedef DAYANIR. Application of nanofiltration and reverse osmosis for treatment and reuse of laundry wastewater [online]. 2020. Dostupné z: doi:10.1007/s40201-020-00496-7/Published

[8] ANIS, Shaheen Fatima, Raed HASHAIKEH a Nidal HILAL. *Microfiltration membrane processes: A review of research trends over the past decade* [online]. B.m.: Elsevier Ltd. 1. prosinec 2019. ISSN 22147144. Dostupné z: doi:10.1016/j.jwpe.2019.100941

[9] LIU, Chao, Wenjing WANG, Bo YANG, Ke XIAO a Huazhang ZHAO. *Separation, anti-fouling, and chlorine resistance of the polyamide reverse osmosis membrane: From mechanisms to mitigation strategies* [online]. B.m.: Elsevier Ltd. 1. květen 2021. ISSN 18792448. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2021.116976

[10] ZOUBOULIS, A. I., V. SARASIDIS a P. A. MOUSSAS. Removal of copper from synthetic wastewaters by the hybrid coagulation-microfiltration process. *Separation Science and Technology* [online]. 2010, **45**(11), 1658–1666. ISSN 01496395. Dostupné z: doi:10.1080/01496395.2010.487743

[11] PETERS, Christian D., Tony RANTISSI, Vitaly GITIS a Nicholas P. HANKINS. *Retention of natural organic matter by ultrafiltration and the mitigation of membrane fouling through pre-treatment, membrane enhancement, and cleaning - A review* [online]. B.m.: Elsevier Ltd. 1. prosinec 2021. ISSN 22147144. Dostupné z: doi:10.1016/j.jwpe.2021.102374

[12] PÉREZ-GONZÁLEZ, A., A. M. URTIAGA, R. IBÁÑEZ a I. ORTIZ. *State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates* [online]. B.m.: Elsevier Ltd. 2012. ISSN 18792448. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2011.10.046

[13] KUCERA, Jane. *Reverse Osmosis Jane Kucera Industrial Processes and Applications*. 2. vyd. 2015.

[14] MENGESHA, Alemu a Omprakash SAHU. *Sustainability of membrane separation technology on groundwater reverse osmosis process* [online]. B.m.: Elsevier Ltd. 1. duben 2022. ISSN 26667908. Dostupné z: doi:10.1016/j.clet.2022.100457

[15] OBOTEY EZUGBE, Elorm a Sudesh RATHILAL. Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review. *Membranes* [online]. 2020, **10**(5), 89. ISSN 2077-0375. Dostupné z: doi:10.3390/membranes10050089

[16] LIN, Weichen, Yuting ZHANG, Danyang LI, Xiao mao WANG a Xia HUANG. *Roles and performance enhancement of feed spacer in spiral wound membrane modules for water treatment: A 20-year review on research evolvement* [online]. B.m.: Elsevier Ltd. 15. červen 2021. ISSN 18792448. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2021.117146

[17] PERVOV, A. G., A. P. ANDRIANOV, R. v. EFREMOV a V. A. GOLOVESOV. New Technique for Reducing Reverse Osmosis Concentrate Discharge. *Membranes and Membrane Technologies* [online]. 2021, **3**(3), 178–185. ISSN 25177524. Dostupné z: doi:10.1134/S2517751621030070

[18] SHALABY, S. M., Swellam W. SHARSHIR, A. E. KABEEL, A. W. KANDEAL, H. F. ABOSHEIASHA, Mohamed ABDELGAIED, Mofreh H. HAMED a Nuo YANG. *Reverse osmosis desalination systems powered by solar energy: Preheating techniques and brine disposal challenges – A detailed review* [online]. B.m.: Elsevier Ltd. 1. leden 2022. ISSN 01968904. Dostupné z: doi:10.1016/j.enconman.2021.114971

