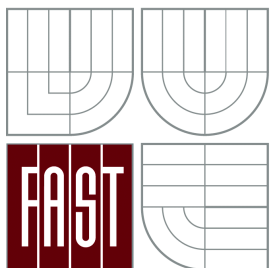




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ
ÚSTAV VODNÍHO HOSPODÁŘSTVÍ OBCÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING
INSTITUTE OF MUNICIPAL WATER MANAGEMENT

VYUŽITÍ OXIDAČNÍCH PROCESŮ (AOP) PRO ODSTRAŇOVÁNÍ MIKROPOLUTANTŮ

USE OF OXIDATION PROCESSES (AOP) FOR REMOVAL OF MICROPOLUTANTS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. LUBOŠ STŘÍTESKÝ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. PETR HLAVÍNEK, CSc.

BRNO 2013



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	N3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Navazující magisterský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607T027 Vodní hospodářství a vodní stavby
Pracoviště	Ústav vodního hospodářství obcí

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Diplomant	Bc. Luboš Stříteský
Název	Využití oxidačních procesů (AOP) pro odstraňování mikropolutantů
Vedoucí diplomové práce	doc. Ing. Petr Hlavínek, CSc.
Datum zadání diplomové práce	31. 3. 2012
Datum odevzdání diplomové práce	11. 1. 2013
V Brně dne 31. 3. 2012	

.....
doc. Ing. Ladislav Tuhovčák, CSc.
Vedoucí ústavu

.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc.
Děkan Fakulty stavební VUT

Podklady a literatura

- [1] Metcalf & Eddy. Wastewater engineering: treatment and reuse (4th International Edition). McGraw-Hill, New York. 2003. ISBN 0-07-041690-7.
- [2] Parsons, Simon. Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. IWA Publishing; 1 edition. 2004. 372 s. ISBN-13: 978-1843390176
- [3] Tunay, Olcay; Kabdasli, Isik; Arslan-Alaton, Idil and Olmez-Hanci, Tugba. Chemical Oxidation Applications for Industrial Wastewaters. IWA Publishing. 2010. 360 s. ISBN: 9781843393078
- [4] Fatta-Kassinos, Despo; Bester, Kai; Kümmerer, Klaus. Xenobiotics in the Urban Water Cycle: Mass Flows, Environmental Processes, Mitigation and Treatment Strategies (Environmental Pollution). Springer; 1st Edition. 2010. 521 s. ISBN-13: 978-9048135080.
- [5] Gottschalk, Christiane; Libra, Judy Ann and Saupe, Adrian. Ozonation of Water and Waste Water: A Practical Guide to Understanding Ozone and its Applications, 2nd Edition. Wiley, 2009. 378 s. ISBN: 978-3-527-31962-6
- [6] Sborníky Water Science and Technology, IWA Publishing

Zásady pro vypracování

Diplomová práce bude zaměřena na řešení problematiky odstraňování mikropolutantů. Práce bude řešena na základě požadavku z praxe v rámci projektu AOP4WATER řešeného v rámci klastru CREA HYDROENERGY. V první části práce bude zpracována rešerše problematiky AOP s ohledem na odstraňování mikropolutantů. V druhé části práce bude řešen konkrétní návrh třetího stupně čištění s využitím AOP v lokalitě s výskytem reziduí léčiv ve vyčištěných odpadních vodách na základě pilotního testování provozu AOP na komunální ČOV. Podklady si diplomant zajistí po dohodě s vedoucím práce v rámci diplomového semináře u fy CREA Hydroenergy. Při zpracování textů, výpočtů a výkresové části dokumentace bude v maximální míře využita výpočetní technika.

Předepsané přílohy

.....
doc. Ing. Petr Hlavínek, CSc.
Vedoucí diplomové práce

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá využitím pokrokových oxidačních procesů (AOPs) k odstraňování mikropolutantů z odpadních vod. První kapitola je věnována vysvětlení potřeby AOPs, jakosti vod, znečištění a látkám, které se ve vodě vyskytují. Dále je v první kapitole nastíněn vztah současné legislativy k mikropolutantům. Druhá kapitola je věnována vysvětlení teorie a principu fungování AOPs. Tato kapitola je rozdělena na dvě části. V první části jsou popsány AOPs, který byly následně testovány na vybrané ČOV. V druhé části jsou ostatní AOPs. Třetí kapitola je rešerše studií, které se zabývají odstraňováním mikropolutantů. Kapitola je zaměřena na odstraňování hormonů pomocí AOPs využívající ozon. Čtvrtá kapitola popisuje samotné testování vybraných AOPs. V kapitole je popsána vybraná ČOV, vlastní poloprovozní jednotka a výsledky testování. V poslední, páté kapitole je proveden a popsán návrh terciárního stupně pro odstraňování mikropolutantů. Součástí poslední kapitoly je i ekonomická analýza navrženého terciárního stupně.

ABSTRACT

This thesis deals with advanced oxidation processes (AOPs) and its use for removal of micropollutants from wastewater. The first chapter explains the need AOPs, water quality, pollution and substances that are present in the water. Further, the first chapter outlines approach of the current legislation to micropollutants. The second chapter explains the theory and principle of operation of AOPs. This chapter is divided into two sections. The first section describes AOPs, which were tested at selected WWTP. In the second section, there are described some other AOPs. The third chapter is a literature retrieval of AOPs dealing with the removal of micropollutants. This chapter is focused on the removal of hormones by AOPs using ozone-based AOPs. The fourth chapter describes the actual testing of selected AOPs. The chapter describes selected WWTP, pilot-scale AOP unit and test results. In the last chapter there is designed and described full-scale AOP tertiary unit for removing of micropollutants. The last chapter also contains economic analysis of the proposed tertiary unit.

KLÍČOVÁ SLOVA

pokrokové oxidační procesy, AOP, ozon, čištění odpadních vod, xenobiotika, mikropolutanty

KEY WORDS

advanced oxidation processes, AOP, ozone, wastewater treatment, xenobiotics, micropollutants

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

STRÍTESKÝ, Luboš. *Využití oxidačních procesů (AOP) pro odstraňování mikropolutantů*. Brno, 2012. 93 s, 2 přílohy. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav vodního hospodářství obcí. Vedoucí práce doc. Ing. Petr Hlavínek, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární jakožto i jiné zdroje jsem správně a úplně citoval.

V Brně dne 10.01.2013

.....
Bc. Luboš Stříteský

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych touto cestou chtěl poděkovat vedoucímu diplomové práce doc. ing. Petru Hlavínkovi, CSc. za jeho pomoc a za to, že mi umožnil pracovat na tak zajímavém tématu. Dále bych chtěl poděkovat za podklady a rady:

Ing. Mgr. Jiří Beneš, DISA v.o.s za konzultaci a materiály k ozonizaci.

Oto Dubina, VaK Břeclav, a.s. za poskytnutí podkladů k předmětné ČOV.

Ing. Roman Vachovec, AQUA PROCON, s.r.o. za poskytnutí projektu předmětné ČOV.

Jitka Hunkařová a Josef Vaškovič, VaK Břeclav, a.s. za poskytnutí cen energií k ekonomické analýze.

OBSAH

1	ÚVOD	8
1.1	SLOŽENÍ VODY	8
1.2	TECHNOLOGIE PRO ČIŠTĚNÍ VODY	11
1.3	LEGISLATIVNÍ HLEDISKO	12
2	POKROKOVÉ OXIDAČNÍ PROCESY.....	14
2.1	VYBRANÉ AOP NA BÁZI OZONU.....	16
2.1.1	Ozon – příprava, způsoby aplikace a destrukce.....	17
2.1.1.1	Výroba ozonu	17
2.1.1.2	Destruktory ozonu	20
2.1.1.3	Kontaktory.....	21
2.1.2	Ozonizace v alkalickém prostředí.....	21
2.1.3	Fotolýza ozonu UV zářením.....	22
2.1.4	Peroxon.....	23
2.1.5	Ozon + H ₂ O ₂ + UV záření.....	23
2.2	OSTATNÍ AOP	24
2.2.1	Sonolýza ozonu.....	24
2.2.2	Katalytická ozonizace.....	24
2.2.3	Ozon + β-záření.....	25
2.2.4	Fotolýza peroxidu vodíku.....	25
2.2.5	Hydraulická kavitace.....	25
2.2.6	Akustická kavitace.....	26
2.2.7	AOP využívající elektrický výboj.....	26
2.2.7.1	Elektro-hydraulická kavitace.....	26
2.2.7.2	Nízkoteplotní plazma	27
2.2.8	Fentonova reakce	27
2.2.9	Fotokatalýza na povrchu polovodičů	27
2.2.10	Radiolýza vody	28
2.2.11	VUV fotolýza	28
3	VYUŽITÍ AOP K ODSTRAŇOVÁNÍ MIKROPOLUTANTŮ	29
3.1	LÉČIVA A PRODUKTY OSOBNÍ PÉČE.....	29
3.1.1	Hormony.....	30
3.1.1.1	17β-estradiol (E2).....	31
3.1.1.2	Estron (E1)	34
3.1.1.3	17α-ethinylestradiol (EE2).....	35
3.1.1.4	Diethylstilbestrol (DES).....	38
3.1.1.5	Estriol (E3)	38
3.1.2	Další vybrané studie zkoumající odstranitelnost PPCP	39
3.2	PRŮMYSLOVÉ CHEMIKÁLIE.....	43
3.2.1	Vybrané studie zkoumající odstranitelnost průmyslových chemikálií	43
4	TESTOVÁNÍ NA OZONU ZALOŽENÝCH AOP NA MUNICIPALNÍCH VODÁCH	47
4.1	POPIS ČOV MIKULOV	47
4.1.1	Popis technologického zařízení ČOV	48
4.1.1.1	Odlehčovací komora	48
4.1.1.2	Mechanická část	48
4.1.1.3	Biologická část	49
4.1.1.4	Kalové hospodářství	50
4.1.1.5	System měření a řízení	51
4.2	POPIS POLOPROVOZNÍ JEDNOTKY	51

4.2.1	Materiály a metody	51
4.3	VÝSLEDKY TESTOVÁNÍ	55
4.3.1	Testování základních a mikrobiologických parametrů	55
4.3.1.1	Kvality vody při použití samotné ozonizace (vyšší dávka)	55
4.3.1.2	Kvality vody při použití samotné ozonizace (nižší dávka).....	55
4.3.1.3	Kvality vody při použití ozonizace v kombinaci s UV zářením.....	56
4.3.1.4	Kvality vody při použití ozonizace v kombinaci s UV zářením a peroxidem vodíku	57
4.3.1.5	Kvality vody při použití samotného UV záření.....	58
4.3.1.6	Kvality vody při použití ozonizace v kombinaci s peroxidem vodíku	59
4.3.1.7	Závěr z testování základních a mikrobiologických parametrů	60
4.3.2	Testování odstranitelnosti vybraných xenobiotik	61
4.3.2.1	Dosažené redukce xenobiotik při použití samotné ozonizace	61
4.3.2.2	Dosažené redukce xenobiotik při použití ozonizace v kombinaci s UV zářením.....	62
4.3.2.3	Dosažené redukce xenobiotik při použití ozonizace v kombinaci s UV zářením a peroxidem vodíku.....	63
4.3.2.4	Dosažené redukce xenobiotik při použití ozonizace v kombinaci s peroxidem vodíku	64
4.3.2.5	Závěr z testování odstranitelnosti xenobiotik	65
5	NÁVRH TERCIÁRNÍHO STUPNĚ PRO ODSTRANĚNÍ REZIDUÍ LÉČIV	69
5.1	ROZSAH A ÚČEL TERCIÁRNÍHO STUPNĚ	69
5.1.1	Rozsah terciárního stupně.....	69
5.2	VLASTNÍ TECHNICKÉ ŘEŠENÍ TERCIÁRNÍHO STUPNĚ	70
5.2.1	Nátok vyčištěné OV, čerpací jímka	70
5.2.2	Čerpací stanice	73
5.2.3	Výroba a směšování ozonu.....	74
5.2.3.1	Generátor ozonu	75
5.2.3.2	Systém STATIFLO GDS	76
5.2.3.3	Destruktor ozonu	77
5.2.3.4	Analyzátor koncentrace ozonu ve vzduchu	77
5.2.4	Kontaktní nádrž, odtoková část.....	77
5.2.5	Budova terciárního stupně a ostatní	78
5.3	EKONOMICKÁ ANALÝZA	79
5.3.1	Investiční náklady	79
5.3.2	Fixní a osobní náklady.....	80
5.3.3	Provozní náklady	80
5.3.4	Celkové náklady.....	80
6	ZÁVĚR.....	81
	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	83
	SEZNAM TABULEK	88
	SEZNAM OBRÁZKŮ	90
	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	92
	SEZNAM PŘÍLOH.....	93

1 ÚVOD

Diplomová práce je řešena v návaznosti na právě probíhající výzkumný projekt AOP4WATER. Projekt je zaměřena na recyklaci vod v průmyslech s velkou spotřebou vody – papírenský, textilní a potravinářský průmysl. Hlavním cílem projektu je hledání nových zdrojů vod a to zejména efektivním čištěním a znovu-využíváním vyčištěných vod. Recyklovanou vodou může být voda z vlastní výroby, z jiného průmyslového odvětví, nebo vody komunální. Projekt je rozdělen celkem do devíti pracovních balíků, tato diplomová práce navazuje na pracovní balík WP3. Náplní třetího pracovního balíku je testování vybraných AOP technologií na odpadních vodách v cílových odvětvích, optimalizace metod a výběr nejefektivnější technologie z hlediska nákladů a účinnosti odstranění. Předpokládanými výsledky projektu budou informace o kvalitě vody, které je možné dosáhnout použitím čistících technologií založených na AOP. Dalším výsledkem bude informace o tom, o kolik bude vyšší účinnost AOP založených na ozonu ve srovnání se samotným ozonem. Dále bude zjištěno do jaké úrovně je možné vody recyklovat a jak tato voda ovlivní výsledný produkt. Dále vznikne nástroj, který zjednoduší rozhodování při výběru technologie ke znovu-využívání odpadních vod. Cílem projektu je snížení spotřeby vody a snížení množství znečištění vnášeného do životního prostředí.

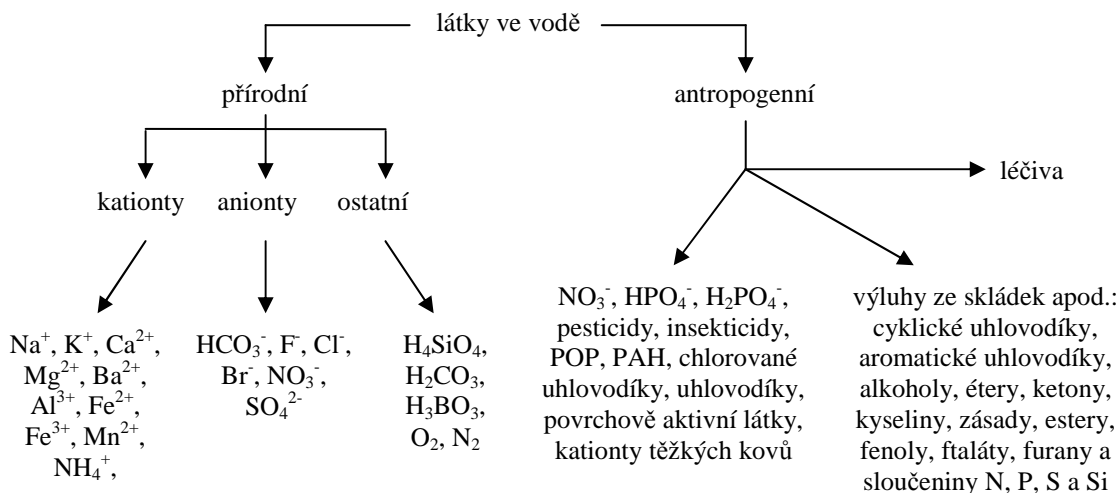
Požadavky na jakost vypouštěných vod rostou každým rokem i všeobecně, proto je věnována pozornost na látky biologicky těžce rozložitelné. Znečištění těmito látkami je nežádoucí díky tomu, že nedochází k jejich odbourávání v životním prostředí, což má za následek akumulaci nebo koloběh těchto látek. Mezi biologicky nerozložitelné látky patří tzv. xenobiotika, neboli cizorodé (umělé) látky. Mnohé tyto látky působí jako tzv. endokrinní disruptory, což znamená, že interferují se syntézou, vyměšováním, přenosem, přirozeným odstraňováním a působením hormonů. Endokrinní disruptory mohou být umělé ale i přírodní látky, které tlumí, napodobují nebo posilují efekt hormonů. Mezi další endokrinní disruptory patří kromě hormonů například PCB, pesticidy, bisfenol, antibiotika, různé konzervanty, desinfekční a antiseptické přípravky, analgetika (paracetamol), ibuprofen, antidepressiva (karbamazepin) a mnoho dalších. (USEPA 1, 1997; USEPA 1, 1999)

Tyto látky způsobují zejména u vodních organismů tzv. endokrinní disruptci, kontaminují pitnou povrchovou i podzemní vodu, atd. Proto se vedle klasických metod čištění odpadních vod nasazují pokročilé metody čištění, mezi něž patří pokrokové oxidační procesy. Pokrokové oxidační procesy, někdy označované jako moderní oxidační procesy, jsou využívány k oxidaci komplexních organických sloučenin u kterých je obtížné případně pomalé nebo nemožné dosáhnout rozkladu na jednodušší sloučeniny použitím prostého biologického čištění. Vždy není nutné veškeré sloučeniny a komplexy zoxidovat úplně, v mnoha případech je dostačující částečná oxidace, která zajistí následnou snazší biologickou rozložitelnost nebo redukuje toxicitu oxidované látky.

Pokrokové oxidační procesy jsou založeny na vytváření vysoce reaktivních částic, zejména hydroxylových radikálů $\text{OH}\cdot$, s vysokým oxidačně-redukčním potenciálem a velmi malou selektivitou.

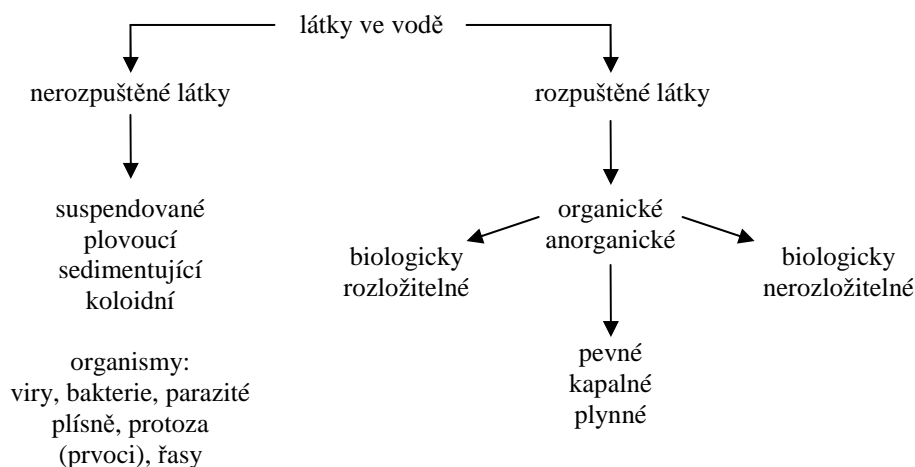
1.1 SLOŽENÍ VODY

Složení vody je velmi proměnné v čase a prostoru, veškeré látky je možné rozdělit do dvou skupin podle jejich původu – přírodní a antropogenní látky, na obr. 1.1 jsou příklady těchto látek a jejich rozdělení.



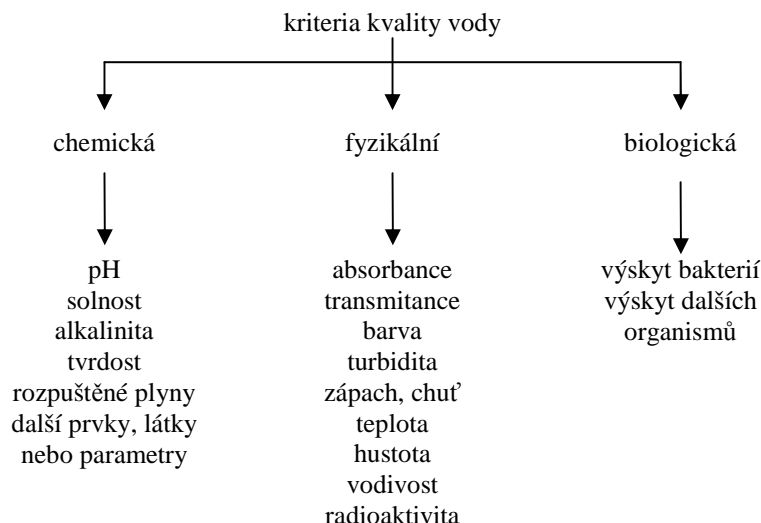
obr. 1.1 Přírodní a antropogenní látky ve vodě (Oppenländer a kol., 2003)

Při definování kritérií kvality vody, je nutné znát povahu látek, které mohou být obsaženy ve vodě. Tyto látky se dělí na rozpuštěné a nerozpuštěné. Nerozpuštěné látky jsou látky sedimentující (zemina, šterk, apod.), plovoucí (tuky a oleje, pěny, pevné látky nízké objemové hmotnosti, apod.) nebo suspendované (např. jí), speciální skupinou jsou mikroorganismy. Rozpuštěné látky mohou být charakteru organického nebo anorganického. Bližší rozdělení těchto látek je na obr. 1.2.



obr. 1.2 Rozdělení látek obsažených ve vodě (Oppenländer a kol., 2003)

Kritéria kvality vody je možné rozdělit na chemická, fyzikální a biologická (nebo též mikrobiologická). Mnoho těchto kritérií je důležitých zejména pro zásobování pitnou vodou, avšak několik parametrů je důležitých i pro optimální provoz pokrokových oxidačních procesů (pH, tvrdost, absorbance, atd.). Nejdůležitější parametry kvality vody jsou znázorněny na obr. 1.3.



obr. 1.3 Hlavní kriteria kvality vody (Oppenländer a kol., 2003)

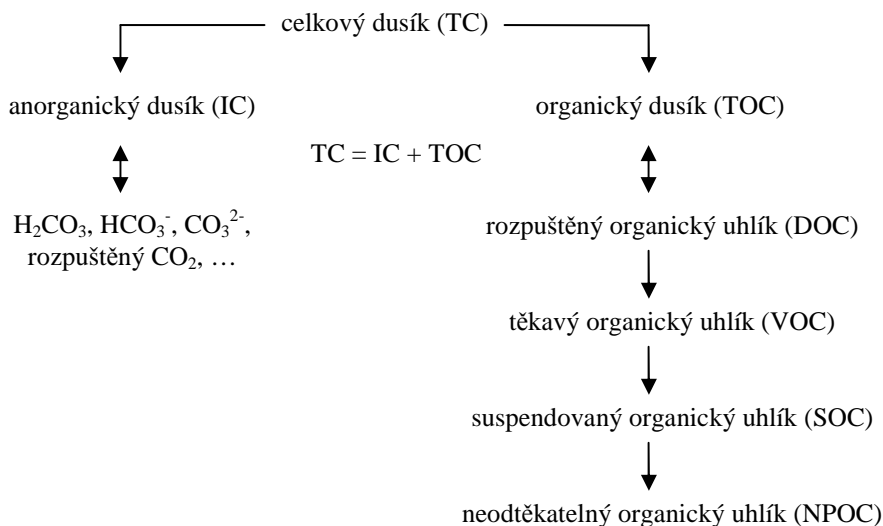
Mezi hlavní analytické parametry kvality vody patří CHSK, BSK₅, TOC, NL, N_{celk}, P_{celk}.

CHSK je definováno jako množství kyslíku, které je zapotřebí k oxidaci organické nebo anorganické látky při použití silného oxidačního činidla (např. manganistanu draselného K₂Cr₂O₇) v kyselém prostředí za zvýšené teploty.

BSK₅ je definováno jako množství kyslíku spotřebovaného aerobními heterotrofními bakteriemi za dobu pěti dnů při teplotě 20°C. Podle hodnoty BSK₅ je možné usuzovat na kvalitu vody.

Poměr CHSK/BSK₅ je důležitý pro odhad bio-degradovatelnosti vody. Voda je snadno biologicky čištěna, pokud je poměr CHSK/BSK₅ < 1,7.

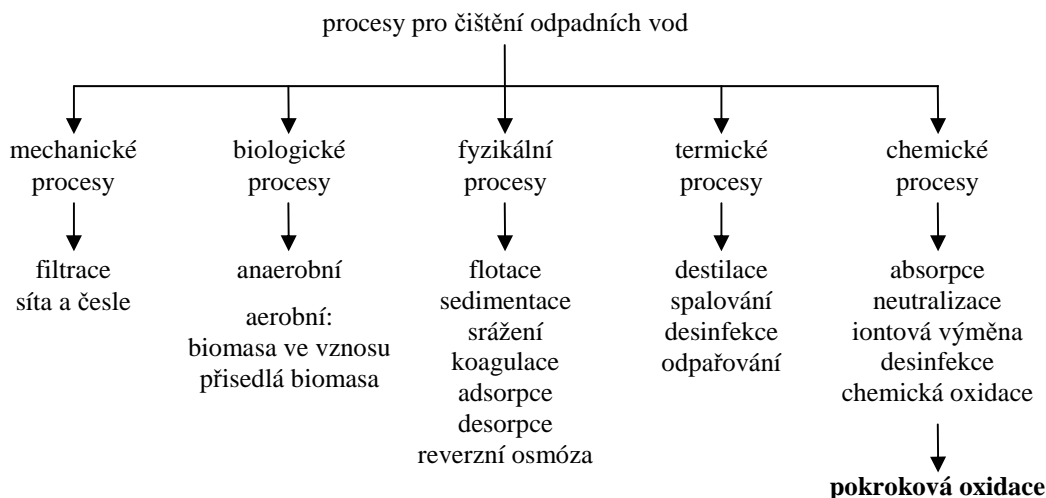
TOC je nejdůležitější parametr pro určování množství organických látek ve vodě. Je definován jako suma veškerého organicky vázaného uhlíku v rozpuštěných i nerozpuštěných látkách. TOC je ve vodě složena z několika dílčích parametrů viz obr. 1.4.



obr. 1.4 Rozdělení celkového dusíku ve vodě (Oppenländer a kol., 2003)

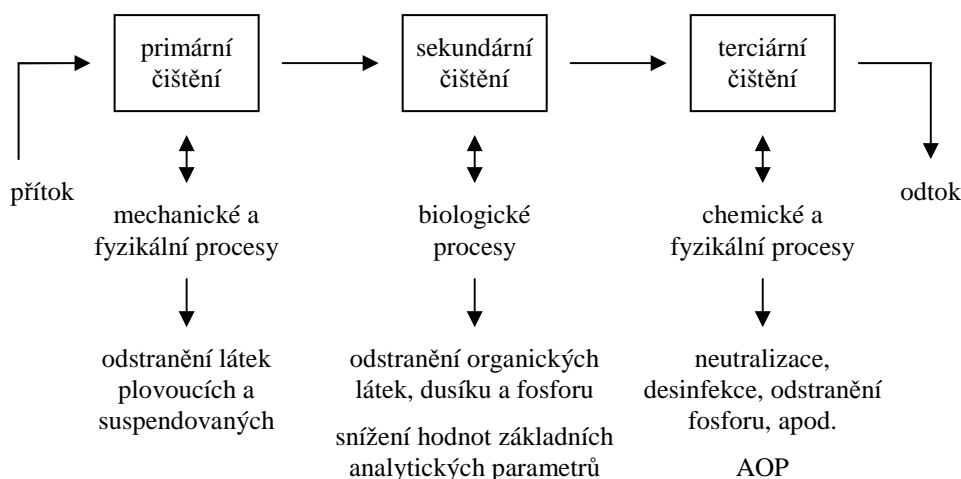
1.2 TECHNOLOGIE PRO ČIŠTĚNÍ VODY

Použitá technologie pro čištění vody je závislá zejména na jakosti čistěné vody a na požadavcích na jakost vyčištěné vody. Nejdůležitější procesy pro čištění vody jsou shrnuty v obr. 1.5.



obr. 1.5 Nejběžnější procesy pro čištění odpadní vody (Oppenländer a kol., 2003)

Běžná čistírna odpadních vod se skládá ze tří základních systémů: primární (mechanické) čištění, sekundární (biologické) čištění a terciární (zpravidla chemické) čištění. Na obr. 1.6 je schéma základních systémů typické čistírny odpadních vod.



obr. 1.6 Schéma třístupňového čištění odpadních vod (Oppenländer a kol., 2003)

Pokrokové oxidační procesy nacházejí uplatnění jako terciární čištění a to pro odstranění zbytkových koncentrací látek nebo organického znečištění (tzv. mikropolutantů), které není možné na běžné mechanicko-biologické ČOV odstranit. Další uplatnění může být pro předčištění odpadních vod s velmi vysokými hodnotami znečištění, nebo pro odpadní vody obsahující biologicky nerozložitelné látky, nebo různé látky antropogenního původu.