[19] PANAGOPOULOS, Argyris, Katherine Joanne HARALAMBOUS a M. LOIZIDOU. *Desalination brine disposal methods and treatment technologies - A review* [online]. B.m.: Elsevier B.V. 25. listopad 2019. ISSN 18791026. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2019.07.351

[20] AROLA, Kimmo, Bart VAN DER BRUGGEN, Mika MÄNTTÄRI a Mari KALLIOINEN. Treatment options for nanofiltration and reverse osmosis concentrates from municipal wastewater treatment: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* [online]. 2019, **49**(22), 2049–2116. ISSN 15476537. Dostupné z: doi:10.1080/10643389.2019.1594519

[21] LEE, Min Yong, Wen Long WANG, Ye DU, Qian Yuan WU, Nan HUANG, Zi bin XU a Hong Ying HU. Comparison of UV/H2O2 and UV/PS processes for the treatment of reverse osmosis concentrate from municipal wastewater reclamation. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2020, **388**. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2020.124260

[22] UMAR, Muhammad, Felicity RODDICK a Linhua FAN. *Recent advancements in the treatment of municipal wastewater reverse osmosis concentrate - An overview* [online].

B.m.: Taylor and Francis Inc. 1. únor 2015. ISSN 15476537. Dostupné z: doi:10.1080/10643389.2013.852378

[23] BALCIK-CANBOLAT, Cigdem, Tugba OLMEZ-HANCI, Cisel SENGEZER, Hacer SAKAR, Ahmet KARAGUNDUZ a Bulent KESKINLER. A combined treatment approach for dye and sulfate rich textile nanofiltration membrane concentrate. *Journal of Water Process Engineering* [online]. 2019, **32**. ISSN 22147144. Dostupné z: doi:10.1016/j.jwpe.2019.100919

[24] PARTAL, Recep, Irfan BASTURK, Selda MURAT HOCAOGLU, Ahmet BABAN a Ecem YILMAZ. Recovery of water and reusable salt solution from reverse osmosis brine in textile industry: A case study. *Water Resources and Industry* [online]. 2022, **27**. ISSN 22123717. Dostupné z: doi:10.1016/j.wri.2022.100174

[25] SAMAEI, Seyed Mohsen, Shirley GATO-TRINIDAD a Ali ALTAEE. Performance evaluation of reverse osmosis process in the post-treatment of mining wastewaters: Case study of Costerfield mining operations, Victoria, Australia. *Journal of Water Process Engineering* [online]. 2020, **34**. ISSN 22147144. Dostupné z: doi:10.1016/j.jwpe.2019.101116

[26] RANDALL, D. G., J. NATHOO a A. E. LEWIS. A case study for treating a reverse osmosis brine using Eutectic Freeze Crystallization-Approaching a zero waste process. *Desalination* [online]. 2011, **266**(1–3), 256–262. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2010.08.034

[27] BELÉN, Ana, Esteban GARCÍA, Kacper SZYMAŃSKI, Sylwia MOZIA a José ANTONIO SÁNCHEZ PÉREZ. Treatment of laundry wastewater by solar photo-Fenton process at pilot plant scale [online]. nedatováno. Dostupné z: doi:10.1007/s11356-020-11151-x/Published

[28] MOZIA, Sylwia, Magdalena JANUS, Piotr BROŻEK, Sławomira BERING, Krzysztof TARNOWSKI, Jacek MAZUR a Antoni W. MORAWSKI. A system coupling hybrid biological method with UV/O3 oxidation and membrane separation for treatment and reuse of industrial laundry wastewater. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2016, **23**(19), 19145–19155. ISSN 16147499. Dostupné z: doi:10.1007/s11356-016-7111-5

[29] ŠOSTAR-TURK, S., I. PETRINIĆ a M. SIMONIČ. Laundry wastewater treatment using coagulation and membrane filtration. *Resources, Conservation and Recycling* [online]. 2005, **44**(2), 185–196. ISSN 09213449. Dostupné z: doi:10.1016/j.resconrec.2004.11.002

[30] ZOROUFCHI BENIS, Khaled, Ali BEHNAMI, Ehsan AGHAYANI, Somayeh FARABI a Mojtaba POURAKBAR. Water recovery and on-site reuse of laundry wastewater by a facile and cost-effective system: Combined biological and advanced oxidation process. *Science of the Total Environment* [online]. 2021, **789**. ISSN 18791026. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2021.148068

[31] SUN, Ying Xue, Zhe YANG, Tao YE, Na SHI a Yuan TIAN. Evaluation of the treatment of reverse osmosis concentrates from municipal wastewater reclamation by coagulation and granular activated carbon adsorption. *Environmental Science and Pollution*

Research [online]. 2016, **23**(13), 13543–13553. ISSN 16147499. Dostupné z: doi:10.1007/s11356-016-6525-4

[32] XIANG, Qun, Youhei NOMURA, Shuji FUKAHORI, Tadao MIZUNO, Hiroaki TANAKA a Taku FUJIWARA. *Innovative Treatment of Organic Contaminants in Reverse Osmosis Concentrate from Water Reuse: a Mini Review* [online]. B.m.: Springer. 1. prosinec 2019. ISSN 21986592. Dostupné z: doi:10.1007/s40726-019-00119-2

[33] ZHANG, Xiaoyuan a Yu LIU. *Reverse osmosis concentrate: An essential link for closing loop of municipal wastewater reclamation towards urban sustainability* [online]. B.m.: Elsevier B.V. 1. říjen 2021. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2020.127773

[34] ZHOU, Tao, Teik Thye LIM, Sze Sze CHIN a A. G. FANE. Treatment of organics in reverse osmosis concentrate from a municipal wastewater reclamation plant: Feasibility test of advanced oxidation processes with/without pretreatment. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2011, **166**(3), 932–939. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2010.11.078

[35] PRADHAN, Shovana, Linhua FAN, Felicity A. RODDICK, Esmaeil SHAHSAVARI, Andrew S. BALL a Xiaolei ZHANG. A comparative study of biological activated carbon based treatments on two different types of municipal reverse osmosis concentrates. *Chemosphere* [online]. 2020, **240**. ISSN 18791298. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2019.124925

[36] DIALYNAS, Emmanuel, Dionissios MANTZAVINOS a Evan DIAMADOPOULOS. Advanced treatment of the reverse osmosis concentrate produced during reclamation of municipal wastewater. *Water Research* [online]. 2008, **42**(18), 4603–4608. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2008.08.008

[37] ZHANG, Xiaoyuan a Yu LIU. *Reverse osmosis concentrate: An essential link for closing loop of municipal wastewater reclamation towards urban sustainability* [online]. B.m.: Elsevier B.V. 1. říjen 2021. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2020.127773

[38] SARAVANAN, A., V. C. DEIVAYANAI, P. Senthil KUMAR, Gayathri RANGASAMY, R. v. HEMAVATHY, T. HARSHANA, N. GAYATHRI a Krishnapandi ALAGUMALAI. A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook. *Chemosphere* [online]. 2022, **308**. ISSN 18791298. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2022.136524

[39] APPLICATION OF ADVANCED OXIDATION PROCESSES (AOP) IN WATER TREATMENT [online]. Gold Coast, 2012, 37 [cit. 2018-04-22]. Dostupné z: http://www.wioa.org.au/conference_papers/2012_qld/documents/Bill_Grote.pdf

[40] *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Fundamentals and Applications*. Editor Mihaela I. STEFAN. London: IWA Publishing, 2018, ISBN: 978-1-78040-718-0

[41] Čištění odpadních vod chemickou oxidací hydroxylovými radikály. Chemické listy [online]. 2010, (104), 846-854 [cit. 2017-04-02]. Dostupné z: http://www.chemickelisty.cz/docs/full/2010_09_846-854.pdf

[42] SARAVANAN, A., V. C. DEIVAYANAI, P. Senthil KUMAR, Gayathri RANGASAMY, R. v. HEMAVATHY, T. HARSHANA, N. GAYATHRI a Krishnapandi ALAGUMALAI. A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook. *Chemosphere* [online]. 2022, **308**. ISSN 18791298. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2022.136524

[43] Advanced Oxidation Processes. White's handbook of chlorination and alternative disinfectants [online]. 5th ed. Hoboken, N.J: Wiley, 2010, s. 976-994 [cit. 2018-01-31]. ISBN 9781615834754.