Pokrokové oxidační procesy lze podle použitého principu rozdělit do tří skupin:

- fotochemické - fotolýza O_3 a H_2O_2 , fotokatalýza TiO_2 ;
- chemické - ozonizace v alkalickém prostředí, Fentonova reakce, katalytická oxidace a nadkritická mokrá oxidace;
- fyzikální - radiolýza β -zářením, rentgenovým nebo γ -zářením, sonolýza, využití nízkoteplotního plazmatu nebo hydraulické kavitace. (Tchobanoglous a kol., 2003)

V této práci je největší pozornost zaměřena na procesy využívající ozon z důvodu zaměření projektu AOP4WATER zejména na ozonizaci a její zefektivnění.

1.3 LEGISLATIVNÍ HLEDISKO

Odpadní vody z drtivé většiny ČOV jsou vypouštěny do vod povrchových. Vypouštění odpadních vod do vod povrchových je možné pouze za předpokladu platného povolení. Při povolování vypouštění odpadních vod do vod povrchových postupuje vodoprávní úřad podle § 38 vodního zákona a také podle nařízení vlády č. 61/2003 Sb., 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 (v platném znění). Povolení k vypouštění odpadních vod vydává osoba s odbornou způsobilostí podle § 38 zákona 254/2001 Sb. o vodách a o změně některých zákonů (v platném znění).

Nařízení vlády č. 61/2003 Sb. však nestanovuje limity pro koncentrace mikropolutantů. Výjimkou jsou tzv. „odpadní vody s obsahem uvedených zvlášť nebezpečných látek“, u kterých jsou některé tyto látky limitovány.

Odstraňování mikropolutantů a s ním spojené zvyšování jakosti vody je velmi výhodné k znovu-využívání odpadních vod pro rozličné účely. Nevýhodou stávajícího legislativního systému je to, že při vodoprávním řízení se rozhoduje pouze o jakosti a množství vypouštěné

vody a ne o jejím možné využití. Opětovné využití odpadních vod není v ČR legislativně ošetřeno a posouzení vhodnosti znovu-využití odpadní vody by tak probíhalo individuálně s přihlédnutím k požadavkům na kvalitu vody. Významnou překážkou ve znovu-využívání odpadních vod je v současnosti také nezájem potenciálních spotřebitelů (zejména průmyslová odvětví s vysokou spotřebou vody) o vyčištěné odpadní vody a s ním související nedůvěra v používání takto upravené vody (tzv. společenská přijatelnost) a v neposlední řadě i vodárenské společnosti.

Znovu-využití odpadních vod pro různé účely (např. i v potravinářském průmyslu) je legislativně ošetřeno např. v Austrálii, nebo Spojených Státech Amerických, avšak největší pozornost je věnována mikrobiologickým a základním parametrům vody. (Bixio a kol., 2006; Šrámková a kol. 2010)

2 POKROKOVÉ OXIDAČNÍ PROCESY

Pokrokové oxidační procesy jsou procesy založeny na generování a využívání volných radikálů a to především hydroxylových radikálů OH \cdot . Radikál je vysoce reaktivní částice, která má jeden nebo více nepárových elektronů. Radikály jsou proto schopny oxidovat i sloučeniny, které není možné oxidovat běžnými oxidanty jako jsou kyslík, ozon nebo plynný chlór .

Jako oxidačně-redukční (redoxní) děje jsou označovány chemické reakce, při níž dochází k převodu elektronů od jejich donoru (redukčního činidla) k akceptoru (oxidačnímu činidlu). Oxidace je tedy ztráta elektronu, neboli zvýšení oxidačního čísla a redukce je získání elektronu, neboli snížení oxidačního čísla. Celkovým efektem redoxní reakce je změna oxidačního čísla, např.:



Každou redoxní reakci lze zapsat jako součet dvou dílčích reakcí, které ukazují odnímání elektronů (oxidaci, rovnice 2.2) a přijetí elektronů (redukci, rovnice 2.3):



Podle zavedené konvence je zvykem psát obě dílčí reakce redukčně:



Výsledná reakce 2.1 je pak rozdílem obou dílčích dějů. Dílčí reakce jsou zde prováděny na oddělených elektrodách, soustava dvou elektrod v prostředí elektrolytu tvoří galvanický článek. Na fázovém rozhraní mezi elektrolytem a elektrodou vzniká určitý potenciální rozdíl, zvaný elektrodový potenciál. Oxidačně-redukční (redoxní) potenciál je z praktických důvodů podle konvence vyjádřen jako napětí mezi standardní vodíkovou elektrodou a příslušným oxidačně-redukčním přechodem. (Novák a kol., 2005)

Oxidačně-redukční potenciál je tedy vyjádření schopnosti redoxního systému přijímat elektrony. Z toho vyplývá, že čím větší (kladnější) je oxidačně-redukční potenciál, tím silnější je oxidační činidlo, naopak čím menší (zápornější) je oxidačně-redukční potenciál, tím silnější je redukční činidlo. (Novák a kol., 2005)

Oxidačně-redukční potenciály různých oxidantů (popř. redukčních činidel) a jejich relativní oxidačně-redukční potenciály vztažené k oxidačně-redukčnímu potenciálu chloru jsou uvedeny v následující tabulce:

tab. 2.1 Srovnání oxidačně-redukčních potenciálů (Tchobanoglous a kol., 2003; American Water Works Association, 1999; USEPA, 2001)

Činidlo	Oxidačně-redukční potenciál [V]	Relativní oxidačně-redukční potenciál
Fluor	3,06	2,25
Hydroxylový radikál OH·	2,80	2,05
Hydratovaný elektron e _{aq} ⁻	- 2,70	-
Kyslík O(¹ D)	2,42	1,78
Vodíkový radikál H·	- 2,30	-
Ozon O ₃	2,08	1,52
Peroxid vodíku H ₂ O ₂	1,78	1,30
Ionty kyseliny manganisté MnO ₄ ⁻	1,67	1,23
Chlornany ClO ⁻	1,49	1,10
Chlor Cl	1,36	1,00
Chlor Cl ₂	1,27	0,93
Kyslík O ₂	1,23	0,90

S výjimkou fluoru jsou hydroxylové radikály OH· neúčinnějším oxidantem, s oxidačně-redukčním potenciálem více než dvojnásobným oproti chloru. Hydroxylové radikály OH· reagují s rozpuštěnými a suspendovanými sloučeninami až do doby, než jsou tyto sloučeniny zcela mineralizované. Oproti ostatním oxidovadlům jsou hydroxylové radikály OH· schopné oxidovat většinu sloučenin za běžných teplot a tlaků. Další výhodou je, že oproti jiným metodám odstraňování rezistentního znečištění (např. iontová výměna nebo stripování) nedochází ke vzniku druhotného odpadu, protože při pokrokové oxidaci dochází k degradaci znečištění, namísto k jeho koncentraci. (Tchobanoglous a kol., 2003)

Všeobecně lze úroveň oxidace charakterizovat tím, do jaké míry je původní sloučenina degradována:

- primární degradace – dochází ke změně struktury;
- přijatelná degradace – dochází ke změně struktury do takové míry, že je snížena její toxicita;
- úplná degradace (mineralizace) – veškerý organický uhlík je přeměněn na anorganický CO₂;
- nepřijatelná degradace – dochází k nežádoucí změně struktury, která způsobuje zvýšení toxicity původní sloučeniny. (Tchobanoglous a kol., 2003)

Pro generování hydroxylových radikálů OH· ve vodním prostředí se používá velké množství různých technologií. V zásadě je možné je rozdělit na dvě kategorie podle toho, jestli je při jejich provozu využíván ozon O₃ následovně:

tab. 2.2 Přehled technologií pro generování OH• (Tchobanoglous a kol., 2003)

AOP na bázi ozonu	Ostatní AOP
Ozonizace v alkalickém prostředí	Fotolýza peroxidu vodíku
Fotolýza ozonu UV zářením	Sonolýza
Kombinace ozonu a peroxidu vodíku	Fentonova reakce
Sonolýza ozonu	Nízkoteplotní plazma
Katalytická ozonizace	Hydraulická kavitace
Ozon + TiO ₂	Fotokatalýza
Ozon + β-záření	Radiolýza
	Nadkritická mokrá oxidace
	VUV fotolýza
	Elektrohydraulická kavitace

Oxidace hydroxylovými radikály je využívána především k odstranění zbytkových koncentrací rezistentních organických látek ve vodě, která již byla vyčištěna například biologicky. Radikály mohou reagovat s rezistentní organickou látkou následujícími způsoby:

- adice radikálu – dochází k adici radikálu na nenasycené alifatické nebo aromatické organické sloučeniny, vzniká organický radikál, který je následně oxidován kyslíkem nebo ionty železa za vzniku stabilní sloučeniny:



- odebrání vodíku – dochází k odebrání vodíku z organické sloučeniny za vzniku organického radikálu, který následně reaguje v řetězové reakci s kyslíkem:



- přesun elektronu – vznikají ionty s nižším oxidačním číslem:



- kombinace radikálů – dva radikály reagují za vzniku stabilní sloučeniny:



Všeobecně se dá říci, že reakce hydroxylových radikálů a organických sloučenin vedou ve výsledku k produkci vody, oxidu uhličitého a různých solí. Oxidace hydroxylovými radikály je zpomalována několika faktory jako například teplotou, nebo různými látkami, které reagují s těmito radikály. Těmito látkami jsou např. hydrogenuhlíčanové nebo uhličitánové ionty, dále například alkoholy, huminové sloučeniny a další. (Tchobanoglous a kol., 2003)

2.1 VYBRANÉ AOP NA BÁZI OZONU

V následujících kapitolách jsou popsány vybrané AOPs na bázi ozonu a veškeré základní skutečnosti související s výrobou, aplikací a destrukcí ozonu. Vybranými AOPs jsou ty, které byly testovány v poloprovozním měřítku (viz kapitola 4). Jsou to:

- ozonizace v alkalickém prostředí;
- fotolýza ozonu UV zářením;
- kombinace ozonu s peroxidem vodíku;
- kombinace ozonu s peroxidem vodíku a UV zářením.

2.1.1 Ozon – příprava, způsoby aplikace a destrukce

Ozon je za normálních podmínek nestabilní, zapáchající, namodralý plyn, těžší než vzduch, škodlivý pro lidský organismus. Přípustná objemová koncentrace ozonu v ovzduší je 0,1 ppm, cítit je už při koncentraci 0,01 ppm, při koncentracích nad 5 ppm je smrtelný, z těchto důvodů musejí být dodržovány přísné bezpečnostní zásady a opatření a přebytečný ozon musí být zneškodňován v destruktoech ozonu. (AINIA, 2008)

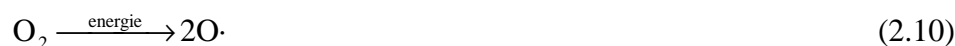
Ve vodním prostředí reaguje ozon s organickými sloučeninami dvojným způsobem. Prvním způsobem je přímá oxidace organických látek ozonem, která je však relativně pomalá a poměrně selektivní, některé látky jsou oxidovány velice rychle, ale mnoho jiných je oxidováno pomalu nebo téměř vůbec. Druhým způsobem reakce je reakce radikálů (především hydroxylových) vzniklých při rozkladu ozonu ve vodě. Tyto hydroxylové radikály mají naopak velmi malou selektivitu a většinu látek oxidují velmi rychle. (USEPA, 1999)

Systémy čištění odpadních vod využívající ozon se skládají ze čtyř základních částí:

- systém přípravy vzduchu nebo čistého kyslíku;
- samotný generátor ozonu;
- kontaktor;
- destruktor přebytečného ozonu.

2.1.1.1 Výroba ozonu

Z důvodu nestability ozonu musí být ozon vyráběn přímo na místě jeho použití. Ozon je vyráběn z čistého kyslíku nebo z vysušeného vzduchu zbaveného prachu, případně takto zpracovaného vzduchu dodatečně obohaceného o kyslík. Zjednodušeně lze výrobu ozonu zapsat následovně:



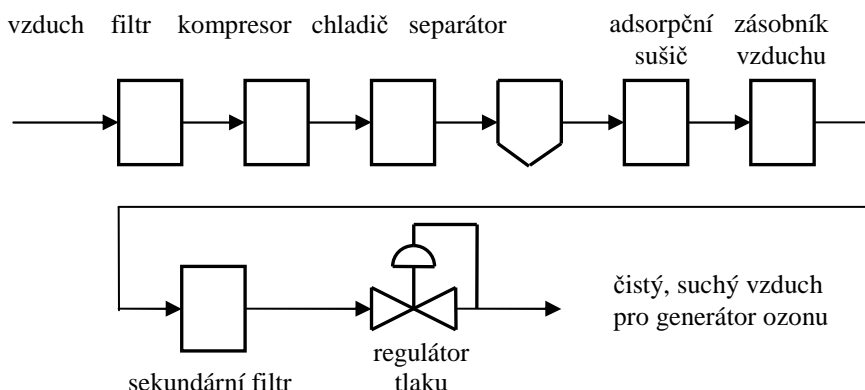
Energie potřebná k rozštěpení molekuly kyslíku podle rovnice 2.10 na dva atomy kyslíku je poměrně velká (145 kJ na jednu molekulu O_3) a je většinou dodávána prostřednictvím tzv. tichého (korónového) elektrického výboje, jehož napájecí napětí má špičkovou hodnotu v rozmezí 8 až 20 kV v závislosti na použitém generátoru ozonu. (Ozone Solutions, 2011)

2.1.1.1.1 Systém přípravy vzduchu (kyslíku)

Jako zdroj kyslíku pro výrobu ozonu může být použit vzduch, čistý kyslík nebo vzduch obohacený o kyslík. Čistý kyslík může být zakoupen v kapalné formě, může se vyrábět na místě frakční destilací vzduchu, generátorem typu VSA nebo PSA. Frakční destilace vzduchu je náročný proces a je vhodná pouze pokud je spotřeba kyslíku velká. Metoda VSA je způsob výroby kyslíku o nižší čistotě, který je získáván rozdělením vstupního stlačeného vzduchu na molekulovém sítu, které na svém povrchu váže vodní páru, CO_2 , dusík, ale propouští kyslík. (Ozone Solutions, 2011; USEPA, 1999)

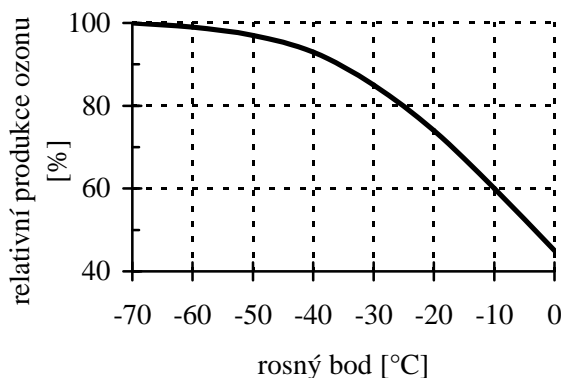
Systémy využívající tekutý kyslík jsou jednoduché: skládají se z uskladňovacích nádrží, výparníku, filtru a regulátoru tlaku.

Systémy využívající vzduch jsou naopak komplikované, protože vzduch musí být čistý, suchý (rosný bod maximálně $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Ozone Solutions, 2011)) a bez znečištění. Tyto systémy se typicky skládají z kompresoru, filtru, vysoušeče a regulátoru tlaku. Schéma takového systému je znázorněno na obr. 2.1:



obr. 2.1 Schéma přípravy vzduchu pro výrobu ozonu (USEPA, 1999)

Filtr slouží k odstranění částic nad $1\text{ }\mu\text{m}$ nebo olejových kapek nad $0,05\text{ }\mu\text{m}$ vznikajících v kompresoru. Pokud se ve vzduchu vyskytují uhlovodíky mělo by být k jejich odstranění použito granulované aktivní uhlí. Vzdušná vlhkost může být odstraněna stlačováním nebo u větších systémů ochlazováním a následným odvodem vysrážené vlhkosti. Adsorpční sušení je vyžadováno u systémů všech velikostí. Potřeba takto složitěho systému je dána tím, že malé částice (např. prach) a vlhkost způsobují v generátoru ozonu vznik jiskrového výboje, který poškozuje dielektrikum. Ve vlhkém vzduchu navíc dochází k tvorbě kyseliny dusičné, která způsobuje korozi generátoru ozonu a dalších zařízení. Závislost produkce ozonu na rosném bodu připraveného vzduchu znázorňuje obr. 2.2 (USEPA, 1999)



obr. 2.2 Závislost produkce ozonu na rosném bodu vzduchu (Ozone Solutions, 2011)

Srovnání jednotlivých systémů přípravy vzduchu nebo kyslíku je v tab. 2.3.

tab. 2.3 Srovnání systémů pracujících se vzduchem/kyslíkem (USEPA, 1999)

pracovní médium systému	výhody	nevýhody
vzduch	<ul style="list-style-type: none"> ➤ ověřená technologie ➤ pro malé i velké systémy 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ větší spotřeba energie na vyrobenou jednotku ozonu ➤ max. koncentrace O₃ 3 až 5 %
kyslík (všeobecně)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ koncentrace O₃ 8 až 14 % ➤ dvojnásobná koncentrace O₃ oproti systému se vzduchem ➤ pro malé i velké systémy 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ použité materiály musí odolávat působení kyslíku ➤ bezpečnostní riziko
tekutý kyslík	<ul style="list-style-type: none"> ➤ menší nároky na vybavení ➤ jednoduchá údržba a provoz ➤ pro malé a středně velké systémy 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ skladování kyslíku na místě (bezpečnost) ➤ cena
kyslík vyráběný frakční destilací na místě spotřeby	<ul style="list-style-type: none"> ➤ vybavení podobné systémům využívající vzduch ➤ pro velké systémy 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ velké investiční náklady ➤ systém složitý na údržbu a provoz

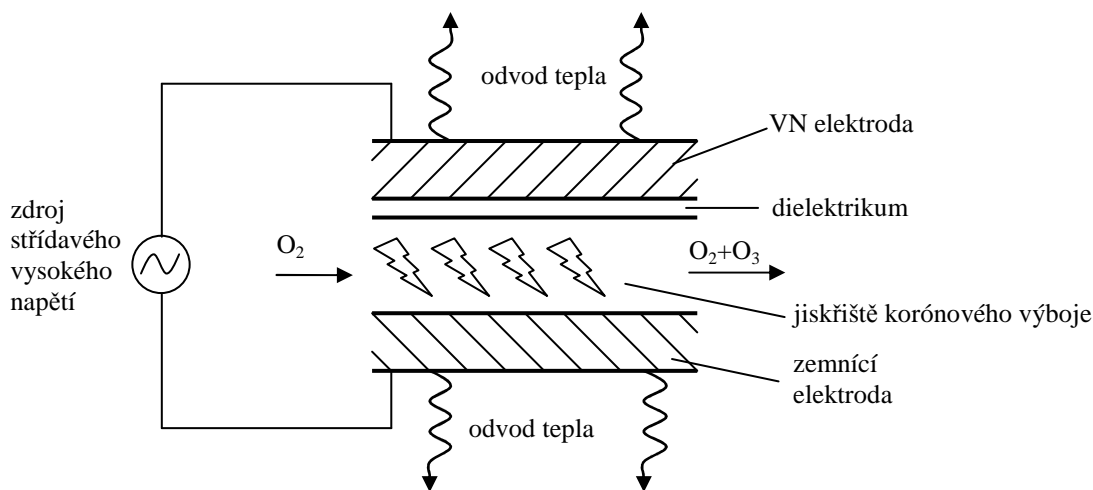
2.1.1.1.2 Generátor ozonu

Generátory ozonu slouží k produkci plynné směsi se zvýšeným obsahem ozonu. Ozon je možné ze vzduchu nebo kyslíku vyrábět dielektrickým výbojem nebo ozařováním UV zářením. V praxi se využívají generátory s dielektrickým výbojem díky jejich relativně velké účinnosti.

Dielektrický výboj vzniká, pokud je mezi dvojicí elektrod umístěno dielektrikum – izolant (chová se jako sériově zapojený kondenzátor a tak omezuje proud) a na tyto elektrody je přivedeno střídavé napětí s amplitudou vyšší než je průrazné napětí plynu mezi elektrodami. Elektrický průraz v plynu způsobuje lokální nabíjení dielektrika, což se projevuje poklesem napětí v plynu a tím rychlým zánikem výboje. K dalšímu výboji může dojít pouze zvýšením přiloženého napětí nebo změnou jeho polarit, což je důvod proč se používá střídavé napětí.

Vyšší produkce ozonu na jednotku plochy dielektrika je dosaženo: zvýšením napětí, zvýšením frekvence, větší dielektrickou konstantou, tenčím dielektrikem a nižší teplotou elektrod. V praxi ale existují jistá omezení: vyšší napětí zvyšuje možnost poruchy elektrod a dielektrika, tenké dielektrikum je náchylné na mechanické poškození (např. během údržby), větší frekvence vedou k větší produkci tepla.

Tvar elektrod může být dvojí: soustředné válce nebo paralelní desky. Účinnost generátorů ozonu je poměrně malá, přibližně 85 % přivedené elektrické energie se přemění v teplo. Pro malé výkony se proto používají generátory se vzduchem chlazenými paralelními deskami a pro velké výkony vodou chlazené generátory s elektrodami tvaru soustředných válců. Základní provedení generátoru ozonu je znázorněno na obr. 2.3. Generátory ozonu se soustřednými elektrodami jsou tvořeny vnitřní válcovou elektrodou, která je pokryta vrstvou skla (dielektrikum) a vnější zemnicí elektrodou z nerez-oceli, která je z vnější strany chlazená proudící vodou. (USEPA, 1999)



obr. 2.3 Základní provedení generátoru ozonu s paralelními deskami (USEPA, 1999)

Podle použité frekvence vysokého napětí je možné generátory ozonu rozdělit na nízkofrekvenční (pracující na frekvenci sítě), středofrekvenční (do 1kHz) a vysokofrekvenční (nad 1kHz). V nových systémech je snaha používat generátory středofrekvenční a vysokofrekvenční. Srovnání těchto tří kategorií generátorů je v tab. 2.4.

tab. 2.4 Srovnání základních vlastností generátorů ozonu (USEPA, 1999)

vlastnost	nízkofrekvenční	středofrekvenční	vysokofrekvenční
náročnost systému na zdroj napětí	malá	velká	velká
špičkové napětí zdroje	20 kV	12 kV	10 kV
potřeba chladicí vody	4 – 8 l·kg ⁻¹ O ₃	4 – 13 l·kg ⁻¹ O ₃	2 – 8 l·kg ⁻¹ O ₃
typické použití	< 200 kg O ₃ ·den ⁻¹	> 200 kg O ₃ ·den ⁻¹	
koncentrace O ₃			
- výroba ze vzduchu	0,5 – 1,5 %	1,0 – 2,5 %	
- výroba z kyslíku	2,0 – 5,0 %	2,0 – 12,0 %	
spotřeba energie	18 – 27 kWh·kg ⁻¹ O ₃ (výroba ze vzduchu) 9 – 13 kWh·kg ⁻¹ O ₃ (výroba z kyslíku)		

2.1.1.2 Destruktory ozonu

Destruktory ozonu slouží k odstranění přebytečného, nevyužitého ozonu. Destrukce ozonu může být prováděna různými způsoby:

- termální destrukce;
- katalytická destrukce;
- kombinace katalytické a termální destrukce.

Termální destrukce spočívá v zahřátí ozonu na vysokou teplotu, čímž dojde ke značnému urychlení samovolného rozkladu ozonu na kyslík. Poločasy rozpadu ozonu ve vzduchu a ve vodě při neutrálním pH bez vlivu látek urychlující rozpad ozonu jsou v tab. 2.5.

tab. 2.5 Poločas rozpadu ozonu v závislosti na teplotě (Ozone Solutions, 2011)

teplota plynu [°C]	poločas rozpadu	teplota vody [°C]	poločas rozpadu
-50	3 měsíce	15	30 minut
-25	18 dnů	20	20 minut
20	3 dny	25	15 minut
120	1 hodina	30	12 minut
250	1 vteřina	35	8 minut

Katalytické destruktory využívají katalyzátor, v jehož přítomnosti dochází k urychlení rozpadu ozonu. Na výstupu z destrukturu ozonu nesmí koncentrace ozonu překračovat 0,1 ppm. (Ozone Solutions, 2011)

2.1.1.3 Kontakory

Kontakory jsou zařízení sloužící k přenosu ozonu do vody. Přebytný ozon, který se nerozpustí, je zneškodněn v destrukturu ozonu. Kontakory musí splňovat především co nejvyšší účinnost přestupu ozonu do vody. Běžně jsou využívány tři druhy kontaktorů:

- bublinový difuzor;
- injektory;
- turbínové mísiče.

Bublinové difuzory jsou tvořeny vzduchotěsně uzavřenou nádrží se samotným difuzorem. Mají velkou účinnost, nemají pohyblivé části a proto mají velkou spolehlivost. Podle směru proudění vody mohou být souproudé, protiproudé nebo kombinované. Difuzory jsou buď trubkové, nebo diskové z nerezové oceli případně z keramiky. Při hloubce 6 m je dosahováno účinnosti cca 85 až 95 %. Schéma systému využívající bublinový difuzor je na obr. 2.7.

Injektory jsou zařízení, ve kterých je dosahováno negativních tlaků (např. pomocí Venturiho injektoru), za účelem smísení ozonu s vodou. Injektor může být umístěn v hlavním proudu, nebo v bočním proudu, který je pak s hlavním proudem smícháván pomocí statického mísiče. Za injektorem může být reakční nádrž, která zajistí potřebné zdržení vody za účelem zreagování ozonu, nebo se může jednat o potrubí většího průměru s více injektory, která plní obdobnou funkci (viz obr. 2.6).

Turbínové mísiče jsou stejně jako bublinové difuzory uzavřené nádrže. Jejich velkou výhodou je účinnost přesahující 90 %, nevýhodou je potřeba elektrické energie na pohon turbíny. (USEPA, 1999; Ozone Solutions, 2011)

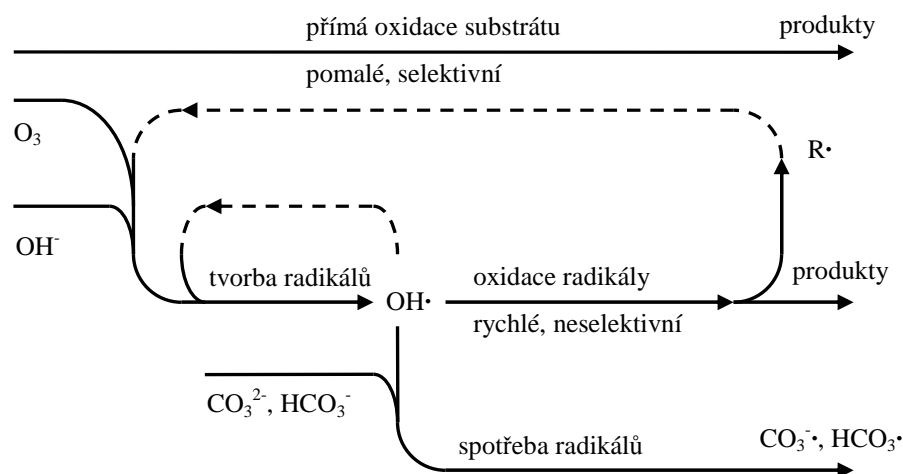
2.1.2 Ozonizace v alkalickém prostředí

Ve vodním prostředí je ozon za normálních podmínek nestabilní a dochází k jeho samovolnému rozkladu. Samovolný rozklad je komplexní řetězová reakce, během které vznikají hydroxylové radikály $\text{OH}\cdot$ a jiné radikály. Tento rozklad může být iniciován velkým množstvím faktorů, např. přítomností hydroxidových iontů OH^- (tzn. ideálně při vysokém pH roztoku), přírodních organických sloučenin, přidávkem peroxidu vodíku H_2O_2 , ozářením ultrafialovým zářením nebo přidávkem přechodných kovů.