[44] SCHMIDT, Torsen C. a Holger LUTZE. Potential and limitations of (advanced) oxidation processes in water and wastewater treatment. . *Sustainable Water Technologies: SusWaTec* [online]. 2013 [vid. 2023-02-02]. Dostupné z: http://www.suswatec.de/download/presentations/Schmidt.pdf

[45] ING. BENEŠ, Jiří. Pokročilé oxidační procesy-AOP. *Sborník konference pitná voda*. 2008, 135–140.

[46] VALANGE, Sabine a Jacques VÉDRINE C. General and Prospective Views on Oxidation Reactions in Heterogeneous Catalysis [online]. 2018 [vid. 2023-02-03]. Dostupné z: https://www.mdpi.com/2073-4344/8/10/483

[47] KURIAN, Manju. *Advanced oxidation processes and nanomaterials -a review* [online]. B.m.: Elsevier Ltd. 1. červen 2021. ISSN 26667908. Dostupné z: doi:10.1016/j.clet.2021.100090

[48] *Study of the ozone technology* [online]. [vid. 2023-02-02]. Dostupné z: http://www.ozonecip.net/pdf/Ozonetechnology.pdf

[49] *VŠECHNO CO JSTE KDY CHTĚLI VĚDĚT O OZONU A UV (ALE BÁLI JSTE SE ZEPTAT).ASIO čištění a úprava vod [online]* [online]. 2013 [vid. 2023-02-02]. Dostupné z: https://www.asio.cz/cz/161.vsechno-co-jste-kdy-chteli-vedet-o-ozonu-a-uv-ale-bali-jste-se-zeptat

[50] *Aplikace ozónových technologií: OZÓN A JEHO POUŽITÍ* [online]. 2005 [vid. 2023-02-02]. Dostupné z: http://www.aplikaceo3.cz/?page=3&subp=2

[51] DENG, Yang a Renzun ZHAO. *Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment* [online]. B.m.: Springer. 1. září 2015. ISSN 21986592. Dostupné z: doi:10.1007/s40726-015-0015-z

[52] POYATOS, J. M., M. M. MUÑIO, M. C. ALMECIJA, J. C. TORRES, E. HONTORIA a F. OSORIO. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: State of the art. *Water, Air, and Soil Pollution* [online]. 2010, **205**(1–4), 187–204. ISSN 00496979. Dostupné z: doi:10.1007/s11270-009-0065-1

[53] MONDAL, Bijoli, Asok ADAK a Pllab DATTA. Degradation of anionic surfactant in municipal wastewater by UV-H 2 O 2 : Process optimization using response surface methodology. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. 2019, **375**, 237–243. ISSN 10106030. Dostupné z: doi:10.1016/j.jphotochem.2019.02.030

[54] ARSLAN, Ayla, Eylem TOPKAYA, Deniz BINGÖL a Sevil VELI. Removal of anionic surfactant sodium dodecyl sulfate from aqueous solutions by O3/UV/H2O2 advanced oxidation process: Process optimization with response surface methodology approach. *Sustainable Environment Research* [online]. 2018, **28**(2), 65–71. ISSN 24682039. Dostupné z: doi:10.1016/j.serj.2017.11.002

[55] Sodium dodecyl sulfate. *PubChem* [online]. [vid. 2023-02-13]. Dostupné z: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-dodecyl-sulfate

[56] M. ROSETY, F.J. Ordonez, M. Rosety-Rodriguez, J.M. Rosety, I. Rosety, C. Carrasco and A. Ribelles. Comparative study of the acute toxicity of anionic surfactans alkyl benzene sulphonate (ABS) and sodium dodecyl sulphate (50S) on gilthead, Sparus aurata L., eggs. *Histology and Histopathology* . 2001, 1091–1095.

[57] MONDAL, Bijoli, Asok ADAK a Pllab DATTA. Degradation of anionic surfactant in municipal wastewater by UV-H 2 O 2 : Process optimization using response surface methodology. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. 2019, **375**, 237–243. ISSN 10106030. Dostupné z: doi:10.1016/j.jphotochem.2019.02.030

[58] ADAK, Asok, Manas BANDYOPADHYAY a Anjali PAL. Removal of anionic surfactant from wastewater by alumina: A case study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 2005, **254**(1–3), 165–171. ISSN 09277757. Dostupné z: doi:10.1016/j.colsurfa.2004.12.004

[59] MONDAL, Bijoli, Asok Adak 1∗ a Pallab DATTA. *UV-H 2 O 2 ADVANCED OXIDATION OF ANIONIC SURFACTANT: REACTION KINETICS, EFFECTS OF INTERFERING SUBSTANCES AND OPERATING CONDITIONS* [online]. 2019. Dostupné z: http://www.eemj.icpm.tuiasi.ro/;http://www.eemj.eu

[60] 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. *Zákony pro lidi* [online]. [vid. 2023-03-19]. Dostupné z: https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2015-401

[61] PAL, Anjali, Satyajit PAN a Sandip SAHA. Synergistically improved adsorption of anionic surfactant and crystal violet on chitosan hydrogel beads. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2013, **217**, 426–434. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2012.11.120

[62] ADAK, Asok, Manas BANDYOPADHYAY a Anjali PAL. Removal of anionic surfactant from wastewater by alumina: A case study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 2005, **254**(1–3), 165–171. ISSN 09277757. Dostupné z: doi:10.1016/j.colsurfa.2004.12.004

[63] SIYAL, Ahmer Ali, Muhammad Rashid SHAMSUDDIN, Aaron LOW a Nurul Ekmi RABAT. *A review on recent developments in the adsorption of surfactants from*

wastewater [online]. B.m.: Academic Press. 15. leden 2020. ISSN 10958630. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvman.2019.109797

[64] CHAKRABORTY, Indrajit, Gourav Dhar BHOWMICK, Dibyojyoty NATH, C. N. KHUMAN, B. K. DUBEY a M. M. GHANGREKAR. Removal of sodium dodecyl sulphate from wastewater and its effect on anodic biofilm and performance of microbial fuel cell. *International Biodeterioration and Biodegradation* [online]. 2021, **156**. ISSN 09648305. Dostupné z: doi:10.1016/j.ibiod.2020.105108

[65] ALOUI, Fathi, Sonia KCHAOU a Sami SAYADI. Physicochemical treatments of anionic surfactants wastewater: Effect on aerobic biodegradability. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2009, **164**(1), 353–359. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2008.08.009

[66] GE, Jiantuan, Jiuhui QU, Pengju LEI a Huijuan LIU. New bipolar electrocoagulation-electroflotation process for the treatment of laundry wastewater. *Separation and Purification Technology* [online]. 2004, **36**(1), 33–39. ISSN 13835866. Dostupné z: doi:10.1016/S1383-5866(03)00150-3

[67] KRISHNAN, Smita, Krittika CHANDRAN a Chandra Mohan SINNATHAMBI. *Wastewater Treatment Technologies Used for the Removal of Different Surfactants: A Comparative Review* [online]. 2016. Dostupné z: http://www.ripublication.com