Při iniciaci rozkladu pomocí hydroxylových iontů dochází k řadě reakcí, které dohromady tvoří řetězovou reakci, tzn. produkty reakce iniciují další rozklad ozonu. Ve velmi čisté vodě může být tento řetězec velmi dlouhý, avšak v přírodních vodách je délka řetězce závislá na mnoha faktorech jako je teplota vody, pH, TOC a zejména pak koncentrace uhličitánů a

hydrogenuhličitanů. Uhličitany a hydrogenuhličitanů reagují s $\text{OH}\cdot$ za vzniku uhličitánových radikálů $\text{CO}_3^{\cdot-}$ a hydrogenuhličitanových radikálů $\text{HCO}_3^{\cdot-}$, které jsou prakticky nereaktivní a proto netvoří řetězec. Vedlejším efektem je to, že ve vodách bohatých na uhličitany a hydrogenuhličitanů zůstává ozonové reziduum déle, což je důležité v případě použití ozonu jako dezinfekčního prostředku. (American Water Works Association, 1999)

Chování ozonu ve vodním prostředí schematicky znázorňuje obr. 2.4:

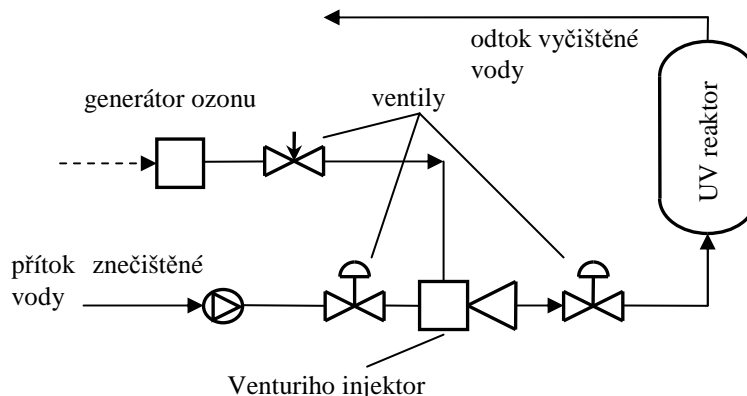


obr. 2.4 Diagram chování ozonu ve vodním prostředí (American Water Works Association, 1999)

2.1.3 Fotolýza ozonu UV zářením

Jiným způsobem generování hydroxylových radikálů je fotolýza ozonu UV zářením o vlnové délce menší než 310 nm. Fotolýzou ozonu vznikají vybuzené kyslíkové atomy $\text{O}(^1\text{D})$, které štěpí molekuly vody za vzniku hydroxylových radikálů. Tyto následně reagují s dalším vybuzeným kyslíkovým atomem za vzniku peroxidu vodíku, který reaguje s ozonem za vzniku kyslíku a hydroxylových radikálů.

Fotolýza ozonu vede tedy ke vzniku peroxidu vodíku. K odstraňování znečištění tedy dochází stejnými mechanismy jako u fotolýzy peroxidu vodíku (viz kapitola 2.2.4) a PEROXONU (viz kapitola 2.1.4). Těmito mechanismy je přímá reakce s ozonem, přímá fotolýza UV zářením nebo reakce s hydroxylovými radikály. Jako zdroj UV záření se používají nízkotlaké i středotlaké výbojky. Na obr. 2.5 je schéma takového systému. (Tchobanoglous a kol., 2003; USEPA, 1998; National Water Research Institute, 2000)



obr. 2.5 Schéma systému fotolýzy ozonu (Spartan Environmental Technologies, 2011)

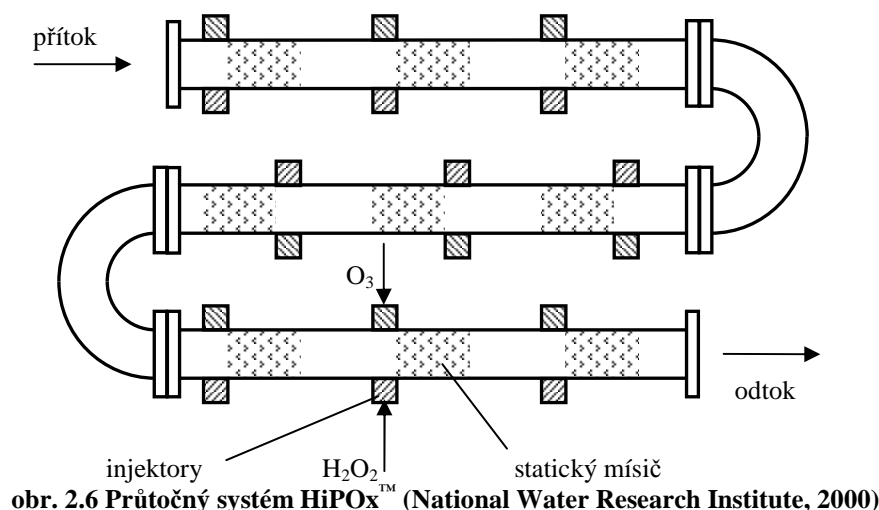
2.1.4 Peroxon

Kombinace ozonu s peroxidem vodíku je známá pod názvem PEROXON. Peroxid vodíku, jakožto slabá kyselina, ve vodě částečně disociuje na hydroperoxidové ionty HO_2^- , které jsou iniciátorem rozkladu ozonu. Všechny probíhající reakce lze souhrnně zapsat následovně:



Podle rovnice 2.12 je potřeba na dvě molekuly hydroxylového radikálu jedné molekuly peroxidu vodíku a dvou molekul ozonu. Pokud je koncentrace peroxidu vodíku podstatně vyšší než stechiometrická, dochází ke snížení celkové účinnosti procesu. Je-li vyžadována desinfekce vody, dávkuje se peroxid vodíku v množství menším než je stechiometrické.

Na obr. 2.6 je schéma průtočného tlakového systému HiPOx^{TM} umožňující měnit dávku ozonu a peroxidu vodíku po dráze protékající vody a tím zefektivnit celý proces. (National Water Research Institute, 2000; USEPA, 2001)



2.1.5 Ozon + H_2O_2 + UV záření

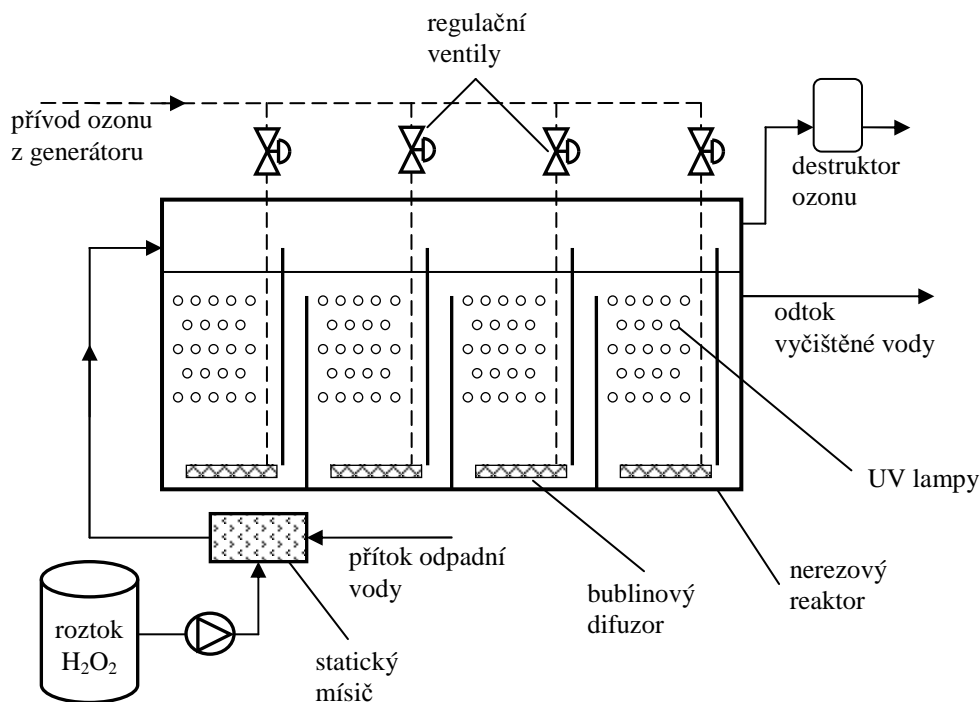
Při těchto procesech dochází k dalšímu zrychlení rozpadu ozonu, čímž se zvyšuje koncentrace hydroxylových radikálů a tím dochází ke zrychlené oxidaci znečištění. Jako iniciátory rozkladu ozonu jsou zde použity peroxid vodíku společně s UV zářením. Souhrnně lze reakci ozonu s peroxidem vodíku zapsat podle rovnice 2.13.



Čím více oxidantů je dodáno, tím více znečištění se odstraní, avšak je nutné zachovat správný poměr dávky peroxidu vodíku a ozonu, protože při špatném poměru může docházet ke zhoršení účinnosti z důvodů:

- peroxid vodíku může při velkých dávkách reagovat s hydroxylovými radikály;
- ozon může reagovat přímo s hydroxylovými radikály, čímž dochází ke spotřebě ozonu i hydroxylových radikálů;
- ozon i hydroxylové radikály mohou být spotřebovávány dalšími látkami obsaženými ve vodě (např. uhličitany a hydrogenuhličitany).

Optimální poměr peroxidu vodíku a ozonu není univerzální, jelikož je závislý na složení vody, proto je vždy nutné ho stanovit zkouškou. Na obr. 2.7 je schéma systému s komerčním názvem ULTROX. (USEPA, 1990), (USEPA 1, 1990)



obr. 2.7 Schéma systému ULTROX (National Water Research Institute, 2000)

2.2 OSTATNÍ AOP

V této kapitole jsou ve stručnosti popsány další AOP technologie vhodné k odstraňování mikropolutantů. Tyto se ale přímo netýkají této diplomové práce – jsou to AOP technologie, které nebyly poloprovozně testovány.

2.2.1 Sonolýza ozonu

Kombinací akustické kavitace (viz kapitola 2.2.6) a ozonizace dochází k tepelnému rozkladu ozonu uvnitř kavitacní bubliny za vzniku hydroxylových radikálů. Dalším zdrojem hydroxylových radikálů je štěpení molekul vody působením ultrazvuku a samovolný chemický rozklad ozonu. Provedené studie ukazují na rychlejší rozklad různých znečišťujících látek (např. ve vodě rozpustná, bazická, kyselá ale i disperzní barviva z odpadních vod z textilního průmyslu) ve srovnání se samotnou akustickou kavitací nebo samotnou ozonizací. (Parsons a kol., 2005; USEPA, 2001)

2.2.2 Katalytická ozonizace

Katalytickou ozonizací se rozumějí procesy, ve kterých je používán ozon, případně peroxid vodíku a UV záření, společně s heterogenním katalyzátorem. Heterogenním katalyzátorem se rozumí takový katalyzátor, který není rozpuštěn ve vodě.

Velkou výhodou těchto systémů je menší spotřeba ozonu oproti ostatním oxidačním procesům využívajících ozon. Díky použití více oxidačních technologií jsou menší nároky na dobu zdržení a tím i menší prostorové nároky. Všechny tyto výhody umožňují nenákladné

využití pro čištění vody určené ke znovu využití, ke snížení obsahu CHSK, popř. celkového organického uhlíku. (Spartan Environmental Technologies, 2011)

2.2.3 Ozon + β -záření

Další AOP technologií je radiolýza kombinovaná s ozonizací. V tomto případě se nejedná o ozonizaci v klasické smyslu, protože ozon není vyráběn v generátoru ozonu. Výroba ozonu probíhá v reaktoru, ve kterém je rozprášená voda (tzn. aerosol) a tím dochází ke vzniku ozonu. Vzniklá směs vody a ozonu je čerpána například přes bublinové difuzory zpět do odpadní vody.

2.2.4 Fotolýza peroxidu vodíku

Při tomto způsobu tvorby hydroxylových radikálů dochází k přímému rozkladu peroxidu vodíku ultrafialovým zářením o vlnové délce 200 až 400 nm na hydroxylové radikály. Jako zdroj ultrafialového záření jsou využívány běžné rtuťové výbojky. Podle tlaku plynů, kterými jsou plněny mohou být výbojky nízkotlaké nebo středotlaké, případně pulzní.

Nízkotlaké výbojky mají oproti středotlakým výbojkám větší účinnost přeměny elektrické energie na UV záření, ale díky své monochromatickosti a absorpčnímu spektru peroxidu vodíku je celková účinnost menší oproti středotlakým výbojkám. Pulzní výbojky přináší oproti středotlakým výbojkám jen malé výhody, které jsou převáženy krátkou životností pulzních výbojek, takže jejich použití není považováno za vhodné. (National Water Research Institute, 2000; USEPA, 1998)

2.2.5 Hydraulická kavitace

Tato technologie ke tvorbě hydroxylových radikálů využívá hydraulické kavitace, což je jev, během kterého se z různým důvodů vytvářejí ve vodním prostředí mikrobubliny, které následně implodují. Tyto mikrobubliny mohou být vytvářeny řadou způsobů:

- místní zrychlení proudění vody;
- rychlými změnami tlaku pomocí ultrazvuku (viz kapitola 2.2.6);
- roztržením vodního sloupce při hydraulickém rázu;
- celkovým snížením hydrostatického tlaku.

V případě hydrodynamické kavitace jsou bubliny vytvářeny buď vysokými rychlostmi, nebo velkými gradienty tlaku. Jednoduchým způsobem navození kavitace jsou například trysky, clony nebo jiné jednoduché mechanické konstrukce. Tyto konstrukce způsobují, že dochází k odtržení proudnic, vzniku vírů a k lokálnímu poklesu tlaku pod tlak nasycených par a tím ke vzniku kavitačních bublin. Pokud jsou ve vodě rozpuštěné plyny, tak dochází ke kavitaci při značně větších tlacích než je tlak nasycených par.

Během imploze dochází k velmi rychlému stlačení plynů uvnitř bubliny. Toto stlačení je natolik rychlé, že je možné předpokládat, že nedochází k přenosu vzniklého tepla do okolí. Z toho vyplývá, že stlačováním bubliny dochází k jejímu zahřívání na vysoké teploty. Odhady ukazují, že teplota a tlak v bodech, kde dojde k implozi kavitační bubliny přesahují 5000 °C a 100 MPa. Za těchto podmínek dochází na rozhraní kavitační bubliny ke štěpení molekul vody za vzniku hydroxylových radikálů, které jsou silnými oxidačními činidly a vodíkových radikálů H \cdot , které jsou silnými redukčními činidly.

Při hydraulické (i akustické) kavitaci dochází k odbourávání znečištění následujícími procesy:

- oxidace hydroxylovými radikály;
- redukce vodíkovými radikály;
- pyrolytické reakce při vysokých teplotách;
- hydrodynamická eroze; a
- nadkritická mokrá oxidace.

Samotný reaktor pro hydraulickou kavitaci je jednoduché zařízení, nenáročné na provoz. Celé zařízení pro hydraulickou kavitaci je tvořeno vlastním reaktorem, čerpadlem a recirkulačním okruhem.

Oproti akustické kavitaci je objem kapaliny, se kterým přijde bublina do styku větší, protože má bublina delší dobu života a od místa svého vzniku se pohybuje vysokou rychlostí. Produkce hydroxylových radikálů může být podpořena dávkováním ozonu nebo peroxidu vodíku. (Suslick a kol., 1999; National Water Research Institute, 2000; Suslick a kol., 1999)

2.2.6 Akustická kavitace

Tento proces využívá faktu, že zvuková vlna (v tomto případě nejčastěji ultrazvuk) není nic jiného než lokální zvyšování a snižování tlaku vůči tlaku hydrostatickému. Pokud je zdroj ultrazvuku dostatečně výkonný, potom může dojít k poklesu tlaku až pod úroveň tlaku nasycených par a voda se lokálně začne vypařovat za vzniku bublin vyplněných plynem, tento jev se nazývá akustická kavitace.

Takto velký výkon je však pro praktické použití moc velký. Obsahuje-li voda pevné částice se štěrbinami vyplněnými plynem, pak dochází k postupné expanzi této bubliny, protože ve fázi přetlaku není přetlak dostatečně velký na to, aby bublina zanikla. Po několika periodách dosáhne průměr kavitační bubliny kritické velikosti, při níž není bublina schopna odolávat vnějšímu tlaku a dojde k její implozi. Velká část vytvořených bublin jsou ale bubliny stabilní, u kterých k implozi vůbec nedochází. Hlavní faktory, které ovlivňují akustickou kavitaci jsou:

- frekvence a amplituda (výkon) ultrazvuku;
- fyzikální vlastnosti vody (viskozita, povrchové napětí, tlak nasycených par, atd.);
- teplota vody;
- přítomnost rozpuštěných plynů.

Znečištění je odbouráváno obdobnými procesy jako při hydraulické kavitaci. (USEPA, 2001)

2.2.7 AOP využívající elektrický výboj

2.2.7.1 Elektro-hydraulická kavitace

K elektrohydraulické kavitaci dochází když je pomocí plazmového kanálu do kapaliny předávána energie. Plazma je vysoce ionizovaný plyn, který je vytvářen pomocí krátkých elektrických impulsů o vysokém proudu mezi elektrodami umístěnými ve vodě. Vznik plazmového kanálu má za následek vznik tlakové vlny, která při odrazu od materiálu s jinými mechanickými vlastnostmi než má voda způsobuje kavitaci.

Způsoby, kterými může být znečištění elektrohydraulickou kavitací odstraněno, jsou stejné jako u hydraulické kavitace. Dodatečné reakce probíhající při elektrohydraulické kavitaci jsou dány vznikem plazmového kanálu, v němž teploty mohou přesáhnout 13000 °C. Objem plazmového kanálu je velmi malý, takže přímá pyrolýza je nevýznamná. Vysoké teploty v plazmovém kanálu ale způsobují, že se kanál chová jako absolutně černý zářič vyzařující velmi tvrdé UV záření a měkké rentgenové záření. Toto záření je dalším zdrojem hydroxylových radikálů. (USEPA, 2001)

2.2.7.2 Nízkoteplotní plazma

Nízkoteplotní plazma je plazma, ve kterém je kinetická energie elektronu nebo jeho teplota vyšší než u plynu za normálních podmínek. Tradiční způsob výroby nízkoteplotního plazmatu je pomocí elektrického výboje v silném elektrickém poli. Za těchto podmínek mají elektrony i ionty vyšší energii (jednotky eV) a štěpí vodu na hydroxylové radikály a vodíkové radikály.

Tyto systémy jsou konstruovány tak, že tenká vrstva vody přetéká přes zemnicí elektrodu, nad kterou je elektroda připojená na zdroj vysokého napětí. (Gerrity a kol., 2009), (USEPA, 2001)

2.2.8 Fentonova reakce

Fentonova reakce spočívá v reakci peroxidu vodíku s dvojmocným železem, které funguje jako katalyzátor celé reakce. Díky univerzálnosti a nenáročnosti Fentonovy reakce se nabízí celé spektrum využití. V čištění odpadních vod ji lze použít pro částečnou či úplnou oxidaci látek biologicky obtížně rozložitelných. Nezanedbatelnou výhodou Fentonovy reakce je to, že koncentrace znečištění není pro průběh reakce limitující – lze takto čistit vody se stopovými koncentracemi znečištění, ale i vody silně znečištěné. Fentonova reakce probíhající při současném ozáření dlouhovlnným UV zářením a viditelným světlem je nazývána foto-Fentonova reakce a dochází tím k zrychlení celé reakce. (Anderson a kol., 2004; USEPA, 2003; USEPA, 2001)

2.2.9 Fotokatalýza na povrchu polovodičů

Fotokatalýzou se rozumí využití specifických pevných látek, které při ozáření zejména UV zářením excitují elektron, který zapříčiní započetí různých chemických reakcí. Mezi takovéto specifické látky patří různé polovodiče, například oxid titaničitý TiO_2 , oxid zinečnatý ZnO nebo oxid křemičitý SiO_2 .

Pro komerční použití je nejvhodnější TiO_2 , protože je levný, netoxický, dostupný, stabilní během fotokatalýzy ve vodním prostředí a vykazuje dobré opto-elektrické vlastnosti. Šířka zakázaného pásu TiO_2 je 3,2 eV, což znamená, že k přesunutí elektronu do vodivostního pásu je nutné použít elektromagnetické záření o vlnové délce maximálně 385 nm (tzn. UV záření). Nejvhodnější je UV-C záření o vlnové délce 254 nm, což je dáno tím, že tato vlnová délka je nejvíce absorbována TiO_2 .

Elektrony a díry v blízkosti povrchu částice TiO_2 reagují s kyslíkem, ozonem, vodou, peroxidem vodíku, případně s hydroxidovým iontem za vzniku hydroxylových radikálů. Problémem při fotokatalýze polovodičů je samovolný proces rušení páru elektron-díra za vzniku tepla namísto tvorby hydroxylového radikálu. Jedním z možných způsobů, jak tomuto zabránit je přidání vhodného elektronového akceptoru nebo donoru do roztoku. Akceptorem elektronu může být peroxid vodíku, nebo ozon, které reagují s elektronem za vzniku hydroxylových radikálů. (USEPA, 1997; National Water Research Institute, 2000)

2.2.10 Radiolýza vody

Ozařování vysoko-energetickým zářením (radiolýza) znamená využití ionizujícího záření, kterým je především β -záření (případně rentgenové záření nebo γ -záření) k iniciaci chemických procesů. Oproti jiným formám záření (například UV-záření) je téměř všechna energie absorbována elektrony v elektronových obalech ozářených látek, což způsobí přechod elektronů do vyšších energetických hladin než je normální stav. Značným rozdílem oproti UV záření je také fakt, že UV záření je absorbováno látkami obsaženými ve vodě (znečištění, peroxid vodíku, atd.), kdežto při radiolýze je záření absorbováno samotnou vodou.

Procesy využívající β -záření využívají záření s energií fotonu v rozmezí 0,01 MeV a 10 MeV. Maximální přípustné energie jsou 10 MeV pro β -záření a 5 MeV pro γ -záření a rentgenové záření a jsou dány tím, že nad tyto limity by mohlo dojít k nežádoucí indukované radioaktivitě vody. Mezi nejběžnější produkty radiolýzy patří hydroxylové radikály, hydratované elektrony, vodíkové radikály, molekuly vodíku, hydratované protony a peroxid vodíku. Při radiolýze tak dochází k účinné oxidaci ale i redukci znečištění.

Díky relativní nenáročnosti konstrukce urychlovačů elektronů je pro radiolýzu vody nejpoužívanější β -záření. Hloubka průniku β -záření je závislá na energii elektronu, ale je pouze v jednotkách milimetrů, takže je nutné ozařovat tenkou vrstvu vody. (IAEA, 2008; National Water Research Institute, 2000)

2.2.11 VUV fotolýza

VUV fotolýzou se rozumí fotolýza vody ultrafialovým zářením v tzv. vzduchoprázdném spektru. Označení vzduchoprázdné ultrafialové záření je odvozeno od faktu, že toto záření je pohlcováno vzduchem, tudíž se šíří pouze ve vakuu. VUV spektrum má vlnovou délku od 200 nm do 100 nm, takže spadá do UV-C záření. VUV záření se oproti jinému UV záření chová odlišně: dlouhovlnné UV záření reaguje pouze s látkami obsaženými ve vodě, kdežto VUV záření reaguje se samotnou vodou podobně jako např. β -záření.

Fotolýzou vody VUV zářením dochází ke štěpení molekul vody za vzniku hydroxylového radikálu, hydratovaného elektronu, vodíkového radikálu a vodíkového kationtu. Voda je při VUV fotolýze ozařována v tenké vrstvě, protože 99 % záření je pohlceno v prvních cca 40 nm vody. Z tohoto důvodu je vhodné zajistit turbulentní proudění v okolí trubice, případně jiný způsob promíchávání.

Zdrojem VUV záření jsou speciální zářiče, tzv. excimerové lampy, které vynikají velkou účinností až 40 % (rtuťové výbojky mají účinnost 5 % až 13 %). Nejčastěji jsou to xenonem plněné výbojky, které se konstrukčně podobají generátoru ozonu se soustřednými válci. Vnější elektroda bývá tvořena nerez plechem, vnitřní část trubice je průtočná a je v ní umístěna druhá elektroda, která zároveň funguje jako statický mísič. Mezikruží mezi těmito dvěma elektrodami tvoří uzavřený prostor naplněný xenonem (OSRAM, 2012; USEPA, 1998; Oppenländer a kol., 2003)

3 VYUŽITÍ AOP K ODSTRAŇOVÁNÍ MIKROPOLUTANTŮ

Mikropolutanty jsou znečišťující látky, které jsou ve vodě přítomny ve velmi malých množstvích. Koncentrace těchto látek ve vodě bývají v řádu $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ až $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$. Velká část těchto látek jsou látky, které se přirozeně ve vodách nevyskytují. Takovéto látky jsou označovány jako xenobiotika.

Mikropolutanty lze rozdělit do mnoha různých skupin podle různých kritérií. Pro účely této práce jsou veškeré mikropolutanty rozděleny do skupin:

- průmyslové chemikálie;
- léčiva a produkty osobní péče.

V následujících kapitolách jsou popsány vybrané mikropolutanty. Problematika odstraňování mikropolutantů je velmi rozsáhlé téma, bylo na něj vypracováno mnoho studií a zpracování komplexní rešerše by bylo rozsahem na samostatnou publikaci. Z těchto důvodů je v následujících odstavcích soustředěna největší pozornost na látky, u kterých byla následně testována odstranitelnost – tzn. hormony.

3.1 LÉČIVA A PRODUKTY OSOBNÍ PÉČE

Skupina léčiv a produktů osobní péče bývá označována jako PPCP (pharmaceuticals and personal care products) a zahrnuje jakoukoliv látku, kterou jednotlivci používají ze zdravotních důvodů, nebo z kosmetických důvodů. Dále tato skupina zahrnuje produkty, které jsou používány k podpoře růstu a zdraví hospodářských zvířat. PPCP zahrnují tisíce různých chemických látek zahrnující:

- léky na předpis i léky volně prodejné;
- veterinářské léky;
- vůně;
- kosmetika;
- opalovací krémy;
- diagnostické látky (např. kontrastní rentgenová média);
- nutraceutika (např. vitaminy).

Provedené studie prokazují přítomnost léčiv ve vodních tocích a je předpoklad, že tyto látky mají negativní vliv na životní prostředí. V současné době nejsou známy důkazy, které by prokazovaly přímé negativní vlivy těchto látek na lidské zdraví.

Zdroji PPCP jsou zejména:

- lidská činnost (např. splachování léků a kosmeticky do WC);
- zbytky léčiv při výrobě;
- přebytky léčiv z nemocnic;
- ilegální konzumace návykových látek;
- veterinářská léčiva;
- zemědělství.

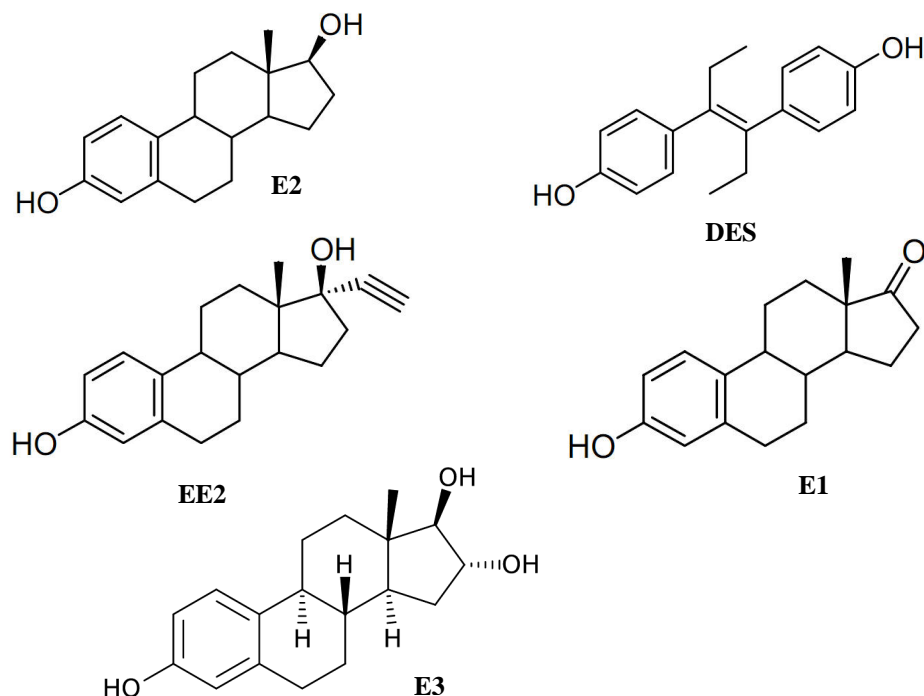
Tyto látky se ve vodách s největší pravděpodobností vyskytují již od dob, kdy se začaly používat. Avšak až v posledních několika letech je možné jejich výskyt sledovat díky citlivým detekčním metodám. Léčiva, která jsou využívána člověkem nebo zvířaty nejsou v jejich těle úplně absorbována a část jich je vyloučena do odpadních vod a následně do vod povrchových. (USEPA, 2012)

3.1.1 Hormony

K léčbě různých druhů diagnóz, jako např. příznaky menopauzy, nedostatečná tvorba hormonů nebo některé formy rakoviny jsou používány přírodní nebo synteticky vyrobené steroidní hormony. Některé z těchto přírodních případně syntetických estrogenních hormonů jsou využívány taktéž jako orální antikoncepce. Tyto látky působí v životním prostředí jako tzv. endokrinní disruptory. Jako endokrinní disruptor je označována látka, která je exogenního charakteru (tzn. je tělu cizorodá) a zasahuje do syntézy, sekrece, přenosu, vázání, působení nebo odstraňování přírodních hormonů v těle, které jsou zodpovědné za udržování homeostáze, rozmnožování, vývoj organismu a jeho chování. Nejčastěji-se vyskytující jsou následující typy estrogenních hormonů:

- Estron (E1);
- 17 β -estradiol (E2, též estradiol);
- estriol (E3);
- 17 α -ethinylestradiol (EE2);
- diethylstilbestrol (DES).

Z těchto jsou estron, 17 β -estradiol a estriol přírodní hormony, na obr. 3.1 jsou strukturní vzorce vybraných hormonů. (Ikehata a kol., 2006; Irmak a kol., 2005)

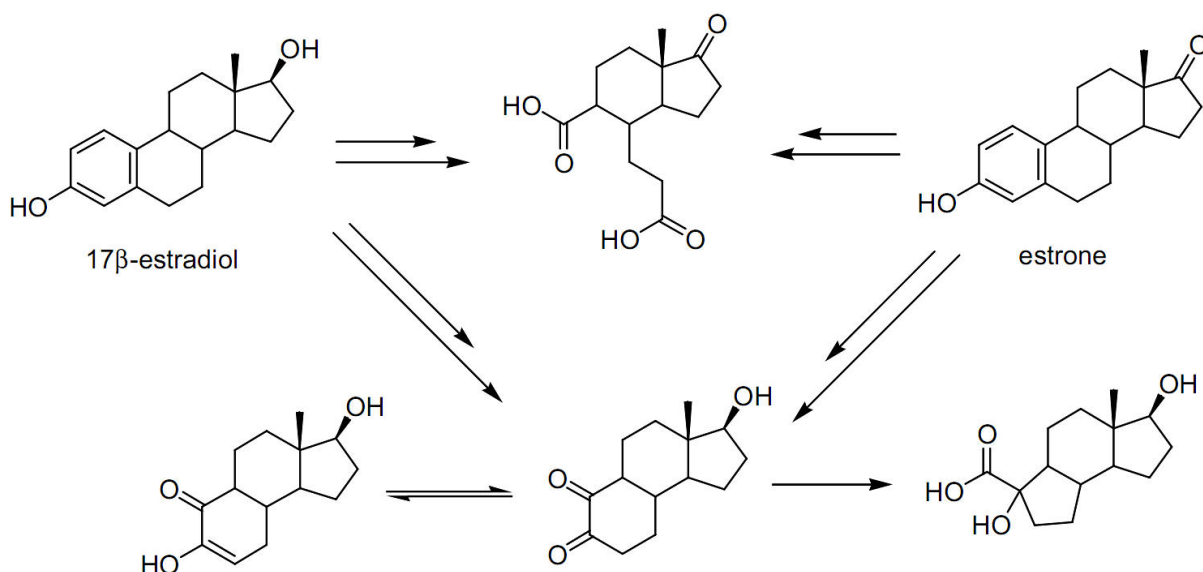


obr. 3.1 Strukturální vzorce vybraných estrogenů (Ikehata a kol., 2006)

3.1.1.1 17β-estradiol (E2)

17β-estradiol je primární ženský pohlavní hormon zodpovědný za vývoj sekundárních pohlavních znaků žen a za vývoj reprodukčních orgánů a formování těla. Tento hormon je endogenní, ale je i syntetizován a v poměrně velkých množstvích podáván jako orální antikoncepce. Estradiol je v těle metabolizován na mnoho metabolitů včetně estrogenu, hydroxylovaných estronů, 2-methoxyestronu, estriolu a jejich odvozenin, které jsou následně vylučovány v moči. K dalšímu odvozování sulfátových a glukuronidových derivátů dochází na čistírně odpadních vod. Estradiol je často nalézán ve vodním prostředí a je považován za hlavního přispěvatele estrogenní aktivity na odtocích z čistíren odpadních vod. (Ikehata a kol., 2006; Irmak a kol., 2005)

Několik studií prokázalo efektivní rozklad estradiolu za použití ozonizace. Např. (Huber a kol., 2005) ukázal, že dávka $2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ O}_3$ je dostačující k rozkladu $500 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ estradiolu v biologicky vyčištěné vodě při pH 7 a teplotě 16°C . Ve studii (Alum a kol., 2004) byla prokázána zvýšená estrogenní aktivita po prvních pěti minutách ozonizace, což bylo vysvětleno vznikem silnějších meziproduktů. Huber a kol. (2004) identifikoval čtyři meziprodukty rozkladu estradiolu ozonizací v přítomnosti hydroxylových radikálů, viz obr. 3.2. Je zřejmé, že hydroxylové radikály napadají a rozkládají hydroxylovaný aromatický kruh tohoto estrogenu. (Huber a kol., 2004) předpokládá, že porušení tohoto aromatického kruhu snižuje estrogenitu estrogenů včetně 17β-estradiolu.

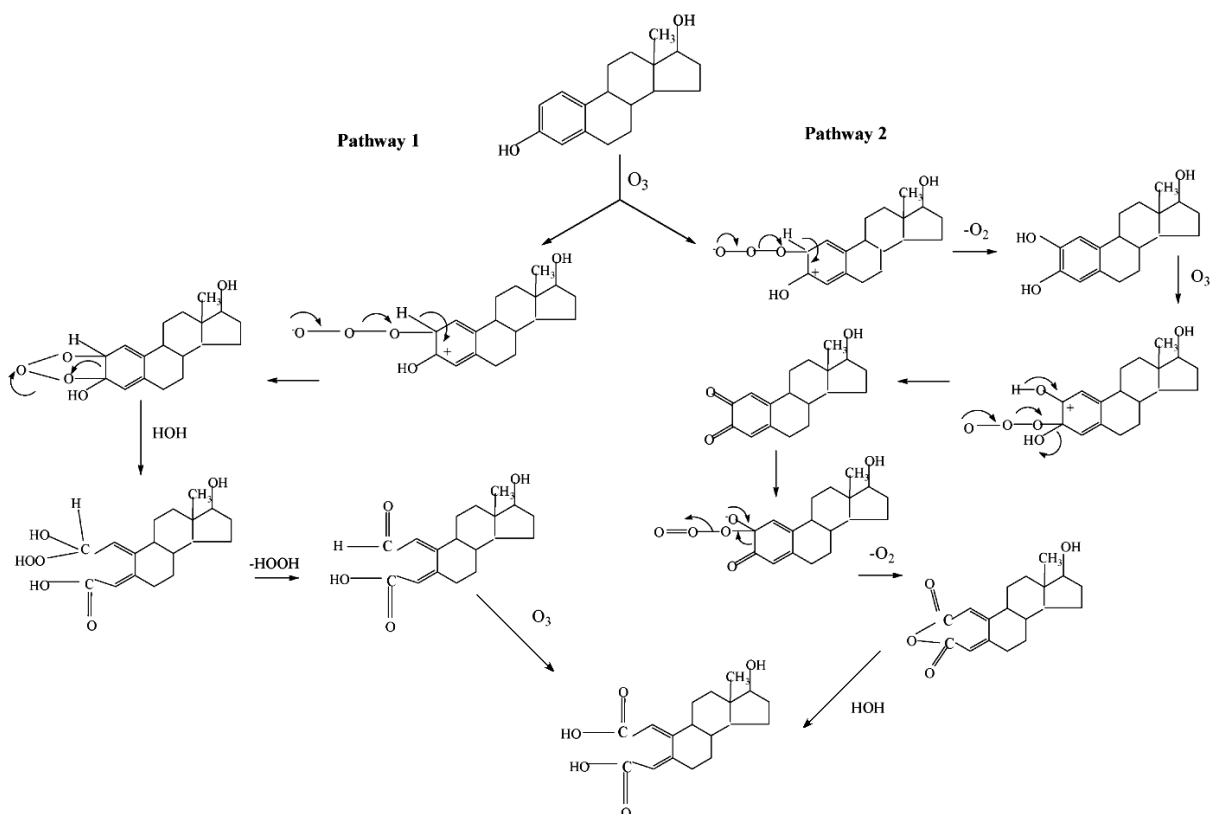


obr. 3.2 Cesty degradace 17β-estradiolu a estronu ozonizací (Huber a kol., 2004; Ikehata a kol., 2006)

Larcher a kol. (2012) prokázal, že při dávce $50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ O_3 a počáteční koncentraci estradiolu $50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (v deionizované vodě) došlo k odstranění estradiolu a produktů jeho rozkladu pod mez stanovitelnosti ($0,3 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$). (Larcher a kol., 2012)

Shishida a kol. (2000) ukázal, že kromě estrogenů je možné redukovat cytotoxicitu, mutagenicitu a bakteriotoxicitu na odtoku z čistírny odpadních vod použitím kombinace ozonu a peroxidu vodíku. Při dávce $30 \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ O_3 a $2 \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ H_2O_2 byla rychlostní konstanta reakce druhého řádu pro rozklad estradiolu hydroxylovými radikály rovna $1,41 \times 10^{10} \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$. (Ikehata a kol., 2006)

Irmak a kol. (2005) prováděl studii účinnosti odstranění 17β-estradiolu oxidací ozonem a UV zářením. Experiment byl proveden při pH 6,25, počáteční koncentraci 17β-estradiolu $0,1 \text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ a s nízkotlakou UV lampou o výkonu 15W. Oxidace 17β-estradiolu byla prováděna při různých dávkách ozonu a s nebo bez UV záření. Výsledky jsou shrnuty na obr. 3.4 a v tab. 3.1 ($1 \text{mmol E2} \sim 272 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ E2, $1 \times 10^{-3} \text{mmol}\cdot\text{min}^{-1}$ $\text{O}_3 \sim 48 \text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ O_3). Na obr. 3.3 jsou znázorněny meziprodukty přímé oxidace 17β-estradiolu ozonem, průběžně může docházet ke vzniku dikarboxylových kyselin díky reakci ozonu nebo hydroxylových radikálů s organickým substrátem.

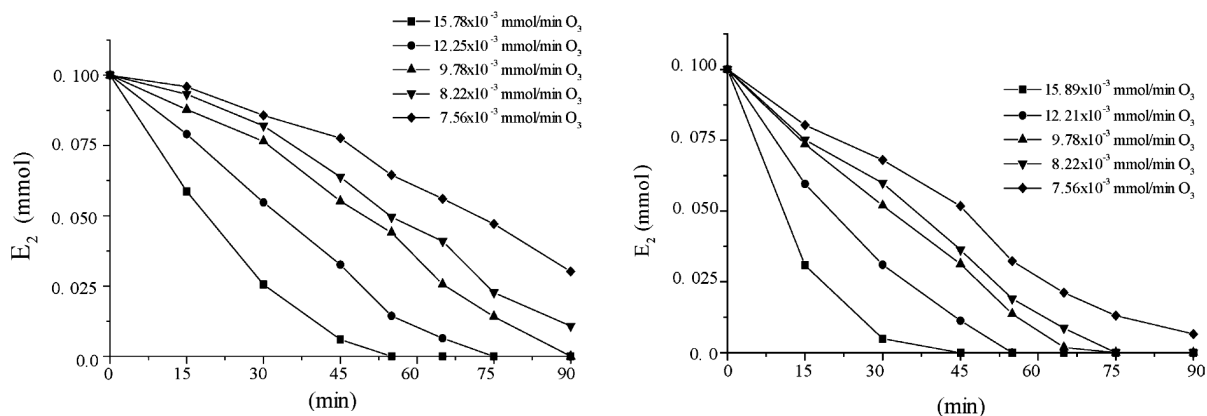


obr. 3.3 Cesty reakce O_3 s aromatickým kruhem 17β -estradiolu podle Irmak a kol. (Irmak a kol., 2005)

Z obr. 3.4 a tab. 3.1 plyne zejména následující: při použití samotné ozonizace je k úplnému rozkladu 0,1 mmol E2 je spotřebováno průměrně 0,889 mmol O_3 ; při kombinování ozonizace s UV zářením je průměrná spotřeba O_3 na úplný rozklad 17β -estradiolu 0,664 mmol O_3 , což činí úsporu ozonu o 22,5%, dále je významně snížena potřebná kontaktní doba. (Irmak a kol., 2005)

tab. 3.1 Dávky ozonu a ozon reagující s 17β -estradiolem (Irmak a kol., 2005)

oxidační systém	dávka O_3 [$\times 10^{-3}$ mmol·min $^{-1}$]	O_3 reagující s E2 a jeho meziproducty [mmol]	doba oxidace E2 [min]	zbytkový E2 [mmol]
O_3	15,78	0,868	55	0,000
O_3	12,25	0,919	75	0,000
O_3	9,78	0,880	90	0,000
O_3	8,22	0,740	90	0,013
O_3	7,56	0,680	90	0,030
O_3 /UV	15,89	0,715	45	0,000
O_3 /UV	12,21	0,672	55	0,000
O_3 /UV	9,78	0,655	67	0,000
O_3 /UV	8,22	0,616	75	0,000
O_3 /UV	7,56	0,680	90	0,008



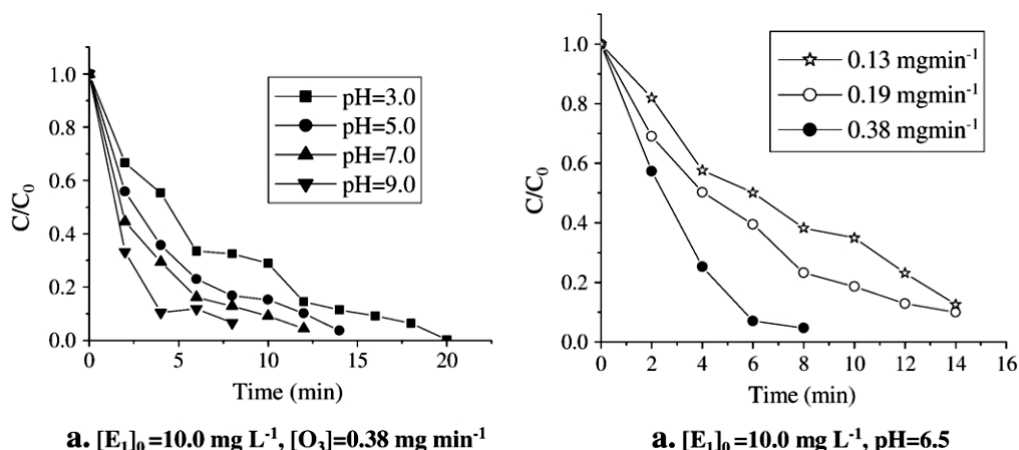
obr. 3.4 Degradace 17β-estradiolu oxidací O₃ (vlevo) a kombinací O₃ s UV zářením (vpravo) (Irmak a kol., 2005)

3.1.1.2 Estron (E1)

Estron je jeden z přírodních estrogenů, je metabolitem 17β-estradiolu a má nižší estrogení aktivitu než 17β-estradiol. Sulfátové estery tohoto přírodního estrogenu jsou jednou z účinných složek používaných při hormonální substituční terapii. Estron byl rovněž detekován ve vyčištěných odpadních vodách. (Belfroid a kol., 1999; Kolpin a kol., 2002)

Ternes a kol. (2003) prokázal úplný rozklad estronu ($< 5 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$) na odtoku z čistírny odpadních vod o koncentraci $15 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ozonizací při pH 7,2 a dávce $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ O₃ a kontaktní době 18 minut. Huber a kol. (2004) identifikoval cesty rozkladu estronu ozonizací, které jsou shodné jako u 17β-estradiolu (viz obr. 3.2). Rovněž ukázal, že estron je ze všech jimi testovaných estrogenů (estron, 17β-estradiol a 17α-ethinylestradiol) nejméně reaktivní vůči ozonu. Důvod této nepoddajnosti nebyl nalezen. (Ikehata a kol., 2006; Ternes a kol., 2003)

Studie Lin a kol. (2009) zkoumala vliv pH, dávky ozonu a počáteční koncentrace estronu na průběh degradace při laboratorních podmínkách. Dle očekávání byla degradace účinnější při vyšším pH díky tvorbě hydroxylových radikálů, rychlost rozkladu byla při poloviční dávce ozonu přibližně dvojnásobná – viz obr. 3.5. (Lin a kol., 2009)

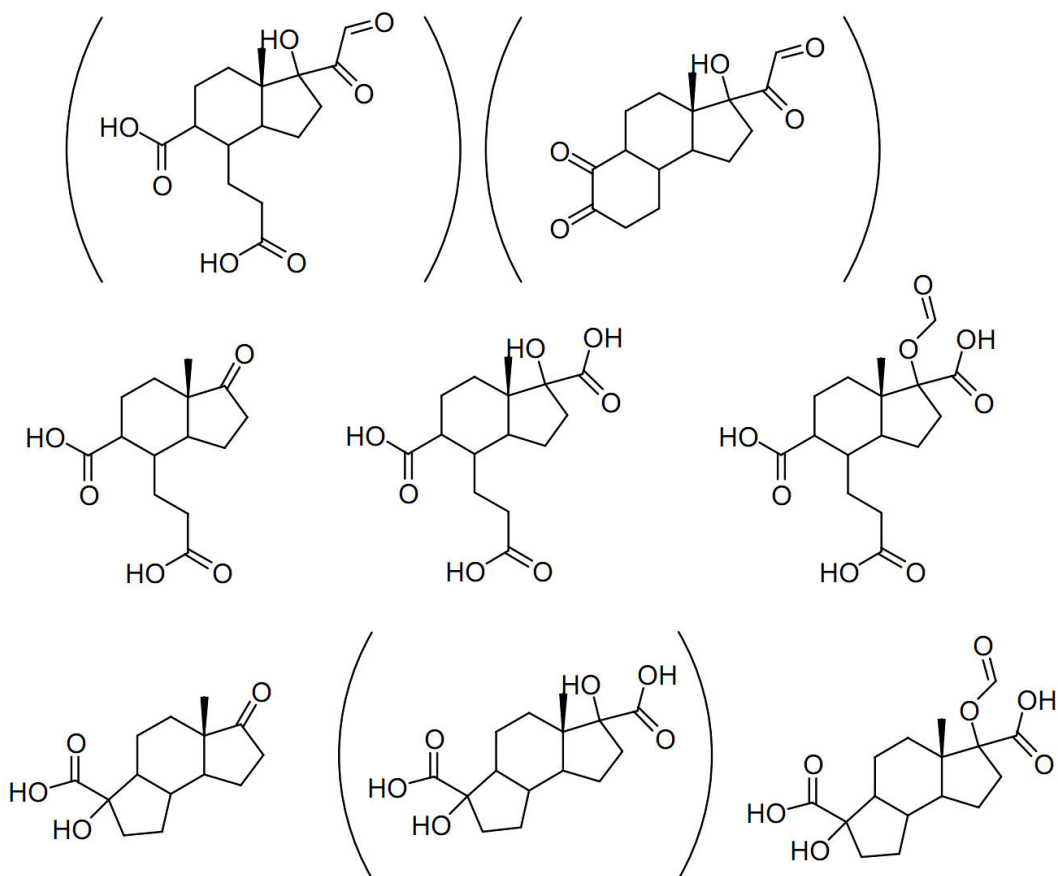


a. $[\text{E}_1]_0 = 10.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{O}_3] = 0.38 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ a. $[\text{E}_1]_0 = 10.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH=6.5
obr. 3.5 Vliv pH (vlevo) a dávky ozonu (vpravo) na rychlost rozkladu estronu (Lin a kol., 2009)

3.1.1.3 17 α -ethinylestradiol (EE2)

17 α -ethinylestradiol je syntetický estrogen, který je hlavní účinnou látkou většiny antikoncepčních přípravků. Přidáním ethynilové skupiny k estradiolu dochází ke zvýšenému metabolismu v játrech, což vede k lepšímu přístupu a tak větší účinnosti (Arcand-Hoy a kol., 1998). Zároveň je ale tento syntetický estrogen hůře biologicky rozložitelný než přírodní 17 β -estradiol (Ternes a kol., 1999; Jürgens a kol., 2002). Tento estrogen se rovněž vyskytuje na odtocích z čistíren odpadních vod, avšak jeho koncentrace bývá nižší než koncentrace přírodních estrogenů – zejména 17 β -estradiolu (Belfroid a kol., 1999; Ternes a kol., 1999). (Ikehata a kol., 2006)

Huber a kol. (2003) prokázal velmi rychlou reakci 17 α -ethinylestradiolu s ozonem s maximální rychlostní konstantou reakce druhého řádu $7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ při pH 10 a teplotě 20°C. Rychlost reakce je závislá na teplotě, disociovaná forma této sloučeniny je reaktivnější než nedisociovaná (neutrální) forma. Tento syntetický estrogen má ve skutečnosti dvě poloviny s různými reakčními rychlostmi: hydroxylovaný aromatický kruh ($k_{O_3} = 3 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ při pH 7) a ethynilová skupina ($k_{O_3} = 200 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (Huber a kol., 2003). Tyto dvě části jsou rozkládány ozonem současně a vzniká tak komplexní směs rozkladných produktů viz obr. 3.6.



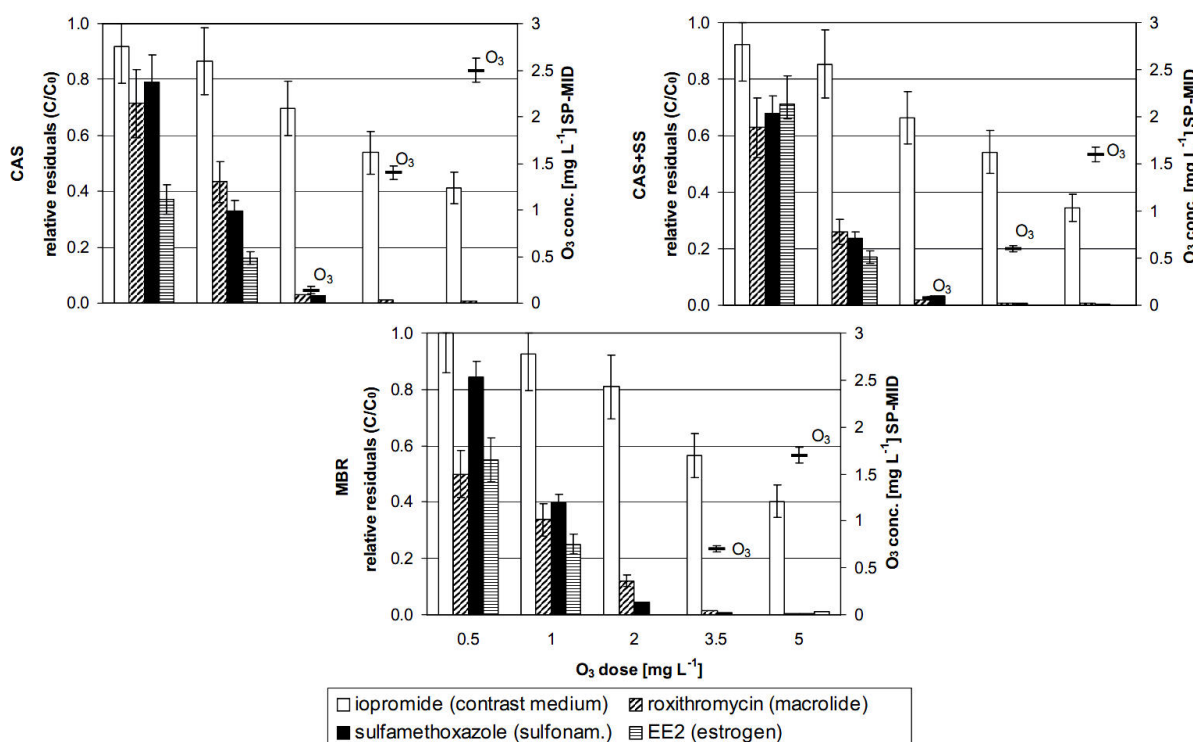
obr. 3.6 Některé meziprodukty ozonizace 17 α -ethinylestradiolu podle Huber a kol. (2004); sloučeniny v závorce nebyly zjištěny, ale jsou pravděpodobně tvořeny během ozonizace (Ikehata a kol., 2006)

Dále byl zjištěn negativní vliv rozpuštěných organických látek na rychlost rozkladu tohoto syntetického estrogenu. (Ikehata a kol., 2006).