[68] MAI, Zhaohuan, Vincent BUTIN, Mohammed RAKIB, Haochen ZHU, Murielle RABILLER-BAUDRY a Estelle COUALLIER. Influence of bulk concentration on the organisation of molecules at a membrane surface and flux decline during reverse osmosis of an anionic surfactant. *Journal of Membrane Science* [online]. 2016, **499**, 257–268. ISSN 18733123. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2015.10.012

[69] KOWALSKA, Izabela. Surfactant removal from water solutions by means of ultrafiltration and ion-exchange. *Desalination* [online]. 2008, **221**(1–3), 351–357. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2007.01.094

[70] JOSEPH, Collin G., Yan Yan FARM, Yun Hin TAUFIQ-YAP, Chuan Kian PANG, Janice L.H. NGA a Gianluca LI PUMA. *Ozonation treatment processes for the remediation of detergent wastewater: A comprehensive review* [online]. B.m.: Elsevier Ltd. 1. říjen 2021. ISSN 22133437. Dostupné z: doi:10.1016/j.jece.2021.106099

[71] ARSLAN, Ayla, Eylem TOPKAYA, Deniz BINGÖL a Sevil VELI. Removal of anionic surfactant sodium dodecyl sulfate from aqueous solutions by O3/UV/H2O2 advanced oxidation process: Process optimization with response surface methodology approach. *Sustainable Environment Research* [online]. 2018, **28**(2), 65–71. ISSN 24682039. Dostupné z: doi:10.1016/j.serj.2017.11.002

[72] KUDLEK, Edyta. UV/O3 and UV/H2O2 processes in the decomposition on waste streams generated during membrane filtration of laundry wastewater. *DESALINATION AND WATER TREATMENT* [online]. 2021, **242**, 64–74. Dostupné z: doi:10.5004/dwt.2021.27876

8 Seznam použitých zkratek

AOP - pokročilé oxidační procesy

BSK - biochemická spotřeba kyslíku

CHSK - chemická spotřeba kyslíku

MF - mikrofiltrace

NF - nanofiltrace

RO - reverzní osmóza

ROC – koncentrát z reverzní osmózy

SDS - dodecylsíran sodný

UF - ultrafiltrace

ŽP - životní prostředí

9 Seznam obrázků

Obrázek 1 Zobrazení dead-end a cross-flow nástřiku [4] 9
Obrázek 2 Popis reverzní osmózy [3] 11
Obrázek 3 Zobrazení deskového modulu [4] 13
Obrázek 4 Dráha tekutiny v deskovém modulu [4] 13
Obrázek 5 Průřez spirálově vinutého modulu [4] 13
Obrázek 6 Průřez trubkového modulu [4] 14
Obrázek 7 Zobrazeni inside-out a outside-in [4] 14
Obrázek 8 Klasifikace pokročilých oxidačních procesů [46, 47] 20
Obrázek 9 Strukturní vzorec SDS [55] 24
Obrázek 10 Schéma AOP jednotky 28

10 Seznam tabulek

Tabulka 1 Porovnání jednotlivých typů membránových modulů [15] 12
Tabulka 2 Přehled oxidačních činidel používaných pro úpravu vody a jejich standartní oxidačně-redukční potenciály E^o při teplotě 25 ˚C [41] 19
Tabulka 3 Srovnání AOP s konvenčními metodami pro čištění prádelenských OV [67] 25
Tabulka 4 Nastavení AOP jednotky 29
Tabulka 5 Složení prádelenské modelové vody 29
Tabulka 6 Počáteční parametry koncentrátu 36

11 Seznam grafů

Graf 1 Kalibrační řada peroxidu vodíku 32
Graf 2 Vliv UV, H_2O_2 a O_3 na SDS 33
Graf 3 Degradace SDS v destilované vodě 34
Graf 4 Degradace SDS v prádelenské modelové vodě..... 35
Graf 5 Srovnání degradace SDS v destilované vodě a v prádelenské odpadní vodě 36
Graf 6 Degradace aniontových tenzidů v ROC..... 38