Larcher a kol. (2012) testovali účinnost ozonizace na roztocích s koncentrací 50 a 500 $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ při pH 5,3 a dávkách ozonu 50 resp. 500 $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1} \text{ O}_3$. Veškerý 17 α -ethinylestradiol

byl degradován pod mez stanovitelnosti ($0,3 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$), avšak byly detekovány dva produkty degradace 17α -ethinylestradiolu. Experiment ověřil i vliv pH na účinnost destrukce 17α -ethinylestradiolu: byly testovány roztoky s vysokým pH 8 a nízkým pH 3. V obou případech bylo prokázáno neúplné odstranění 17α -ethinylestradiolu a jeho meziproductů (při stejných počátečních koncentracích a dávkách ozonu). Nejmenší účinnost byla zjištěna při nejvyšším pH, což se dá vysvětlit tím, že v alkalickém prostředí dochází k rozkladu ozonu na hydroxylové radikály $\text{OH}\cdot$. Velká zbytková koncentrace 17α -ethinylestradiolu po ozonizaci při pH 3 je dána tím, že při takto nízkém pH téměř nedochází k dekompozici ozonu na hydroxylové radikály a oxidace probíhá pouze ozonem, který je slabší a více selektivní oxidant oproti hydroxylovým radikálům. Závěrem studie bylo, že pH hraje významnou roli v účinnosti rozkladu 17α -ethinylestradiolu, ale nehraje významnou roli ve formování meziproductů. (Larcher a kol., 2012)

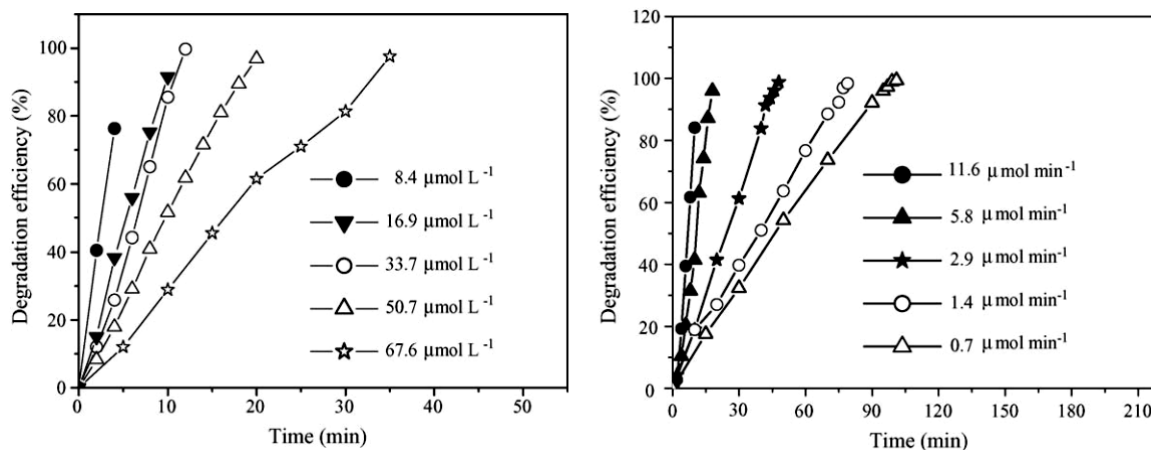
Huber a kol. (2005) prováděli studii, která měla za úkol zjistit vliv kvality čištěné vody na účinnost odstranění 17α -ethinylestradiolu. Jako reakční nádoby byly použity dva válce (průměr 20 cm, výška 4,8 m), do prvního byl odspodu vháněn ozon a protiproudě protékala voda, druhým válcem voda pouze protékala, mezi oběma válci bylo odběrné místo. Byly testovány tři druhy vod: (1) odtok z konvenční biologické čistírny odpadních vod s aktivovaným kalem (2) stejný odtok jako v (1) navíc s dávkou $15 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ NL pro simulaci špatně fungující dosazovací nádrže a (3) odtok z membránového bioreaktoru.



obr. 3.7 Relativní zbytkové koncentrace ve studii Huber a kol. (Huber a kol., 2005)

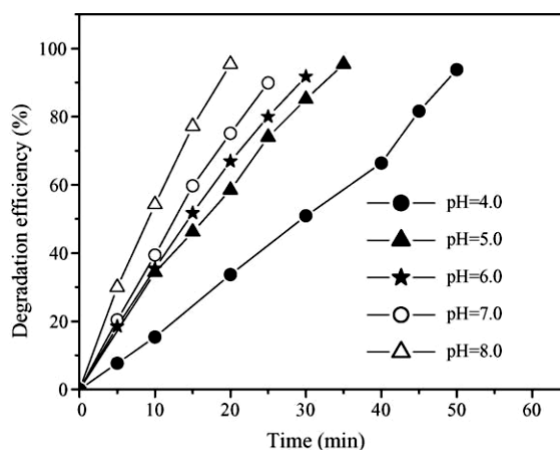
Výsledky studie jsou znázorněny na obr. 3.7 – na vodorovných osách je dávka ozonu, na svislých relativní zbytková koncentrace (levá osa) a koncentrace ozonu v odběrném místě mezi nádržemi (pravá osa), CAS = voda z odtoku z konvenční čistírny odpadních vod, CAS+SS = voda obohacená o NL a MBR = voda z odtoku z membránového bioreaktoru. Z grafů je patrné, že pro rychle reagující sloučeniny jako roxithromycin (antibiotikum) a silfamethoxazol nebo estrogeny je k úplné oxidaci dostačující dávka $>2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ O_3 , která se zdá být nezávislá na kvalitě vody a ke kompletní oxidaci těchto látek dochází ve chvíli, kdy je

koncentrace ozonu mezi dvěma nádržemi nenulová. Sloučeniny s malou rychlostní konstantou (např. iopromid – RTG kontrastní látka) jsou i při dávce $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1} \text{ O}_3$ degradovány jen částečně, což je způsobeno velmi malou reaktivitou s ozonem – oxidace probíhá pouze hydroxylovými radikály, které jsou však spotřebovávány např. uhličitany. (Huber a kol., 2005)



obr. 3.8 Rozložené procento 17α -ethinylestradiolu v závislosti na dávce O_3 (vpravo) a počáteční koncentraci 17α -ethinylestradiolu (vlevo) (Zhang a kol., 2006)

Studie Zhang a kol. (2005) se zabývala rychlostí degradace 17α -ethinylestradiolu ozonizací v závislosti na počáteční koncentraci 17α -ethinylestradiolu, dávce ozonu a pH. Bylo zjištěno, že rychlost degradace je přibližně úměrná dávce ozonu i počáteční dávce 17α -ethinylestradiolu – viz obr. 3.8 ($1 \text{ μmol}\cdot\text{min}^{-1} \text{ O}_3 \sim 48 \text{ μg}\cdot\text{min}^{-1} \text{ O}_3$, $1 \text{ μmol E2} \sim 272 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1} \text{ E2}$).



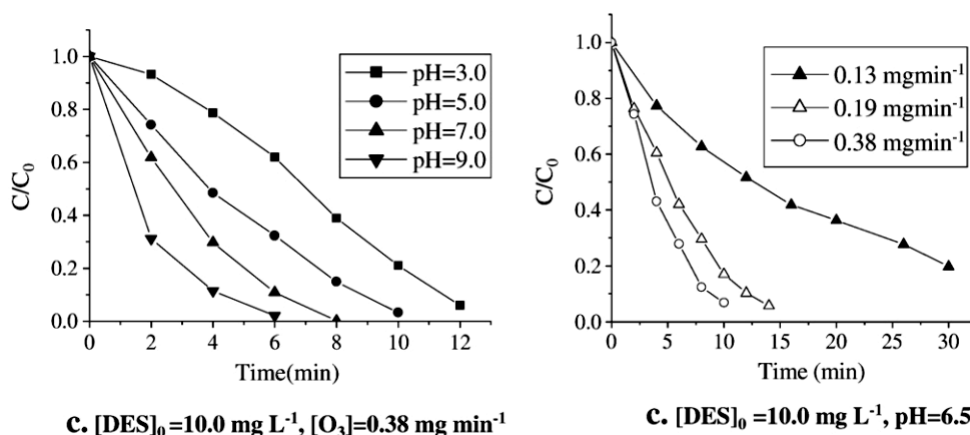
obr. 3.9 Rozložené procento 17α -ethinylestradiolu v závislosti na pH (Zhang a kol., 2006)

Vliv pH na rychlosti rozkladu je znázorněn na obr. 3.9, ze kterého vyplývá, že rychlost degradace roste se vzrůstajícím pH (díky rozkladu ozonu na účinnější a méně selektivní oxidant – hydroxylový radikál $\text{OH}\cdot$). (Zhang a kol., 2006)

3.1.1.4 Diethylstilbestrol (DES)

Diethylstilbestrol je syntetický a velmi účinný nesteroidní estrogen, dříve byl předepisován jako prevence potratu. V současnosti je tento estrogen používán pouze k léčbě prostaty, protože je karcinogenní a teratogenní. (Ikehata a kol., 2006)

Studie Lin a kol. (2009) zkoumala vliv pH, dávky ozonu a počáteční koncentrace diethylstilbestrolu na průběh degradace při laboratorních podmínkách. Výsledky (viz obr. 3.10) jsou obdobné jako u degradace estronu (viz obr. 3.5), pouze je delší kontaktní doba potřebná k jeho rozložení. (Lin a kol., 2009)



obr. 3.10 Rozložení procento 17 α -ethinylestradiolu v závislosti na pH (Zhang a kol., 2006)

3.1.1.5 Estriol (E3)

Estriol je jedním ze tří hlavních hormonů produkovaných lidským tělem. Úroveň estriolu v lidském těle je přibližně shodná u žen i u mužů. Jedinou výjimkou jsou těhotné ženy, u kterých je estriol produkován v nadměrném množství. U těhotných žen s roztroušenou sklerózou se rovněž estriol podává pro zmírnění jejích příznaků.

Studie Nakada a kol. (2007) zkoumala účinnost pískové filtrace s následnou ozonizací na odstranění několika farmak včetně estriolu. Voda pro analýzu byla odebírána z ČOV Tokio ve čtyřech časových obdobích. Dávka ozonu byla 3 mg·l⁻¹ a doba zdržení v reakčních nádržích 27 minut. Změřené koncentrace na odtoku (AS = koncentrace za dosazovací nádrží, SF = koncentrace za pískovým filtrem, O₃ = koncentrace za ozonizací) a přítoku v prvních třech měřených obdobích jsou v tab. 3.2. (Nakada a kol. 2007)

tab. 3.2 Koncentrace estriolu ve studii Nakada a kol., 2007

datum odběru	červenec 2003			listopad 2003			přítok	červen 2004		
	odtok			odtok				odtok		
koncentrace [ng·l ⁻¹]	AS	SF	O ₃	AS	SF	O ₃		AS	SF	O ₃
	0,72	1,22	0,11	0,19	0,22	0,1	155	0,11	0,32	0,12

3.1.2 Další vybrané studie zkoumající odstranitelnost PPCP

Studie Nakada a kol. (2007) zkoumala účinnost pískové filtrace s následnou ozonizací na odstranění několika vybraných PPCPs. Voda pro analýzu byla odebírána z ČOV Tokio ve čtyřech časových obdobích. Dávka ozonu byla $3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a doba zdržení v reakčních nádržích 27 minut. Změřené koncentrace na odtoku a přítoku za první, druhé a čtvrté období jsou v tab. 3.3. Zkoumanými látkami v této studii jsou (v závorce typické použití): triclosan = antibakteriální a antifungicidní činidlo (mýdla, deodoranty, zubní pasty); thymol = antiseptikum (ústní vody, antiseptické přípravky); naproxen (antiflogistikum), fenoprofen, kyselina mefenamová, ibuprofen a ketoprofen = nesteroidní antiflogistika (léky pro tlumení bolesti, protizánětlivé léky, atd.); diethyltoluamid = aktivní složka repelentů; crotamiton = antipruritikum (léky na kožní potíže); karbamazepin = antikonvulzivum/antiepileptikum (léky na léčbu epilepsie, bipolární afektní poruchy, atd.); propyphenazon = antipyretikum (léky snižující horečku); sulfapyridin, sulfathiazol, sulfamerazin a sulfamethazine = antibakteriální sulfonamidy (antibakteriální léky zejména pro veterinární účely, antibakteriální přípravky); sulfamethoxazol, trimethoprim, azithromycin, erythromycin–H₂O, clarithromycin, roxithromycin, sulfadimethoxin a sulfamethizol = antibiotika; nonylphenol = detergent; bisfenol-A = látka používaná pro výrobu epoxidových pryskyřic a polykarbonátů; estron, 17 β -estradiol a estriol = hormony. Vzorky v prvních dvou časových obdobích jsou bodové, v posledním časovém období se jedná o vzorek slévavý 24-hodinový úměrný proteklému množství. (Nakada a kol. 2007)

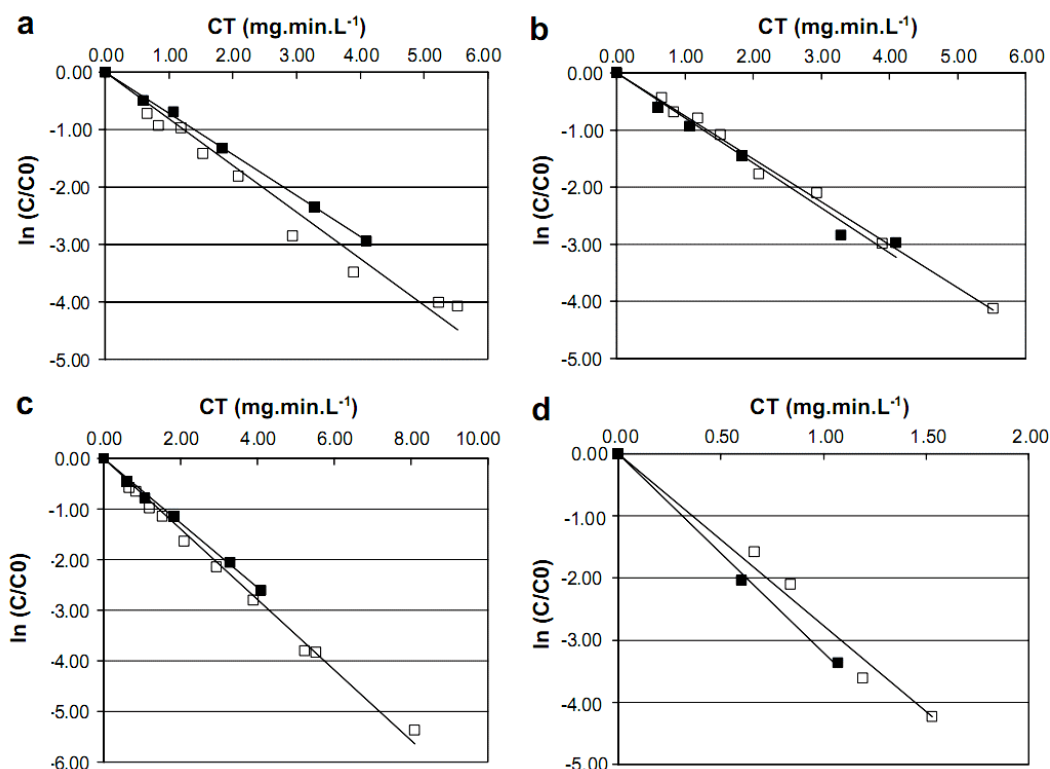
tab. 3.3 Koncentrace PPCPs ve studii Nakada a kol., 2007

datum odběru	červenec 2003			listopad 2003			říjen 2005			
	odtok			odtok			přítok	odtok		
	AS	SF	O ₃	AS	SF	O ₃		AS	SF	O ₃
koncentrace [ng·l ⁻¹]										
triclosan	298	158	29,3	360	171	21,4	316	158	118	3,10
thymol	1,04	1,07	0,20	2,07	2,03	0,27	123	4,97	1,72	(0,38)
naproxen	74,0	37,9	(0,17)	46,8	51,9	0,79	206	84,9	99,0	0,28
fenoprofen	1,99	(1,15)	(1,07)	0,70	0,69	0,68	8,38	0	0	0
kys.mefenamová	4,84	40,5	0	147	131	47,5	nezn.	121	0,86	0,39
ibuprofen	5,62	0,42	1,07	4,26	2,98	(0,72)	785	9,15	0,40	0,26
ketoprofen	95,5	75,9	19,9	201	178	50,4	437	299	333	22,8
diethyltoluamid	85,3	83,4	26,8	19,6	20,1	9,66	100	44,2	35,8	31,3
crotamiton	656	580	(1,61)	950	979	(2,72)	786	932	780	17,8
karbamazepin	2,32	2,92	2,27	11,4	17,3	(3,30)	81,9	46,4	36,0	33,0
propyphenaton	0,75	0,76	(0,31)	0,14	0,07	0,21	0	0	0	0
sulfathiazol	–	–	–	–	–	–	((0,66))	((0,50))	((0,46))	((0,17))
sulfamerazin	–	–	–	–	–	–	((0,25))	((0,48))	((0,60))	((0,49))
sulfamethazine	–	–	–	–	–	–	nezn.	((0,35))	((0,05))	((0,21))
sulfamethoxazol	–	–	–	–	–	–	104	39,9	29,2	3,66
trimethoprim	–	–	–	–	–	–	53,5	16,3	5,51	0,22
azithromycin	–	–	–	–	–	–				
erythromycin–H ₂ O	–	–	–	–	–	–	150	91,8	103	11,7
clarithromycin	–	–	–	–	–	–	228	135	136	20,9
roxithromycin	–	–	–	–	–	–	27,2	22,1	20,9	1,91

sulfadimethoxin	–	–	–	–	–	–	((0,67))	((0,15))	((0,03))	((0,06))
sulfamethizol	–	–	–	–	–	–	((1,70))	((1,11))	nezn.	nezn.
nonylphenol	280	221	73,5	222	228	132	1470	461	181	169
bisfenol-A	55,4	93,5	12,2	49,5	137	26,2	11800	3480	205	108
estron	19,6	17,9	1,31	36,9	38,6	0,15	49,1	35,6	23,3	7,79
17β-estradiol	1,36	1,78	(0,05)	1,34	2,63	0,09	11,7	(1,47)	(1,47)	(0,82)
estriol	0,72	1,22	(0,11)	0,19	0,22	0,10	96,2	0,70	0	0

„–“ = neměřeno; „nezn.“ = nezjištěno
 Hodnoty v závorkách jsou detekované hodnoty pod limit kvantifikace, hodnoty v dvojitých závorkách jsou měřeny ne za standardizovaných podmínek.
 AS = koncentrace za dosazovací nádrží, SF = koncentrace za pískovým filtrem, O3 = koncentrace za ozonizací

Studie Bróseus a kol. (2009) zkoumala účinnost odstranění čtyř farmaceutik při ozonizaci. Testování probíhalo na ultračisté vodě i na vodě z odtoku z vybrané městské ČOV. Zkoumanými látkami byly: kofein, progesteron, medroxyprogesteron a norethindron. Výsledky testování jsou znázorněny na obr. 3.11. Na svislých osách jsou redukce látek, na vodorovných osách jsou hodnoty CT, které vyjadřují násobek dávky a času. Dávka ozonu byla při testování konstantně $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, hodnoty se symbolem □ představují testování na ultračisté vodě a hodnoty se symbolem ■ testování na vodě reálné. (Bróseus a kol. 2009)



obr. 3.11 Koncentrace kofeinu, progesteronu, medroxyprogesteronu a norethindronu v závislosti na dávce ozonu (Bróseus a kol. 2009)

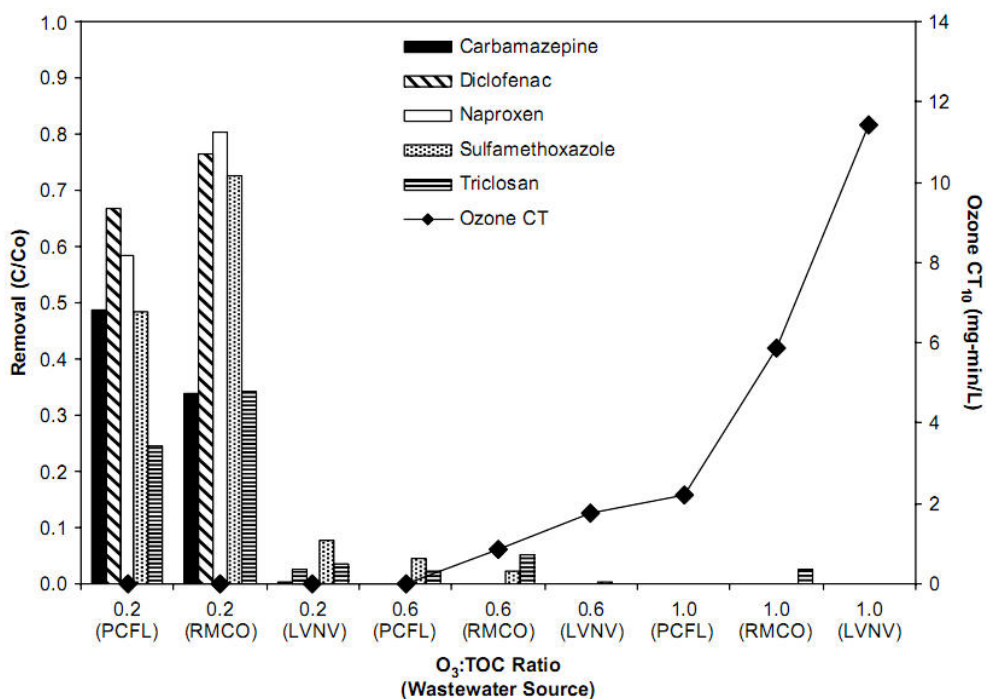
Studie Wert a kol. (2009) zkoumala účinnost ozonizace k odstraňování vybraných PPCP a vliv kvality vody na účinnost procesu. Testování probíhalo na třech vybraných ČOV, kvalita vody na odtoku je shrnuta v tab. 3.4. Vybrané ČOV se nacházely v blízkosti: Las Vegas, Nevada (LVNV); Rocky Mountain, Colorado (RMCO) a Pinellas County, Florida (PCFL).

tab. 3.4 Kvalita vody na odtoku vybraných ČOV (Wert a kol. 2009)

Parametr	Jednotka	LVNV	PCFL	RMCO
Alkalita	mg·l ⁻¹	128	269	101
Bromidy	mg·l ⁻¹	0,18	0,17	0,19
Amoniak	mg·l ⁻¹ N-NH ₃	<0,2	6,98	1,28
Dusičnany	mg·l ⁻¹ N-NO ₃	12	0,07	9,70
Dusitany	mg·l ⁻¹ N-NO ₂	<0,05	0,77	0,40
Organický dusík	mg·l ⁻¹	1,80	1,56	2,42
Celkový dusík	mg·l ⁻¹	14,8	9,38	13,8
pH	l	8,2	7,6	7,1
TOC	mg·l ⁻¹	6,6	10,3	10,3
Absorbance 254 nm	cm ⁻¹	0,140	0,260	0,171

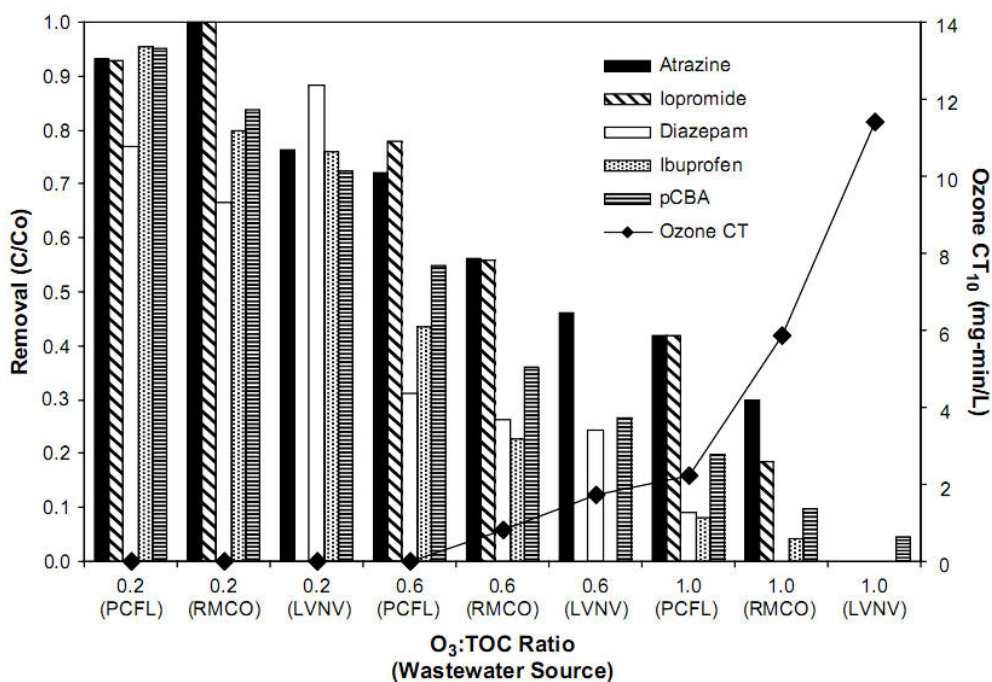
Testovanými látkami byly: karbamazepin (antiepileptikum), diclofenac a ibuprofen (analgetikum), naproxen (antiflogistikum), sulfamethoxazol (antibiotikum), triclosan (antibakteriální látka), atrazin (herbicid), iopromid (kontrastní médium), diazepam (sedativum) a pCBA (látka indikující expozici k OH· radikálům).

Výsledky testování znázorňují obr. 3.12 a obr. 3.13. Na vodorovné ose jsou poměry O₃:TOC v jednotlivých ČOV, na svislých osách je relativní míra odstranění a hodnota CT (vyjadřuje násobek kontaktní doby a dávky ozonu).



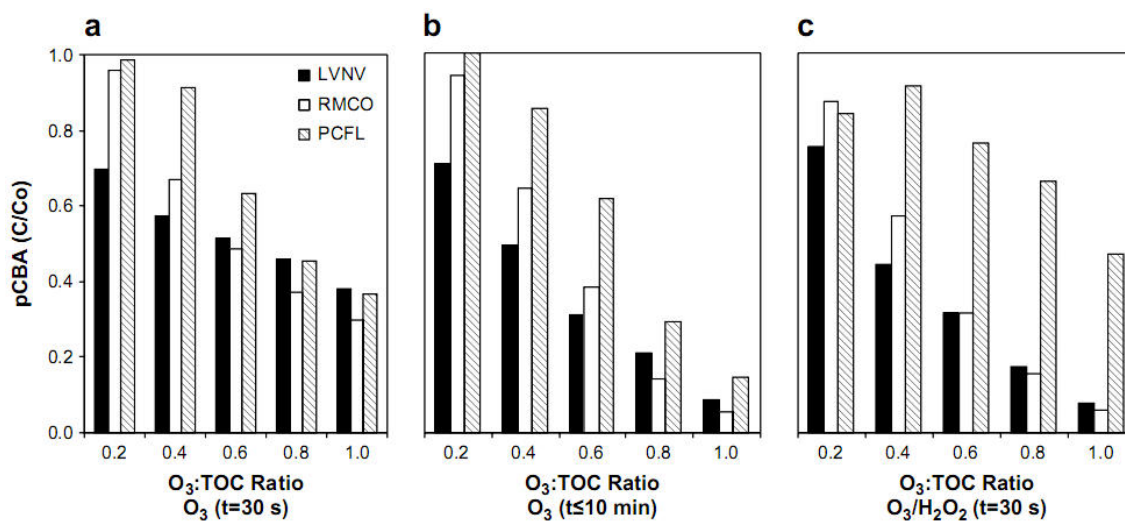
obr. 3.12 Koncentrace karbamazepinu, diclofenacu, naproxenu, sulfamethoxazolu a triclosanu v závislosti na dávce ozonu (Wert a kol. 2009)

Z obou grafů vyplývá, že karbamazepin, diclofenac, naproxen, sulfamethoxazol a triclosan jsou látky málo rezistentní a jsou odstraněny z více jak 90 % již při poměru O₃:TOC = 0,6. Naproti tomu atrazin, iopromid, diazepam a ibuprofen jsou látky rezistentnější a ani při poměru O₃:TOC = 1 nedošlo k jejich odstranění.



obr. 3.13 Koncentrace atrazinu, iopromidu, diazepam, ibuprofenu a pCBA v závislosti na dávce ozonu (Wert a kol. 2009)

Na obr. 3.14 jsou koncentrace pCBA pro jednotlivé ČOV pro různé poměry O₃:TOC. Vlevo (a) jsou koncentrace po 30 s od zahájení ozonizace, uprostřed (b) po <10 minutách a vpravo (c) po 30 s při použití kombinace ozonu s peroxidem vodíku.



obr. 3.14 Koncentrace pCBA v závislosti na čase a poměru O₃:TOC (Wert a kol. 2009)

Závěry této studie jsou následující:

- rozpad ozonu je závislý na složení vody (zejména na organické hmotě v ní obsažené);
- expozice k OH· radikálům měřená pomocí koncentrace pCBA ukázala, že množství OH· radikálů je malé do chvíle než je překročena okamžitá potřeba ozonu;
- pomocí kombinace ozonu s peroxidem vodíku bylo dosaženo podobných hodnot expozice k OH· radikálům s výjimkou ČOV PCFL, což je pravděpodobně dáno složením vody;

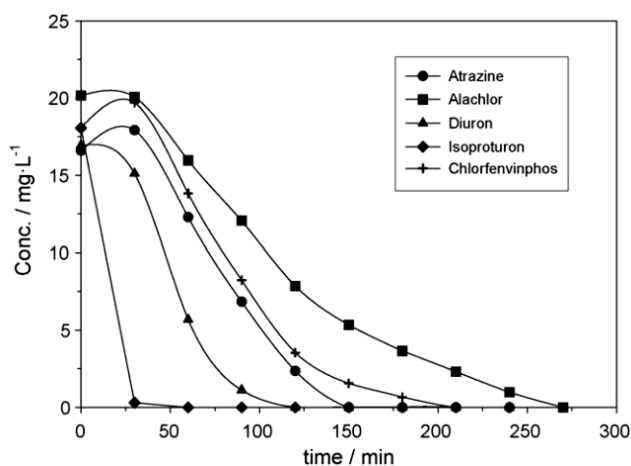
- okamžitá potřeba ozonu je vyšší s rostoucí molekulovou hmotností a aromaticností organických látek ve vodě;
- mezi odstraněným množstvím pCBA a atrazinem, diazepamem, ibuprofenem a iopromidem existuje lineární závislost. (Wert a kol. 2009)

3.2 PRŮMYSLOVÉ CHEMIKÁLIE

Průmyslové chemikálie zahrnují velké množství chemikálií, kterými jsou chemikálie, které: jsou používány v zemědělství, nebo jsou součástí těchto chemikálií (např. herbicidy nebo pesticidy), jsou používány ve zdravotnictví a nespádají mezi PPCP, jsou používány v potravinářském průmyslu (potravinářská aditiva), nebo jsou používány v jiném průmyslovém odvětví (např. aditiva do paliv, maziva, nemrznoucí směsi, barviva, bělidla a další). (NICAS, 2012)

3.2.1 Vybrané studie zkoumající odstranitelnost průmyslových chemikálií

Studie Maldonado a kol. (2006) zkoumala účinnost ozonizace na degradaci pěti vybraných pesticidů a jedné průmyslové chemikálie. Vybranými pesticidy byly: alachlor, atrazin, chlorfenvinphos, diuron a isoproturon (do testované vody byla dávkována směs těchto látek). Testovanou průmyslovou chemikálií byl α -methylphenylglycin (MPG), který je produktem farmaceutického průmyslu. Vybrané pesticidy dle směrnice 2000/60/EC patří na seznam prioritních látek, které směrnice považuje za látky s potenciálem ohrozit vodní prostředí. Závislost koncentrace vybraných pesticidů na času ukazuje obr. 3.15. Dávka plynné směsi ozonu s kyslíkem byla $200 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ při koncentraci ozonu $26,8 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$, tedy $5,4 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ ozonu.



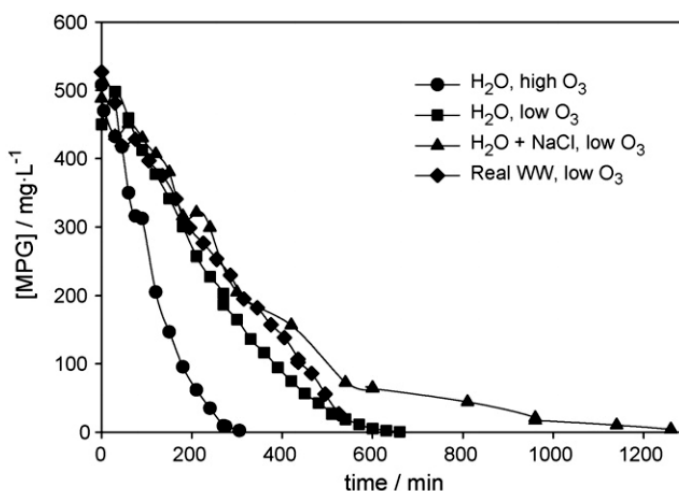
obr. 3.15 Koncentrace vybraných pesticidů v závislosti na času (Maldonado a kol. 2006)

Nejrychleji-se rozkládající pesticid (isoproturon) je plně rozložen již po 65 minutách ($5,9 \text{ g O}_3$), nejpomaleji-se rozkládajícím pesticidem je alachlor, který je plně rozložen až po 270 minutách ($24,3 \text{ g O}_3$).

Testování odstranitelnosti MPG proběhlo za čtyř různých podmínek, viz obr. 3.16:

- MPG rozpuštěn v destilované vodě, dávka ozonu $4,4 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$;
- MPG rozpuštěn v destilované vodě, dávka ozonu $9,5 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$;
- MPG rozpuštěn v destilované vodě obohacené o $35 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaCl}$, dávka ozonu $4,4 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$;

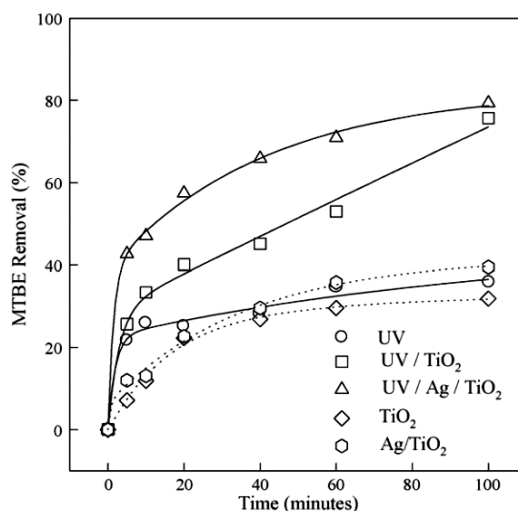
- MPG rozpuštěn v reálné (slané) odpadní vodě, dávka ozonu 4,4 g·h⁻¹.



obr. 3.16 Koncentrace α -methylphenylglycinu v závislosti na čase, dávce ozonu a složení vody (Maldonado a kol. 2006)

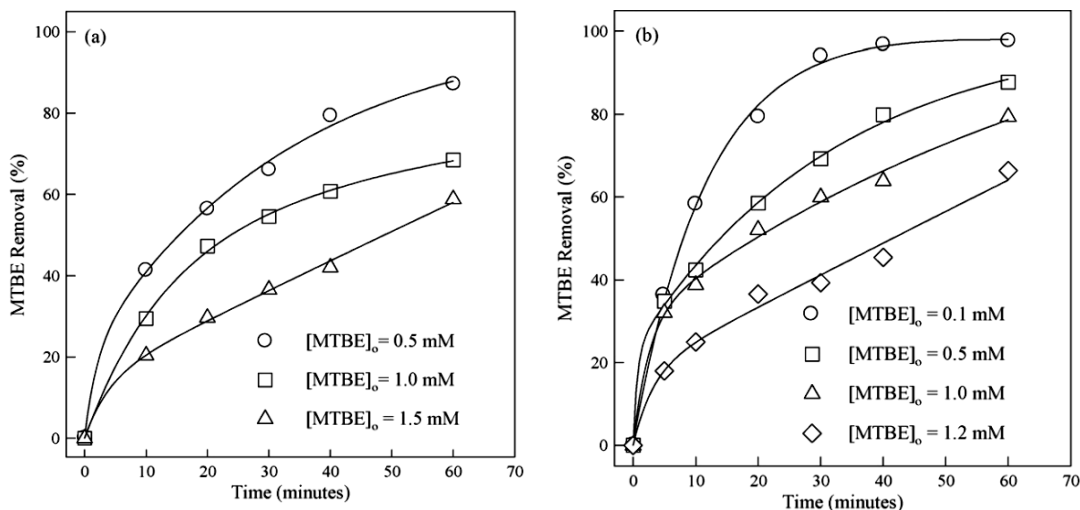
Z obr. 3.16 je patrné, že nejpomaleji se MPG rozkládá ve vodě s nadávkovanou solí NaCl, doba potřebná k úplnému rozložení je cca 18 hodin a dávka ozonu 80,5 g. Nejrychleji dochází k rozkladu při použití vysoké dávky ozonu (cca 5 hodin, dávka ozonu 22 g). Rozdíl mezi rychlostí degradace v destilované vodě a v reálné odpadní vodě je při stejných dávkách ozonu minimální. (Maldonado a kol. 2006)

Methyl terciální butyl-éter (MTBE) je organická průmyslová chemikálie, která se používána jako aditivum do benzínu zvyšující oktanové číslo. Touto látkou jsou znečištěny zejména podzemní vody, ale i vody odpadní. Fotodegradaci této látky v závislosti na různých podmínkách zkoumala studie Hu a kol. (2008). Použité AOPs byly kombinace UV záření a peroxidu vodíku a fotokatalýza na povrchu TiO₂. Studie probíhala v laboratorním měřítku, UV lampa měla výkon 8W. Výsledky studie jsou na obr. 3.17 až obr. 3.21.



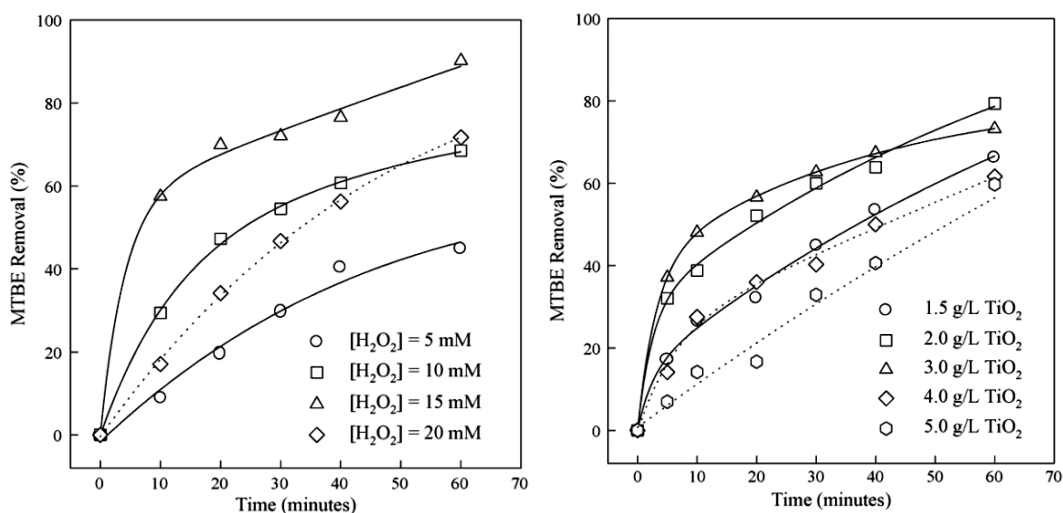
obr. 3.17 Odstranění MTBE v závislosti na čase a použité AOP (Hu a kol. 2008)

Na obr. 3.17 je odstranění MTBE v závislosti na použití samotného UV záření, fotolýzy TiO₂, fotolýzy TiO₂ se stříbrem jako katalyzátorem a při použití dvou předchozích AOP ale bez UV záření (osvětleno slunečním zářením). Počáteční dávka MTBE byla 1 mM, pH = 3, množství TiO₂ = 2 g·l⁻¹, a vlnová délka UV záření 254 nm.



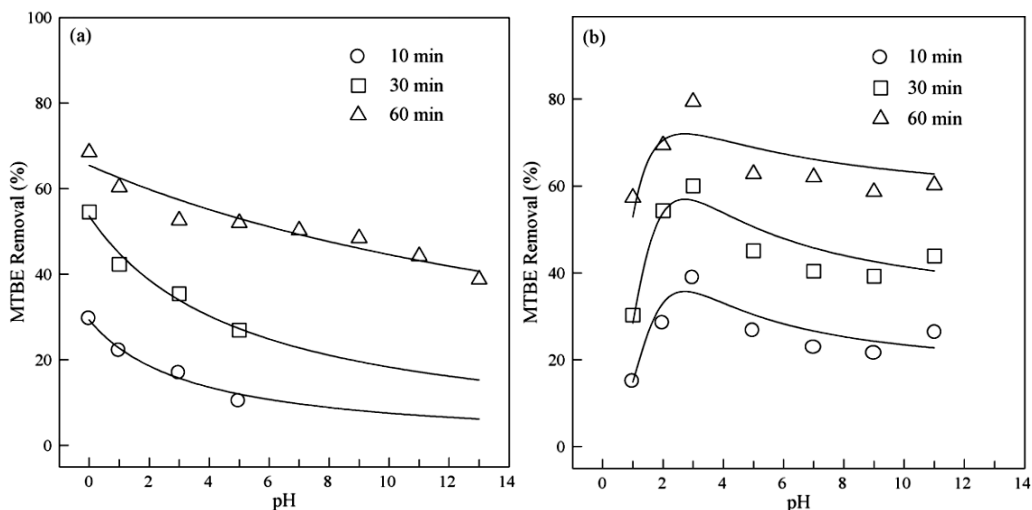
obr. 3.18 Odstraněné MTBE v závislosti na času a počáteční dávce MTBE při použití kombinace UV záření a peroxidu vodíku (vlevo) a při fotokatalýze TiO_2 (vpravo) (Hu a kol. 2008)

Na obr. 3.18 jsou průběhy koncentrací MTBE (molární hmotnost je $88,15 \text{ mg}\cdot\text{mM}^{-1}$). Fotolýza peroxidu vodíku (vlevo) probíhala s UV zářením o vlnové délce 365 nm, pH 3 a dávce peroxidu vodíku 10mM. Fotokatalýza TiO_2 byla provedena za ozařování UV zářením o vlnové délce 254 nm, pH 3 a dávce TiO_2 $2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$. Fotolýza peroxidu vodíku je méně účinná než fotokatalýza TiO_2 , avšak rozdíly jsou při stejných počátečních koncentracích minimální.



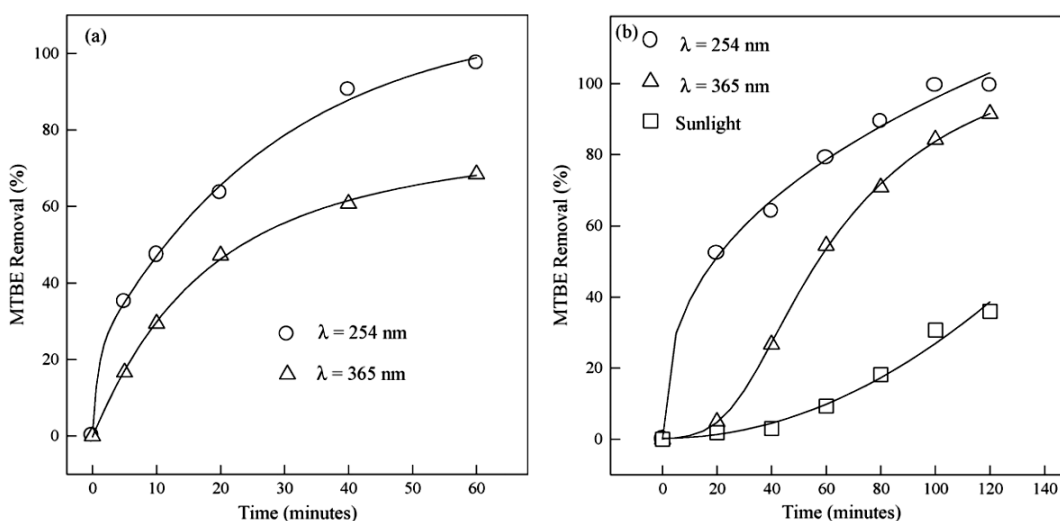
obr. 3.19 Odstraněné MTBE v závislosti na času a dávce peroxidu vodíku (vlevo) a TiO_2 (vpravo) (Hu a kol. 2008)

Vliv dávek peroxidu vodíku a TiO_2 na účinnost degradace je znázorněna na obr. 3.19. Počáteční dávky MTBE jsou 1 mM, pH 3, vlnová délka UV záření 254 nm pro fotokatalýzu TiO_2 a 365 nm pro fotolýzu H_2O_2 . S rostoucí dávkou TiO_2 i H_2O_2 roste rychlost odstraňování MTBE až do určité dávky. Při dávce 20 mM H_2O_2 již dochází k redukci účinnosti. Stejně tak při dávkách 4,0 a 5,0 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ TiO_2 dochází k poklesu účinnosti procesu.



obr. 3.20 Odstraněné MTBE v závislosti na času a pH při použití kombinace UV záření a peroxidu vodíku (vlevo) a při fotokatalýze TiO₂ (vpravo) (Hu a kol. 2008)

Dalším testovaným parametrem bylo pH, viz obr. 3.20. Počáteční dávky MTBE jsou 1 mM, pH 3, vlnová délka UV záření 254 nm pro fotokatalýzu TiO₂ a 365 nm pro fotolýzu H₂O₂, dávka H₂O₂ byla 10 mM a dávka TiO₂ 2,0 g·l⁻¹. U fotokatalýzy TiO₂ je účinnost výrazně negativně ovlivněna hodnotou pH v kyselých roztocích s pH pod 2. Nejvyšší účinnosti je dosaženo při pH kolem 3, s dalším zvyšováním pH se účinnost mírně snižuje. U fotolýzy peroxidu vodíku se účinnost snižuje s rostoucím pH.



obr. 3.21 Odstraněné MTBE v závislosti na času a vlnové délce UV záření při použití kombinace UV záření a peroxidu vodíku (vlevo) a při fotokatalýze TiO₂ (vpravo) (Hu a kol. 2008)

Posledním testovaným parametrem je vlnová délka UV záření, výsledky zobrazuje obr. 3.21. Podmínky testování byly stejné jakou p testování pH, pH bylo ale pevně stanoveno na hodnotě 3. U obou AOP procesů je patrné, že kratší vlnová délka (tzn. záření s větší energií fotonu) má vyšší účinnost. Ozařování TiO₂ slunečním zářením vede na přibližně trojnásobné reakční doby vůči ozařování UV zářením o vlnové délce 365 nm a více než stonásobné reakční doby ve srovnání a fotokatalýzou UV zářením o vlnové délce 254 nm. (Hu a kol. 2008)

4 TESTOVÁNÍ NA OZONU ZALOŽENÝCH AOP NA MUNICIPALNÍCH VODÁCH

Testování odstranitelnosti vybraných xenobiotik probíhalo na odtocích z městské ČOV v Mikulově. Měření probíhalo v květnu 2012 a bylo testováno postupně několik kombinací AOP technologií:

- samotný ozon;
- kombinace ozonu s UV zářením;
- kombinace ozonu s peroxidem vodíku;
- kombinace ozonu s peroxidem vodíku a UV zářením; a
- samotné UV záření.

4.1 POPIS ČOV MIKULOV

Předmětná ČOV se nachází v okrese Břeclav, na katastrálním území Mikulov. Jedná se o klasickou mechanicko-biologickou čistírnu odpadních vod. Návrhové parametry ČOV jsou shrnuty v tab. 4.1 a garantované parametry na odtoku v tab. 4.2:

tab. 4.1 Návrhové parametry ČOV Mikulov (Aqua Procon, 2010)

Parametr	Jednotka	Návrhová hodnota
Počet ekvivalentních obyvatel	EO	24850
Specifická produkce odpadních vod	$l \cdot os^{-1} \cdot d^{-1}$	150
Vody balastní	m^3	559
Průměrný denní průtok	$m^3 \cdot d^{-1}$ $l \cdot s^{-1}$	4268 50
Maximální denní průtok	$m^3 \cdot d^{-1}$ $l \cdot s^{-1}$	5219 60
Maximální hodinový průtok	$m^3 \cdot h^{-1}$ $l \cdot s^{-1}$	373 104
Minimální hodinový průtok	$m^3 \cdot h^{-1}$ $l \cdot s^{-1}$	93 26
Maximální průtok přes biologickou část za deště	$m^3 \cdot h^{-1}$ $l \cdot s^{-1}$	412 114
Specifická produkce BSK ₅	$g \cdot os^{-1} \cdot d^{-1}$	60
BSK ₅ celkem	$kg \cdot d^{-1}$	1491
NL celkem	$kg \cdot d^{-1}$	1367
N _c celkem	$kg \cdot d^{-1}$	272
P _c celkem	$kg \cdot d^{-1}$	62

tab. 4.2 Garantované parametry na odtoku ČOV Mikulov (Aqua Procon, 2010)

	p [mg·l ⁻¹]	m [mg·l ⁻¹]
BSK ₅	15	30
CHSK	80	110
NL	15	30
N _C	15 (průměr)	20
P _C	2 (průměr)	6

4.1.1 Popis technologického zařízení ČOV

Technologické zařízení bylo popsáno na základě provozního řádu pro trvalý provoz ČOV Mikulov, vodohospodářská část, textová část, revize 00 (Aqua Procon, 2010).

4.1.1.1 Odlehčovací komora

Prvním objektem ČOV směrem od přítoku z odvodňovaného území je odlehčovací komora. Odlehčovací komora je umístěna před ČOV a je součástí hlavního kanalizačního řádu a slouží k oddělení vod srážkových od vod splaškových během srážkové události. Odlehčovací komora zamezuje přetěžování biologického stupně a rozděluje nátok následovně: splaškové vody do 114 l·s⁻¹ jsou vedeny na mechanické čištění a dešťové vody průtokem přesahující 114 l·s⁻¹ jsou odvedeny přes lapák šterku do čerpací stanice dešťových vod. Odlehčovací komora je dále vybavena přímým odtokem do recipientu pro případ poruchy, nebo případ, kdy bude průtok vyšší než maximální průtok čerpací stanice dešťových vod.

4.1.1.2 Mechanická část

Odpadní vody jsou z odlehčovací komory vedeny přes vypínací šachtu na kombinovanou jednotku horizontálního lapáku písku a strojních česlí. Separovaný písek prochází pračkou písku a je následně skladován v kontejneru, shrabky ze strojních česlí se skladují v samostatném kontejneru. Vzduch z objektu mechanického čištění, je odsáván na biofiltr z důvodu odstranění zápachu. Pro případ výpadku elektrické energie je před kombinovanou jednotkou mechanického čištění instalováno pneumaticky ovládané šoupě, které se po dosažení havarijní hladiny v kombinované jednotce uzavře. V případě potřeby je možné šoupě uzavřít a mechanické předčištění obtékat do čerpací stanice.

Čerpací stanice je vystrojena čtyřmi ponornými kalovými čerpadly v zapojení 3+1. Čerpadla jsou ovládána v závislosti na poloze hladiny v čerpací jímce. Potrubí obtoku mechanického čištění je do čerpací jímky zaústěno přes česlicový koš.

4.1.1.2.1 Čištění dešťových vod

Dešťové vody průtokem přesahující 114 l·s⁻¹ přepadají přes přelivnou hranu a jsou odvedeny do lapáku šterku, kde dochází k sedimentaci nejhrubšího materiálu. Z lapáku šterku dále odtékají do čerpací stanice dešťových vod. V čerpací stanici jsou umístěna tři šneková čerpadla o celkové kapacitě 1080 l·s⁻¹ a jedno kalové ponorné čerpadlo pro odčerpání zbytkových dešťových vod na biologickou část ČOV. Šneková čerpadla dopravují dešťovou vodu do nátokového žlabu dešťové zdrže.

Dešťové zdrže slouží k akumulaci dešťových vod po dobu 20 minut při maximálním dešťovém průtoku. Zdrže se skládají ze dvou částí, které jsou u dna propojeny ve společnou

čerpací jímku, odkud je následně zadržaná voda čerpána do aktivačních nádrží. Každá sekce dešťové nádrže je vybavena vyplachovací klapkou. Nádrže jsou v horní části vybaveny bezpečnostním přelivem, přes který je dešťová voda odváděna v okamžiku naplnění nádrže. Přepadající dešťová voda je měřena Parshallovým žlabem.

4.1.1.2 Svozové hospodářství

Svozové hospodářství slouží k uskladňování kalů a odpadních vod dovezených z blízkých ČOV bez kalového hospodářství, nebo odpadních vod ze septiků. Svozové hospodářství se skládá z jímky septiků a jímky kalů. Předčištění těchto odpadních vod a kalů je řešeno strojně stíranými česlemi. Tlakové vozy jsou prázdněny přes separátor obsahu tlakových vozů, který zároveň umožňuje jejich čištění. Rozdělení průtoku podle typu svážených vod je zajištěno před automaticky ovládané ventily.

Jímka kalů slouží k uskladnění a provzdušňování dovezených kalů, tyto kaly jsou následně odvodňovány a zahuštěny.

Jímka kalů slouží k uskladnění svážených odpadních vod, je vybavena míchadlem a její obsah je řízeně čerpán do šachty před mechanické čištění.

4.1.1.3 Biologická část

4.1.1.3.1 Selektor

Odpadní vody z mechanické části jsou čerpací stanicí čerpány do čtyřkomorového anoxického selektoru. Homogenizace každé komory selektoru je realizována vertikálními míchadly se suchou instalací pohonu. Z poslední komory selektoru natéká aktivační směs do rozdělovacího objektu, který zajišťuje rovnoměrné rozdělení průtoku na obě linky biologického stupně. Nátok na jednotlivé linky je možné zastavit pomocí ručně ovládaných šoupat.

4.1.1.3.2 Aktivační nádrže

Odpadní vody jsou čištěny v celkem dvou aktivačních nádržích, každá z nich je vybavena dvojicí ponorných vrtulových míchadel zavěšených na obslužné lávce. Aerace odpadní vody je zajištěna jemno-bublinovými deskovými aeračními elementy. Odtok z obou aktivačních nádrží je sveden do společného odtokového kanálu, kterým je aktivační směs přiváděna do dalšího rozdělovacího objektu. V aktivačních nádržích jsou instalovány zařízení k měření koncentrace rozpuštěného kyslíku, teploty, dusičnanů a fosforu. Výstupy těchto zařízení slouží k řízení dodávky vzduchu do aktivačních nádrží a k řízení dávkování množství chemikálie pro srážení fosforu.

4.1.1.3.3 Dosazovací nádrž, ČS vratného kalu a mikrofiltrace

ČOV je vybavena dvojicí kruhových dosazovacích nádrží se sdruženým dvoupodlažním objektem pro čerpání vratného kalu a mikrofiltraci. Dosazovací nádrže tvoří nátokový středový sloup, flokulační válec, pojízdný most se zařízením pro stírání hladiny a s rotačním kartáčem pro čištění odtokového potrubí. Plovoucí nečistoty jsou pomocí ventilátoru směřovány k obvodu dosazovací nádrže a následně shrabovány do plastové jímky.

Odtok vyčištěných vod je realizován pomocí ponořeného potrubí osazeného u vnější hrany nádrže. Regulace výšky hladiny v dosazovací nádrži je realizována pomocí odtokové komory. Každá dosazovací nádrž má kalová čerpadla, z nichž jedno je řízeno frekvenčním

měníčem. Skutečné množství vratného kalu je měřeno indukčním průtokoměrem a tento kal je čerpán do první komory selektoru. Přebytečný kal je odčerpáván vřetenovým čerpadlem přes odbočky z jednotlivých recirkulačních okruhů, sání vřetenového čerpadla je osazeno macerátorem. Plovoucí nečistoty jsou z hladiny dosazovací nádrže stírány do jímky a gravitačně vedeny do akumulární nádrže, ze které jsou následně buď čerpány do první komory selektoru, nebo jsou smíchány s přebytečným kalem a následně odvodněny. Akumulační nádrž plovoucích nečistot má bezpečnostní přepad, který je zaústěn do jímky v podlaze armaturní komory, ve které se nachází přenosné čerpadlo. Výtlak tohoto čerpadla je zaústěn do výtlaku vratného kalu.

Vyčištěná voda z dosazovacích nádrží je sběrným potrubím svedena na bubnový mikrofiltr umístěný v nerezové vaně. Odtok z tohoto filtru je veden přes měrný Parshallův žlab a akumulární jímku ATS do recipientu. Nečistoty zachycené na mikrofiltru jsou automaticky oplachovány a vedeny do jímky plovoucích nečistot.

Za Parshallovým žlabem je umístěna akumulární nádrž vyčištěné odpadní vody, odkud je odebírána voda do automatické tlakové stanice. Voda z automatické tlakové stanice je využívána k oplachu mechanického čištění, výplachu dešťové zdrže a k oplachům v kalovém hospodářství.

4.1.1.3.4 Chemické srážení fosforu

Srážení fosforu je realizováno dvojitou dávkovacími čerpadly se zásobní nádrží srážedla – roztoku síranu železitého. Síran železitý je dávkován do odtokového žlabu mezi aktivačními nádržemi.

4.1.1.3.5 Dmychárna

Dmychadla pro aktivační nádrže jsou umístěna v budově šnekových čerpadel dešťových vod. Celkem jsou instalována tři dmychadla, dvě z nich (každé pro jednu linku) jsou vybavena frekvenčním měničem. Třetí dmychadlo slouží jako rezerva pro případ poruchy. Regulace výkonu dmychadel je realizována přes výstupy z kyslíkových a dusičnanových sond – v každé lince je umístěn pár sond (tzn. jedna sonda kyslíková a jedna dusičnanová).

4.1.1.4 Kalové hospodářství

Přebytečný kal je po zahuštění uskladňován ve dvou válcových nádržích, které slouží jednak k uskladnění zahuštěného kalu a za druhé k vytvoření zásobního objemu pro vyrovnání, nebo vychlazení kalové směsi po hygienizaci kalu. Kalové nádrže mohou být provozovány samostatně bez návaznosti na provozní soubor hygienizace kalu.

První nádrž (vyrovnávací) je vybavena aeračními elementy a odvodňovacím zařízením. Z této nádrže je kal čerpán vřetenovým čerpadlem do nádrže pro hygienizaci kalu.

Druhá nádrž (vychlazovací) slouží k ochlazení hygienizovaného kalu. Není-li hygienizace kalu v provozu, je kal do této nádrže přečerpáván z vyrovnávací nádrže. Nádrž je, stejně jako nádrž vyrovnávací, vybavena aeračními elementy a odvodňovacím zařízením.

Každá z výše jmenovaných nádrží má svoje dmychalo

4.1.1.4.1 Hygienizace kalu – systém OSS

Hygienizaci a stabilizaci kalu řeší autotermní aerobní termofilní systém OSS (oxyterm sludge system). Systém OSS řeší stabilizaci a hygienizaci kalu čistým kyslíkem a to v rámci jedné nádrže. Hygienizovaný kal je následně odvodňován na dekantační odstředivce.

4.1.1.5 Systém měření a řízení

Veškeré potřebné veličiny a údaje pro řízení provozu ČOV jsou automaticky měřeny a přenášeny na dispečink.

Na přítoku odpadních vod je instalována automatická vzorkovací stanice řízená proteklým množstvím vod. Ve vstupní jímce čerpací stanice je instalován ultrazvukový hladinoměr a jako záloha i plovákový spínač. Další plovákové spínače jsou instalovány před česlemi pro hlídání vzduší hladiny na česlích. V lapáku šterku je ultrazvukový hladinoměr řídící chod šnekových čerpadel, v dešťové zdrži je automatika řízení čerpadel a na odtoku vody z přepadu je instalována ultrazvuková sonda s Parshallovým žlabem pro měření přepadajících vod.

V jímce svozu septiků je instalován ultrazvukový hladinoměr a plovák pro ochranu čerpadel, na výtlaku čerpadel je průtokoměr. Jímka pro svoz kalů je vystrojena obdobně jako jímka pro svoz septiků.

V aktivačních nádržích je měřena koncentrace rozpuštěného kyslíku, teplota odpadní vody, množství fosforu a celé spektrum Na^* . Na dosazovacích nádržích je sledována délka cyklu pojezdu mostu (prodloužený cyklus značí prokluz kol). Potrubí za dmychadly aktivace je opatřeno analogovým tlakoměrem a teploměrem. Nádrž na síran železitý je osazena ultrazvukovým hladinoměrem a plovákovým spínačem.

V čerpací stanici plovoucího kalu je měřena hladina ultrazvukovým hladinoměrem, jako záloha je instalován plovákový spínač. V čerpací stanici vratného kalu je indukčními průtokoměry měřen průtok vratného a přebytečného kalu.

Za mikrofiltrem je instalována pH sonda a Parshallův žlab s ultrazvukovým hladinoměrem. Na odtoku je instalována automatická vzorkovací stanice řízená proteklým množstvím vod.

Na přítoku zahušťování kalu je indukční průtokoměr a hladina v jímce zahuštěného kalu je měřena dvěma limitními snímači hladiny. V odvodnění kalu se měří množství flokulantu, množství odvodňovaného kalu a množství provozní vody. V uskladňovacích nádržích kalu jsou měřeny hladiny pomocí ultrazvuku.

U automatické tlakové stanice je měřen tlak v systému a dva limitní tlaky kontaktními tlakoměry. Dále je na příslušných přípojkách měřena spotřeba plynu a elektrické energie a hodinová maxima její spotřeby.

4.2 POPIS POLOPROVOZNÍ JEDNOTKY

V rámci projektu AOP4WATER bylo provedeno testování vybraných AOP technologií na účinnost zlepšení vybraných základních a mikrobiologických parametrů. Dále byla testována účinnost na odstranění vybraných estrogenů.

4.2.1 Materiály a metody

Základními komponenty poloprovozní jednotky (viz obr. 4.3) byly: lahev se stlačeným kyslíkem o objemu cca $12,5 \text{ m}^3$, odstředivé čerpadlo, injektor, statický mísič s možností

připojení dávkovacího čerpadla peroxidu vodíku, průtočná UV lampa, reakční nádoba z nerezové oceli o objemu 600 l, poloprovozní ozonizační jednotka, dávkovací čerpadlo, destruktor ozonu a zásobník s roztokem peroxidu vodíku.



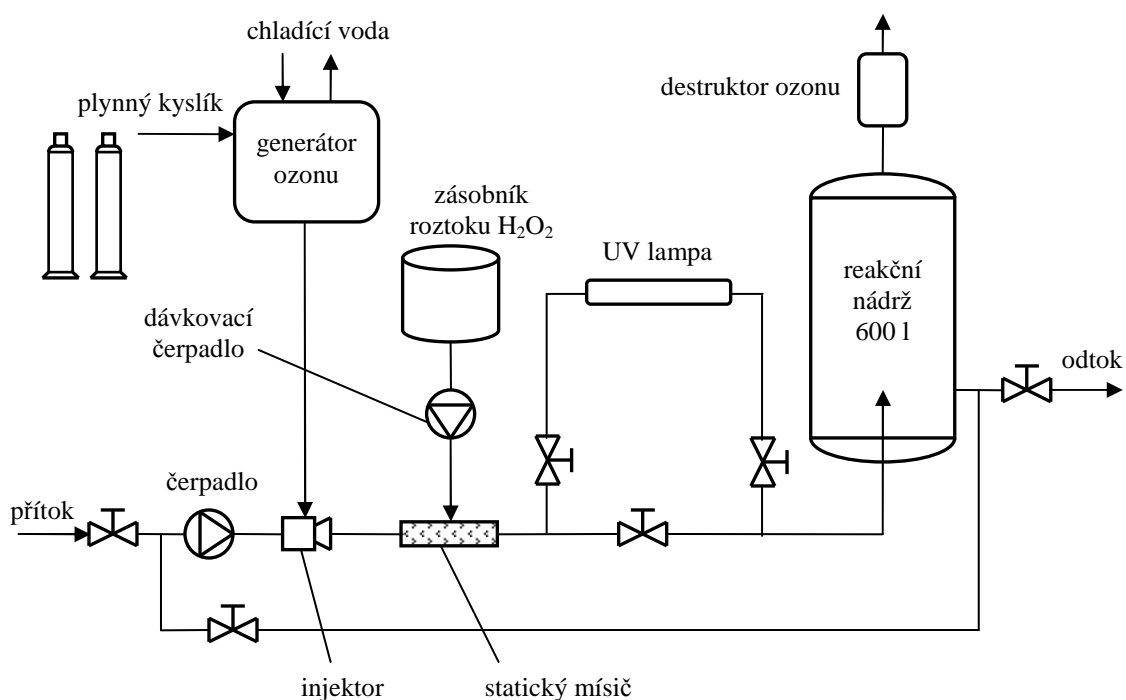
obr. 4.1 Poloprovozní ozonizační jednotka: vlevo reakční nádrž a destruktor ozonu; vpravo ozonizátor, UV lampa, čerpadlo, injektor a dávkovací čerpadlo H_2O_2

K testování byla použita poloprovozní ozonizační jednotka WEDECO GSO 10 (max. $30 \text{ g O}_3 \cdot \text{h}^{-1}$). Jednotka byla nastavena tak, aby umožňovala zapojení do okruhu (schéma viz obr. 4.3). Maximální průtok pracovního plynu generátorem pro GSO 10 je $0,65 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, pro testování byl průtok plynu nastaven na $0,3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Na výstupu ze svazku byl tlak kyslíku redukován na tlak 1,5 baru. Průtok vody systémem byl za daných podmínek $0,83 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$ ($3,0 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). Voda pro testování byla odebírána z odtoku z dosazovacích nádrží a po testování byla vypouštěna před biologickou část ČOV.



obr. 4.2 Poloprovozní ozonizační jednotka: vlevo UV lampa; vpravo dávkovací čerpadlo H_2O_2

Odpadní voda byla čerpána z odtoku z dosazovacích nádrží do reakční nádoby o objemu 600 l. Po načerpání celého objemu byl uzavřen přívodní ventil a byl otevřen ventil okruhu. Během testování byla odpadní voda čerpána přes injektor, kde byl dávkován pracovní plyn (směs ozonu a kyslíku), a statický míšič (s možností připojení dávkovacího čerpadla peroxidu vodíku) do reakční nádoby. Doba čerpání byla dána potřebným množstvím ozonu vneseným do odpadní vody výkonem čerpadla a objemem reakční nádoby.



obr. 4.3 Schéma poloprovozní jednotky

Stanovení parametrů odpadních vod probíhalo v laboratořích společností Vodovody a kanalizace Břeclav, a.s. a VODÁRENSKÁ AKCIOVÁ SPOLEČNOST, a. s. U všech vzorků byly stanoveny základní parametry a byl proveden mikrobiologický rozbor. U vstupního vzorku byly stanoveny i další parametry viz tab. 4.3. Stanovení koncentrací xenobiotik (estrogenů) bylo provedeno v laboratořích Centra pro výzkum toxických látek v prostředí (Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity v Brně).

tab. 4.3 Testované parametry odpadní vody

Základní parametry	Jednotka	Nejistota	Identifikace zkoušky
pH	-	± 1 %	SOP č. 1 A (ČSN ISO 10523)
CHSK dichromanem	mg·l ⁻¹	± 14 %	SOP č. 8 A (ČSN ISO 15 705, návod firmy HACH, MERCK)
BSK5	mg·l ⁻¹		SOP č. 8 B (ČSN EN 1899-1, ČSN EN 1899-2)
Nerozpuštěné látky	mg·l ⁻¹	± 24 %	SOP č. 6 (ČSN EN 872, skleněný filtr Fisher F261)
Rozpuštěné látky sušené (RL 105)	mg·l ⁻¹	± 13 %	SOP č. 5 (ČSN 757376, ČSN 757347, skleněný filtr Fisher F261)
Absorbance (436 nm, 1 cm)			SOP č. 4 (ČSN 75 7360)

Vstupní parametry	Jednotka	Nejistota	Identifikace zkoušky
Železo	mg·l ⁻¹		SOP č. 27 A (ČSN ISO 8288, ČSN ISO 7980, ČSN ISO 9964-1, ČSN EN 1233, ČSN 757 400, ČSN EN ISO 12020)
Mangan	mg·l ⁻¹	± 10 %	SOP č. 27 A (ČSN ISO 8288, ČSN ISO 7980, ČSN ISO 9964-1, ČSN EN 1233, ČSN 757 400, ČSN EN ISO 12020)
Dusičnany	mg·l ⁻¹	± 5 %	SOP č. 14 (ČSN ISO 7890-3)
Dusitany	mg·l ⁻¹	± 7 %	SOP č. 13 (ČSN EN 29777)
Sírany	mg·l ⁻¹	± 9 %	SOP č. 19 (ČSN 757477)
Chloridy	mg·l ⁻¹	± 10 %	SOP č. 18 (ČSN ISO 9297)
Tvrdość vody	mmol·l ⁻¹		SOP č. 27 A (ČSN ISO 8288, ČSN ISO 7980, ČSN ISO 9964-1, ČSN EN 1233, ČSN 757 400, ČSN EN ISO 12020)
Mikrobiální parametry	Jednotka	Nejistota	Identifikace zkoušky
Enterokoky	KTJ·100 ml ⁻¹		SOP č. 45 (ČSN EN ISO 7899-2)
Termotolerantní koliformní bakterie	KTJ·100 ml ⁻¹		SOP č. 42 (ČSN 75 7835)
Escherichia coli	KTJ·100 ml ⁻¹		SOP č. 41 (ČSN 75 7835, ČSN 75 7837)

Jednotlivé vzorky k analýzám základních a mikrobiálních parametrů byly odebírány po dobu testování do plastových lahví o objemu 1 l po 10, 20, 30, 40, 60 a 80 minutách, není-li upřesněno jinak. Vzorky byly analyzovány v laboratoři Vodárenské akciové společnosti, a.s. a v laboratoři Vodovodů a kanalizací Břeclav, a.s. U vstupního vzorku (vzorek 1.0) byly navíc stanoveny vstupní parametry (viz tab. 4.4).

Vzorky k analýzám z testování účinnosti odstranění estrogenů byly odebírány po dobu testování do plastových lahví o objemu 2×2 l po 10, 20, 30 a 50 minutách, není-li upřesněno jinak. Vzorky byly analyzovány metodou LC-MS.

tab. 4.4 Vstupní parametry vzorků odpadních vod

Parametr	Jednotka	Naměřená hodnota
Železo	mg·l ⁻¹	<0,05
Mangan	mg·l ⁻¹	0,05
Dusičnany	mg·l ⁻¹	6,2
Dusitany	mg·l ⁻¹	0,040
Sírany	mg·l ⁻¹	270
Chloridy	mg·l ⁻¹	140
Tvrdość vody	mmol·l ⁻¹	4,2

4.3 VÝSLEDKY TESTOVÁNÍ

4.3.1 Testování základních a mikrobiologických parametrů

Testovanými parametry byly: pH, CHSK-Cr, BSK₅, nerozpuštěné látky, rozpuštěné látky, absorbance na vlnové délce 436 nm, termotolerantní koliformní bakterie, enterokoky a u některých sad vzorků i *Escherichia coli* a zákal.

4.3.1.1 Kvality vody při použití samotné ozonizace (vyšší dávka)

Dávka ozonu v jednom cyklu byla 7,8 g·m⁻³ odpadní vody při kontaktní době jednoho cyklu 12 minut. Celková délka testování byla 80 minut. V tab. 4.5 jsou shrnuty výsledky testování.

tab. 4.5 Dosažená kvalita odpadní vody u vzorků při použití samotné ozonizace (vyšší dávka)

Vzorek	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6
Kontaktní doba [min]	0	10	20	30	40	60	80
Dávka ozonu [g O ₃ ·m ⁻³ OV]	0	6,5	13,0	19,5	26,0	39,0	52,0
pH	7,4	7,3	7,5	-	7,6	7,5	7,5
CHSK-Cr [mg·l ⁻¹]	30	33	30	-	26	30	28
BSK ₅ [mg·l ⁻¹]	<3	7	8	-	7	8	9
Nerozpuštěné látky [mg·l ⁻¹]	10	15	27	-	17	13	11
Rozpuštěné látky [mg·l ⁻¹]	920	840	740	-	760	910	920
Absorbance 436 nm	<0,02	<0,02	<0,02	-	<0,02	<0,02	<0,02
Enterokoky [KTJ·100 ml ⁻¹]	2400	380	10	0	0	0	0
Termotolerantní koliformní bakterie [KTJ·100 ml ⁻¹]	5400	1400	20	0	0	0	0
<i>Escherichia coli</i> [KTJ·100 ml ⁻¹]	4800	1200	17	0	0	0	0

Rozpuštěné látky, nerozpuštěné látky, CHSK-Cr, pH ani absorbance nevykazují z celkového pohledu při použití samotné ozonizace žádný výrazný trend. Naopak v případě mikrobiologických ukazatelů dochází k rychlému odstranění všech testovaných patogenů, veškeré patogeny jsou odstraněny již po 30 minutách (odpovídá dávce 19,5 g O₃·m⁻³ OV). U BSK₅ dochází ihned po zahájení ozonizace k nárůstu bez další změny v čase.

4.3.1.2 Kvality vody při použití samotné ozonizace (nižší dávka)

Cílem testování nižší dávky ozonu (tzn. pomalejšího dávkování) bylo ověření vlivu rychlosti dávkování na výsledné parametry. Dávka ozonu v jednom cyklu byla 4,2 g·m⁻³ odpadní vody při kontaktní době jednoho cyklu 12 minut. Celková délka testování byla 80 minut. V tab. 4.6 jsou shrnuty výsledky testování.

tab. 4.6 Dosažená kvalita odpadní vody u vzorků při použití samotné ozonizace (nižší dávka)

Vzorek	6.0	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6
Kontaktní doba [min]	0	10	20	30	40	60	80
Dávka ozonu [g O ₃ ·m ⁻³ OV]	0	3,5	7,0	10,5	14,0	21,0	28,0
pH	7,4	7,5	7,5	7,5	7,5	7,6	7,6
CHSK-Cr [mg·l ⁻¹]	26	27	27	21	27	20	22
BSK ₅ [mg·l ⁻¹]	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3
Nerozpuštěné látky [mg·l ⁻¹]	13	13	13	11	13	13	13
Rozpuštěné látky [mg·l ⁻¹]	980	1000	1000	1000	990	1000	1000
Absorbance 436 nm	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Zákal [ZFt]	2,3	2,0	1,8	1,3	1,3	1,2	1,3
Enterokoky [KTJ·100 ml ⁻¹]	3200	900	34	3	0	0	0
Termotolerantní koliformní bakterie [KTJ·100 ml ⁻¹]	28000	4500	260	8	2	0	0

V případě nižší dávky ozonu rozpuštěné látky, nerozpuštěné látky, pH ani absorbance opět nevykazují žádný výrazný trend. Mikrobiologické ukazatele mají podobný průběh odstranění jako v případě vyšší dávky, pouze dochází k jejich pomalejšímu úbytku díky menší dávce ozonu. Veškeré patogeny jsou odstraněny po 60 minutách (odpovídá dávce 21,0 g O₃·m⁻³ OV). CHSK-Cr je poměrně stabilní do 40. minuty, po 80-ti minutách je CHSK-Cr redukováno o 15 %. Zákal odpadní vody se od počátku do 30. minuty postupně snižuje a od 30. minuty je stabilní, celková redukce zákalu je 43 %.

V případě menších dávek (pomalejší dávkování) a stejné kontaktní doby dochází zejména k lepšímu odstraňování BSK₅. Míra odstranění mikrobiologického znečištění je při stejných celkových dávkách ozonu srovnatelná.

4.3.1.3 Kvality vody při použití ozonizace v kombinaci s UV zářením

Dávka ozonu v jednom cyklu byla 4,2 g·m⁻³ odpadní vody a dávka UV záření 0,084 kWh·m⁻³ při kontaktní době jednoho cyklu 12 minut. Celková délka testování byla 80 minut. V tab. 4.7 jsou shrnuty výsledky testování.

tab. 4.7 Dosažená kvalita odpadní vody u vzorků při použití ozonizace v kombinaci s UV zářením

Vzorek	2.0	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6
Kontaktní doba [min]	0	10	20	30	40	60	80
Dávka ozonu [g O ₃ ·m ⁻³ OV]	0	3,5	7,0	10,5	14,0	21,0	28,0
UV [kWh·m ⁻³]	0	0,070	0,140	0,210	0,280	0,420	0,560
pH	7,3	7,4	7,4	7,4	7,4	7,4	7,5
CHSK-Cr [mg·l ⁻¹]	33	31	35	36	28	20	20
BSK ₅ [mg·l ⁻¹]	1,20	1,33	1,40	1,29	1,89	1,55	1,36
Nerozpuštěné látky [mg·l ⁻¹]	10	9	11	10	8	3	8
Rozpuštěné látky [mg·l ⁻¹]	993	937	934	983	956	962	951
Absorbance 436 nm	0,016	0,009	0,006	0,004	0,003	0,002	0,002
Enterokoky [KTJ·100 ml ⁻¹]	1600	800	110	35	8	5	2
Termotolerantní koliformní bakterie [KTJ·100 ml ⁻¹]	4600	2500	600	150	12	6	4
Escherichia coli [KTJ·100 ml ⁻¹]	4200	2200	520	130	9	4	3

U kombinace ozonu s UV zářením nedošlo k významné změně obsahu rozpuštěných látek ani BSK₅. Parametr CHSK-Cr zůstal stabilní do 40. minuty a po 60. minutě se ustálil na hodnotě o 39 % nižší než byla počáteční hodnota. Nerozpuštěné látky vykazovaly redukcii pouze ve vzorku odebíraném v 60. minutě. Absorbance byla při této AOP kombinaci redukována poměrně dobře, po 20-ti minutách klesla o 63 % a po 60-ti minutách se ustálila na hodnotě o 88% nižší než u prvního vzorku. V případě mikrobiologických parametrů nedošlo ani u jednoho parametru k úplnému odstranění patogenů.

4.3.1.4 Kvality vody při použití ozonizace v kombinaci s UV zářením a peroxidem vodíku

Dávka ozonu v jednom cyklu byla 4,2 g·m⁻³ odpadní vody, dávka UV záření 0,084 kWh·m⁻³ a dávka peroxidu vodíku 2,88 g·m⁻³ při kontaktní době jednoho cyklu 12 minut. Celková délka testování byla 80 minut. V tab. 4.8 jsou shrnuty výsledky testování.

tab. 4.8 Dosažená kvalita odpadní vody u vzorků při použití ozonizace v kombinaci s UV zářením a peroxidem vodíku

Vzorek	3.0	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6
Kontaktní doba [min]	0	10	20	30	40	60	80
Dávka ozonu [g O ₃ ·m ⁻³ OV]	0	3,5	7,0	10,5	14,0	21,0	28,0
Dávka UV [kWh·m ⁻³ OV]	0	0,070	0,140	0,210	0,280	0,420	0,560
Dávka H ₂ O ₂ [g·m ⁻³ OV]	0	2,4	4,8	7,2	9,6	14,4	19,2
pH	7,2	7,3	7,3	7,3	7,4	7,4	7,4
CHSK-Cr [mg·l ⁻¹]	32	29	26	23	24	22	22
BSK ₅ [mg·l ⁻¹]	1,78	1,90	2,04	1,89	2,04	1,40	1,70
Nerozpuštěné látky [mg·l ⁻¹]	9	10	8	9	10	12	10
Rozpuštěné látky [mg·l ⁻¹]	951	972	961	967	956	962	963
Absorbance 436 nm	0,019	0,012	0,006	0,005	0,004	0,003	0,003
Enterokoky [KTJ·100 ml ⁻¹]	4200	1400	70	24	7	6	4
Termotolerantní koliformní bakterie [KTJ·100 ml ⁻¹]	6200	3600	700	120	50	10	7
Escherichia coli [KTJ·100 ml ⁻¹]	5800	3300	640	110	45	8	5

U kombinace ozonu s UV zářením a peroxidem vodíku je průběh zlepšování parametrů podobný kombinaci ozonu s UV zářením. Výraznějším rozdílem jsou pouze rozpuštěné látky, které v případě kombinace ozonu s UV zářením a peroxidem vodíku zůstávají po celou dobu na přibližně stejné úrovni. Míra odstranění CHSK-Cr je po 80-ti minutách 31 %, snížení absorbance je srovnatelné s předchozí kombinací. Stejně jako u kombinace ozonu s UV zářením nedošlo v tomto případě k úplnému odstranění mikrobiologických patogenů.

4.3.1.5 Kvality vody při použití samotného UV záření

Dávka UV záření v jednom cyklu byla 0,084 kWh·m⁻³ při kontaktní době jednoho cyklu 12 minut. Celková délka testování byla 60 minut. V tab. 4.9 jsou shrnuty výsledky testování.

tab. 4.9 Dosažená kvalita odpadní vody u vzorků při použití samotného UV záření

Vzorek	4.0	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5
Kontaktní doba [min]	0	10	20	30	40	60
Dávka UV [kWh·m ⁻³ OV]	0	0,070	0,140	0,210	0,280	0,420
pH	7,4	7,5	7,5	7,6	7,8	7,9
CHSK-Cr [mg·l ⁻¹]	30	31	26	25	33	33
BSK ₅ [mg·l ⁻¹]	4,4	2,1	2	2,6	1,7	2,14
Nerozpuštěné látky [mg·l ⁻¹]	15	12	12	13	12	13
Rozpuštěné látky [mg·l ⁻¹]	963	993	973	968	980	991
Absorbance 436 nm	0,011	0,016	0,016	0,016	0,017	0,017
Zákal [ZFt]	3,8	3,3	3,6	3,7	3,9	4,1
Enterokoky [KTJ·100 ml ⁻¹]	-	70	24	11	8	0
Termotolerantní koliformní bakterie [KTJ·100 ml ⁻¹]	-	180	120	70	28	9

Při použití samotného UV záření došlo k mírnému nárůstu pH, zákalu (po 60-ti minutách o 8 %) a absorbance (po 60-ti minutách o 55 %). Nerozpuštěné klesly už po 10. minutě o 20 % a dále se jejich množství neměnilo, BSK₅ po 10. minutě kleslo o 52 % a dále oscillovalo kolem této hodnoty. Mikrobiologické patogeny byly odstraněny částečně: enterokoky byly úplně odstraněny až po 60-ti minutách a termotolerantní koliformní bakterie nebyly úplně odstraněny ani po 60-ti minutách.

4.3.1.6 Kvality vody při použití ozonizace v kombinaci s peroxidem vodíku

Dávka ozonu v jednom cyklu byla 4,2 g·m⁻³ odpadní vody a dávka peroxidu vodíku 2,88 g·m⁻³ při kontaktní době jednoho cyklu 12 minut. Celková délka testování byla 80 minut. V tab. 4.10 jsou shrnuty výsledky testování.

tab. 4.10 Dosažená kvalita odpadní vody u vzorků při použití ozonizace v kombinaci s peroxidem vodíku

Vzorek	5.0	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6
Kontaktní doba [min]	0	10	20	30	40	60	80
Dávka ozonu [g O ₃ ·m ⁻³ OV]	0	3,5	7,0	10,5	14,0	21,0	28,0
Dávka H ₂ O ₂ [g·m ⁻³ OV]	0	2,4	4,8	7,2	9,6	14,4	19,2
pH	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,4	7,4
CHSK-Cr [mg·l ⁻¹]	28	28	33	28	23	25	23
BSK ₅ [mg·l ⁻¹]	1,8	2,54	2,16	1,46	2,2	0,72	<0,5
Nerozpuštěné látky [mg·l ⁻¹]	9	12	13	2	11	10	11
Rozpuštěné látky [mg·l ⁻¹]	992	968	989	982	975	972	975
Absorbance 436 nm	0,014	0,007	0,004	0,004	0,003	0,002	0,002
Zákal [ZFt]	3,1	2,4	1,4	1,4	1,4	1,1	1,1
Enterokoky [KTJ·100 ml ⁻¹]	230	120	32	12	6	4	1
Termotolerantní koliformní bakterie [KTJ·100 ml ⁻¹]	600	380	120	30	9	3	0
Escherichia coli [KTJ·100 ml ⁻¹]	570	350	100	26	8	2	0

Kombinace ozonu s peroxidem vodíku vedla k rychlému odstranění absorbance (pokles o 71 % po 20-ti minutách). BSK₅ a CHSK-Cr se zpočátku mírně zvýšily a po 30. minutě došlo k jejich poklesu, po 80-ti minutách byla redukce CHSK-Cr 18 % a BSK₅ více jak 72 %. Mikrobiologické patogeny se postupně snižovaly a po 80-ti minutách byly úplně odstraněny termotolerantní koliformní bakterie a E.coli, množství enterokoků kleslo po této době o 99,6 %.

4.3.1.7 Závěr z testování základních a mikrobiologických parametrů

K redukci CHSK-Cr bylo nejvýhodnější použití kombinace ozonu s UV zářením (po 80-ti minutách redukce o 39 %), dobrých výsledků bylo dosaženo i při kombinaci ozonu s UV zářením a peroxidem vodíku (po 80-ti minutách redukce o 31 %). Z tohoto se dá usuzovat, že UV záření má pozitivní účinek na redukci CHSK. Pouhá ozonizace vedla při stejných dávkách ozonu na snížení pouze 15 %.

Účinnost odstranění mikrobiálních patogenů měla ve všech případech stejný, sestupný trend. Nejúčinnější byla samotná ozonizace, kdy již při dávce 21,0 g·m⁻³ (respektive 19,5 g·m⁻³ v případě ozonizace s rychlejším dávkováním ozonu) došlo k úplnému odstranění sledovaných mikrobiologických ukazatelů (enterokoky, termotolerantní koliformní bakterie a E.coli). Ostatní AOP technologie vedly k méně výrazné redukci patogenů, mnohdy po 80-ti minutách k neúplné redukci. Nejméně účinná technologie byla kombinace ozonu s peroxidem vodíku

Absorbance byla z technických důvodů měřena v dvou laboratořích s různou přesností, takže u samotné ozonizace jsou hodnoty absorbance uvedeny pouze jako <0,02 (tzn. méně

než nejnižší stanovitelná hodnota). U ostatních AOP technologií bylo snížení absorbance srovnatelné, tzn. po 80-ti minutách pokles o cca 85 %.

Redukce BSK₅ byla neúčinnější v případě kombinace ozonu s peroxidem vodíku, kdy došlo k více jak 72 %-ní redukci BSK₅. Ostatní AOP technologie vedly pouze k oscilačním hodnot BSK₅ bez výrazného trendu.

4.3.2 Testování odstranitelnosti vybraných xenobiotik

Pro testování odstranitelnosti xenobiotik byla vybrána následující xenobiotika: estron, 17β-estradiol, estriol a 17α-ethynylestradiol. Před zahájením vlastního testování odstranitelnosti těchto estrogenů bylo provedeno měření koncentrací vybraných xenobiotik v odtoku z ČOV Mikulov, viz tab. 4.11.

tab. 4.11 Koncentrace vybraných xenobiotik na odtoku z ČOV Mikulov

xenobiotikum	koncentrace [ng·l ⁻¹]
Estron	1,02
17β-estradiol	1,22
17α-estradiol	0,53
Estriol	0,50
17α-ethynylestradiol	0,81

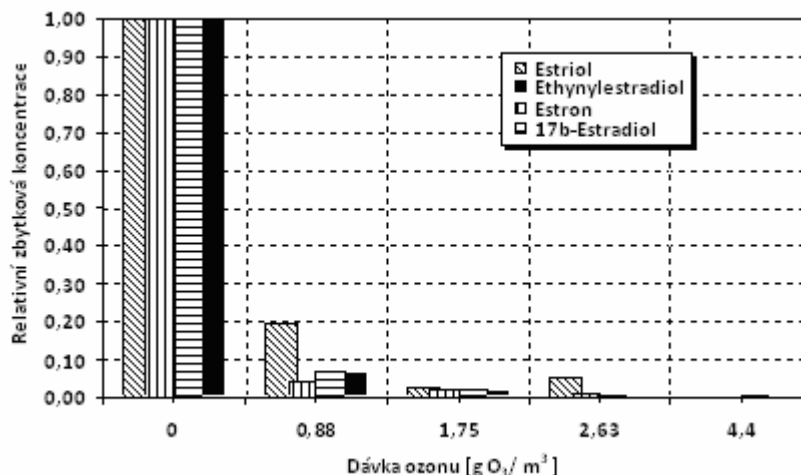
Z výše uvedené tabulky je zřejmé, že koncentrace přirozeně-se vyskytujících estrogenů je malá a již při velmi malé dávce ozonu (příp. UV záření, nebo peroxidu vodíku) by došlo k jejich redukci pod mez stanovitelnosti. Z toho důvodu bylo rozhodnuto, že se do odpadní vody bude dávkovat směs vybraných estrogenů. Roztok všech zmiňovaných estrogenů (estron, 17β-estradiol, estriol a 17α-ethynylestradiol) byl do odpadní vody dodáván před každým testováním samostatně. Umělým nadávkováním estrogenů došlo k omezení možností daných metodou LC-MS a tím ke snadnějšímu a přesnějšímu popisu křivky redukce estrogenů. Počáteční koncentrace jednotlivých estrogenů se pohybovaly v řádu jednotek μg·l⁻¹.

4.3.2.1 Dosažené redukce xenobiotik při použití samotné ozonizace

Rychlost vnosu ozonu do systému byla 0,0875 g O₃·m⁻³·min⁻¹. Doba zdržení v reakční nádrži byla při daných parametrech systému 12 minut. Celková délka testování byla 50 minut. V tab. 4.12 a v obr. 4.4 jsou shrnuty výsledky testování.

tab. 4.12 Dosažené redukce xenobiotik při použití samotné ozonizace

Vzorek	D.1.0	D.1.1	D.1.2	D.1.3	D.1.4
Kontaktní doba [min]	0	10	20	30	50
Dávka ozonu [g O ₃ ·m ⁻³ OV]	0	0,88	1,75	2,63	4,4
Estron [%]	100,0	4,2	2,2	0,9	0,2
17β-estradiol [%]	100,0	6,7	2,1	0,7	0,3
Estriol [%]	100,0	19,7	2,4	5,4	0,1
17α-ethynylestradiol [%]	100,0	6,3	1,6	0,6	0,3



obr. 4.4 Relativní zbytkové koncentrace estrogenů v závislosti na dávce ozonu

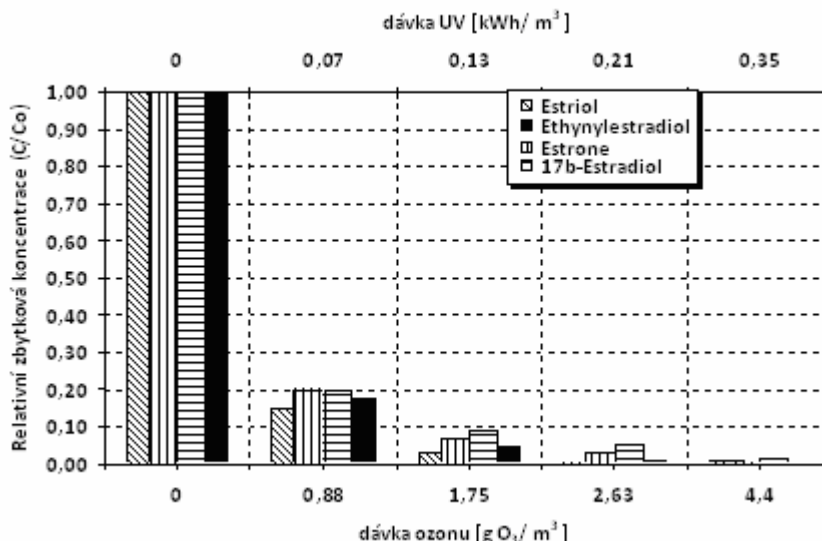
Samotný ozon vykazuje účinné snižování koncentrace všech estrogenů. Již nízké dávky ozonu vedly k výrazné degradaci, nejrychleji reagoval estron, jehož koncentrace se snížila o 95,8 % již při dávce 0,88 g O₃·m⁻³. Estron je přitom standardní biologickou linkou redukován nejméně, je meziproduktem rozkladu estradiolu a v odtocích ČOV bývá jeho koncentrace desetinásobná ve srovnání s estradiolem (D'Ascenzo G. a kol., 2003). Rychlost odbourávání je nejnižší u estriolu, při dávce 0,88 g O₃·m⁻³ je odstraněno pouze 80,3%. Celkové degradace estronu, estradiolu, estriolu a ethynylestradiolu při dávce 4.4 g O₃·m⁻³ byly: 99,8 %, 99,7%, 99,9 % a 99,7 %.

4.3.2.2 Dosažené redukce xenobiotik při použití ozonizace v kombinaci s UV zářením

Rychlost vnosu ozonu do systému byla 0,0875 g O₃·m⁻³·min⁻¹ a dávka UV záření 0,007 kWh·m⁻³·min⁻¹. Doba zdržení v reakční nádrži byla při daných parametrech systému 12 minut. Celková délka testování byla 50 minut. V tab. 4.13 a v obr. 4.5 jsou shrnuty výsledky testování.

tab. 4.13 Dosažené redukce xenobiotik při použití ozonizace v kombinaci s UV zářením

Vzorek	D.4.0	D.4.1	D.4.2	D.4.3	D.4.4
Kontaktní doba [min]	0	10	20	30	50
Dávka ozonu [g O ₃ ·m ⁻³ OV]	0	0,88	1,75	2,63	4,4
Dávka UV [kWh·m ⁻³]	0	0,07	0,014	0,021	0,035
Estron [%]	100,0	20,1	6,6	3,1	0,6
17β-estradiol [%]	100,0	20,2	9,1	5,1	1,8
Estriol [%]	100,0	14,9	3,3	0,6	1,3
17α-ethynylestradiol [%]	100,0	17,5	4,6	1,2	0,4



obr. 4.5 Relativní zbytkové koncentrace estrogenů v závislosti na dávce ozonu a UV záření

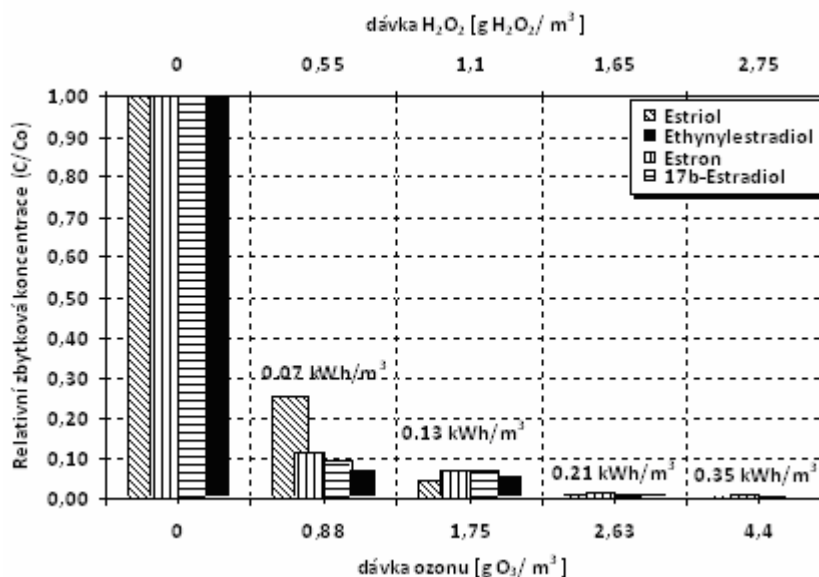
Dávky ozonu zůstaly zachovány při současné aplikaci UV záření. Výsledky neprokázaly akcelerační efekt UV záření na účinnost oxidace, naopak došlo k mírnému poklesu účinnosti při nízkých dávkách ozonu. Zbytkové koncentrace estrogenů při nejnižší dávce byly srovnatelné (14,9 až 20,2 %) a výsledné koncentrace na závěru měření byly srovnatelné s hodnotami při samotné ozonizaci.

4.3.2.3 Dosažené redukce xenobiotik při použití ozonizace v kombinaci s UV zářením a peroxidem vodíku

Rychlost vnosu ozonu do systému byla $0,0875 \text{ g O}_3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$, dávka UV záření $0,007 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ a dávka peroxidu vodíku $0,055 \text{ g H}_2\text{O}_2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$. Doba zdržení v reakční nádrži byla při daných parametrech systému 12 minut. Celková délka testování byla 50 minut. V tab. 4.14 a v obr. 4.6 jsou shrnuty výsledky testování.

tab. 4.14 Dosažené redukce xenobiotik při použití ozonizace v kombinaci s UV zářením a peroxidem vodíku

Vzorek	D.3.0	D.3.1	D.3.2	D.3.3	D.3.4
Kontaktní doba [min]	0	10	20	30	50
Dávka ozonu [g O ₃ ·m ⁻³ OV]	0	0,88	1,75	2,63	4,4
Dávka UV [kWh·m ⁻³]	0	0,07	0,014	0,021	0,035
Dávka peroxidu vodíku [g H ₂ O ₂ ·m ⁻³ OV]	0	0,55	1,1	1,65	2,75
Estron [%]	100,0	11,7	7,4	1,5	0,8
17β-estradiol [%]	100,0	9,7	7,2	1,1	0,5
Estriol [%]	100,0	25,4	4,9	1,0	0,5
17α-ethynylestradiol [%]	100,0	7,5	5,6	1,1	0,2



obr. 4.6 Relativní zbytkové koncentrace estrogenů v závislosti na dávce ozonu, peroxidu vodíku a UV záření

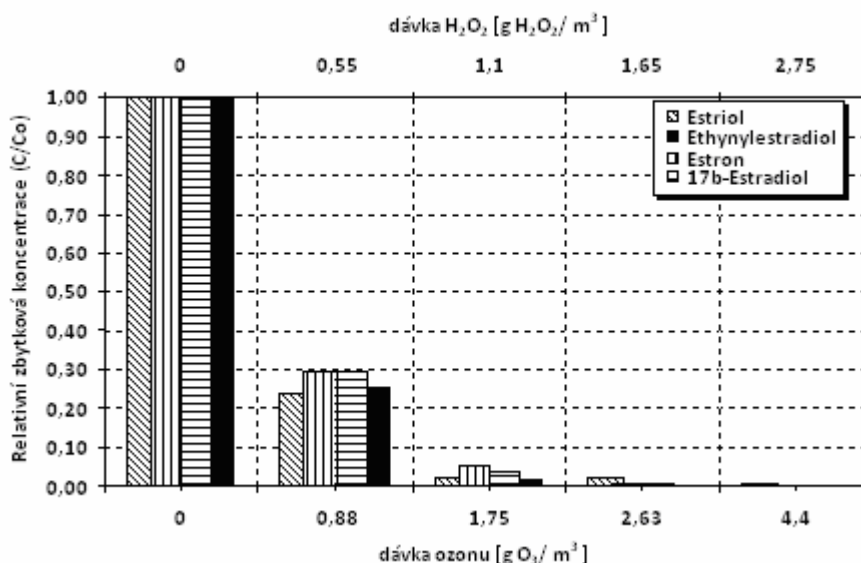
Kombinace ozonu, UV záření a peroxidu vodíku dosahuje, při stejných dávkách ozonu, menšího odstranění všech estrogenů oproti samotnému ozonu. Ve srovnání se všemi ostatními procesy se jedná o druhý nejúčinnější proces pro všechny hormony kromě estroilu. V závěru měření byly výsledné koncentrace srovnatelné s ostatními technologiemi.

4.3.2.4 Dosažené redukce xenobiotik při použití ozonizace v kombinaci s peroxidem vodíku

Rychlost vnosu ozonu do systému byla $0,0875 \text{ g O}_3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ a dávka peroxidu vodíku $0,055 \text{ g H}_2\text{O}_2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$. Doba zdržení v reakční nádrži byla při daných parametrech systému 12 minut. Celková délka testování byla 50 minut. V tab. 4.15 a v obr. 4.7 jsou shrnuty výsledky testování.

tab. 4.15 Dosažené redukce xenobiotik při použití ozonizace s peroxidem vodíku

Vzorek	D.2.0	D.2.1	D.2.2	D.2.3	D.2.4
Kontaktní doba [min]	0	10	20	30	50
Dávka ozonu [g O ₃ ·m ⁻³ OV]	0	0,88	1,75	2,63	4,4
Dávka peroxidu vodíku [g H ₂ O ₂ ·m ⁻³ OV]	0	0,55	1,1	1,65	2,75
Estron [%]	100,0	29,4	5,4	0,9	0,7
17β-estradiol [%]	100,0	29,6	4,0	0,8	0,5
Estriol [%]	100,0	24,2	2,3	2,7	0,9
17α-ethynylestradiol [%]	100,0	25,6	2,0	0,5	0,2

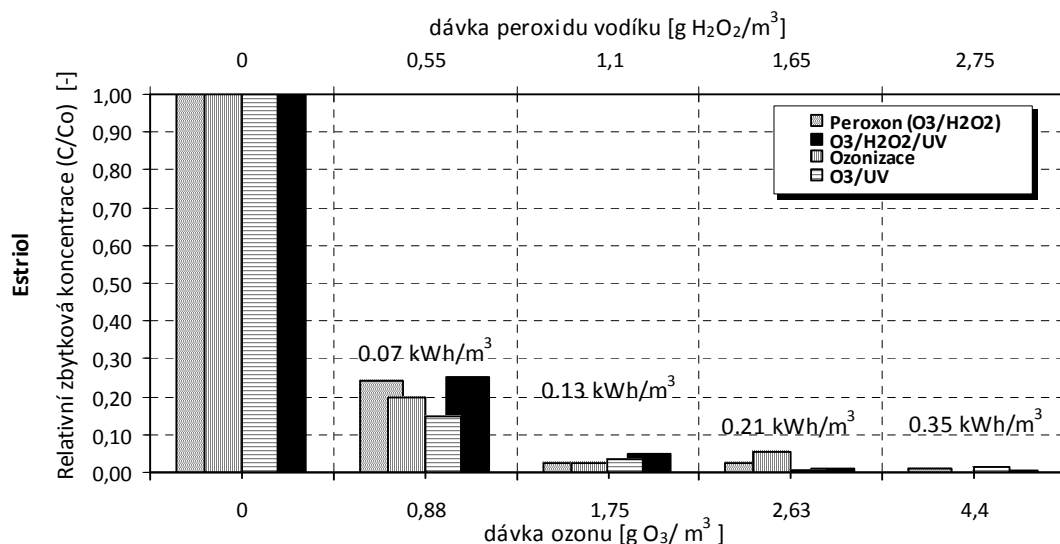


obr. 4.7 Relativní zbytkové koncentrace estrogenů v závislosti na dávkce ozonu a peroxidu vodíku

Kombinace ozonu a peroxidu vodíku dosáhla pro všechny estrogény, s výjimkou estriolu, nejhorších výsledků. Dávky ozonu zůstaly, stejně jako v případě kombinace O₃/UV, zachovány. Množství aplikovaného peroxidu narůstalo společně s celkovou dávkou ozonu. Účinnost degradace při prvním vzorkování se pohybovala od 70,4 % (17β-estradiol) do 75,8 % (estriol). Celková účinnost v závěru měření (celková dávka ozonu 4,4 g O₃·m⁻³ a dávka peroxidu vodíku 2,75 g H₂O₂·m⁻³) opět dosáhla hodnoty 99 %. Stejně jako u jiných kombinací tedy došlo k inhibici degradačního procesu.

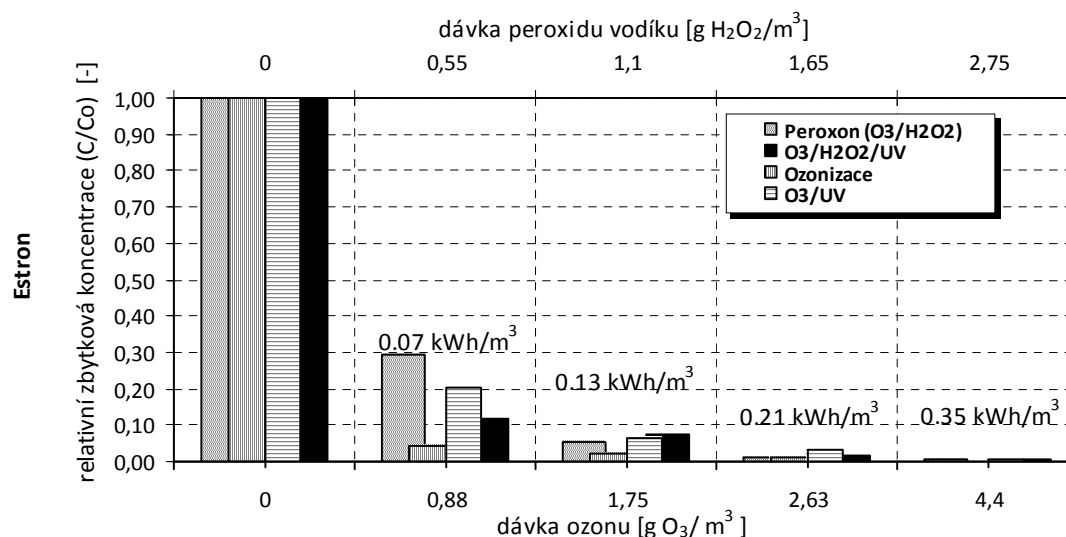
4.3.2.5 Závěr z testování odstranitelnosti xenobiotik

Pro snižování koncentrací estriolu byl při prvním odběru nejúčinnější proces kombinace ozonizace s UV zářením – odstranění bylo 85,1 %-ní (celková dávka ozonu 0,88 g O₃·m⁻³ a dávka UV záření 0,07 kWh·m⁻³). Nejméně účinnými procesy při prvním odběru byla kombinace ozonu s peroxidem vodíku – odstranění 70,4 % a kombinace ozonu s UV zářením a peroxidem vodíku – 74,6 %. Samotnou ozonizací došlo při prvním odběru k odstranění 80,3 % estriolu. Koncentrace estriolu byly u všech procesů v závěru měření podobné: od 98,2 % u kombinace ozonu s UV zářením až po 99,9 % u samotné ozonizace. Na obr. 4.8 je graficky vyjádřeno srovnání jednotlivých technologií při odstraňování estriolu.



obr. 4.8 Srovnání AOP technologií při odstraňování estriolu

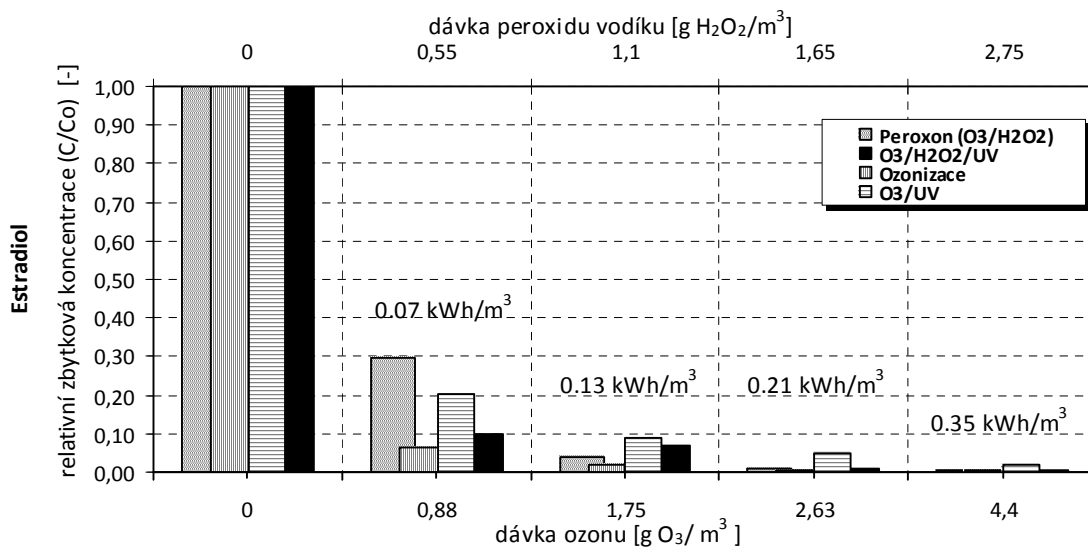
Pro snižování koncentrací estronu byl při prvním odběru nejúčinnější proces samotné ozonizace - odstranění 95,8 % (celková dávka ozonu 0,88 g O₃·m⁻³). Nejméně účinným procesem při prvním odběru byla kombinace ozonu s peroxidem vodíku – odstranění 70,6 %. Kombinací ozonu s UV zářením došlo k 79,9 %-nímu odstranění a kombinací ozonu s peroxidem vodíku a UV zářením k 88,3 %-nímu odstranění estronu. Koncentrace estronu byly u všech procesů v závěru měření podobné: od 99,3 % u kombinace ozonu s peroxidem vodíku a s UV zářením až po 99,8 % u samotné ozonizace. Na obr. 4.9 je graficky vyjádřeno srovnání jednotlivých technologií při odstraňování estriolu.



obr. 4.9 Srovnání AOP technologií při odstraňování estronu

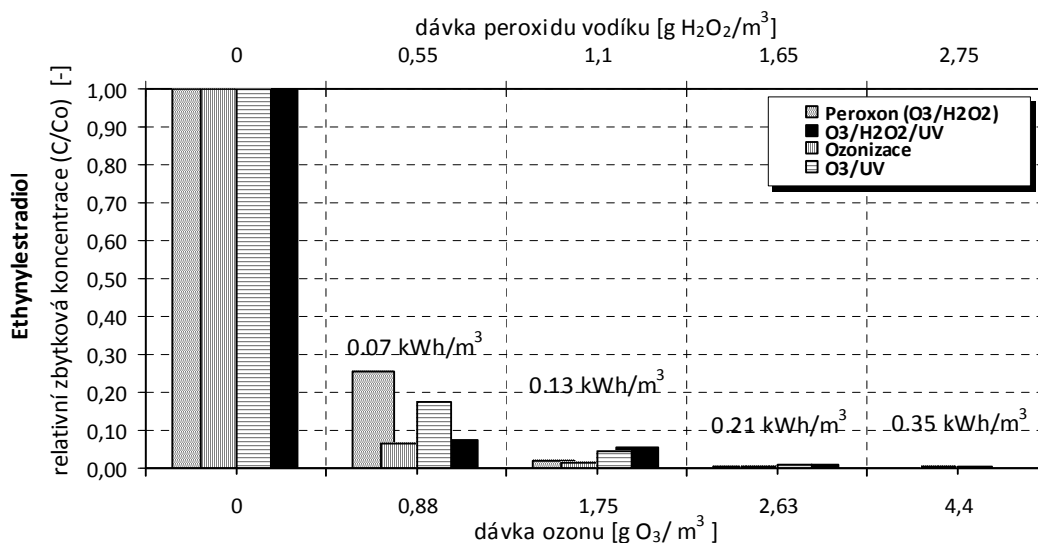
Snížení koncentrace 17β-estradiolu v prvním odběru proběhlo nejúčinněji samotnou ozonizací - odstranění 93,3 % (celková dávka ozonu 0,88 g O₃·m⁻³). Nejméně účinná v prvním odběru byla kombinace ozonu s peroxidem vodíku – odstranění 74,4 %. Kombinací

ozonu s peroxidem vodíku a UV zářením došlo při prvním odběru k 90,3 %-nímu odstranění a kombinací ozonu s UV zářením k 79,8 %-nímu odstranění. Koncentrace 17 β -estradiolu byly na konci měření opět srovnatelné: od 98,2% u kombinace ozonu s UV zářením po 99,7% u samotné ozonizace. Na obr. 4.10 je graficky vyjádřeno srovnání jednotlivých technologií při odstraňování 17 β -estradiolu.



obr. 4.10 Srovnání AOP technologií při odstraňování 17 β -estradiolu

Snížení koncentrace 17 α -ethynylestradiolu v prvním odběru proběhlo nejúčinněji samotnou ozonizací - odstranění 93,7 % (celková dávka ozonu 0,88 g O₃·m⁻³). Nejméně účinná v prvním odběru byla kombinace ozonu s peroxidem vodíku – odstranění 74,4 %. Kombinací ozonu s peroxidem vodíku a UV zářením došlo při prvním odběru k 92,5 %-nímu odstranění a kombinací ozonu s UV zářením k 82,5 %-nímu odstranění. Koncentrace 17 α -ethynylestradiolu byly na konci měření opět srovnatelné: od 99,6 % u kombinace ozonu s UV zářením po 99,8 % u kombinace ozonu s peroxidem vodíku a UV zářením a kombinace ozonu s peroxidem vodíku. Na obr. 4.11 je graficky vyjádřeno srovnání jednotlivých technologií při odstraňování 17 α -ethynylestradiolu.



obr. 4.11 Srovnání AOP technologií při odstraňování 17 α -ethynylestradiolu

Pro tři ze čtyř estrogenů byla neúčinnější samotná ozonizace. Původním předpokladem bylo to, že kombinováním ozonizace s UV zářením nebo peroxidem dojde ke zvýšení účinnosti degradace těchto látek.

Odůvodněním pro nenaplnění tohoto předpokladu je pravděpodobně to, že ozon je dostatečně účinný oxidant pro rozklad zmiňovaných estrogenů. Zároveň je ale ozon dostatečně selektivní, takže oxiduje hormony, kdežto ostatní látky obsažené ve vodě neoxiduje. Při kombinaci ozonu s UV zářením nebo peroxidem vodíku dochází k rozpadu ozonu za vzniku hydroxylových radikálů. Tyto jsou sice silnější oxidanty, avšak jejich vlastností je to, že jsou méně selektivní, tzn. ochotně reagují například s uhličitany a hydrogenuhličitany a jinými látkami obsaženými ve vodě. Tímto dochází k jejich spotřebě na oxidaci jiných látek a tím i ke zpomalení procesu. Pro ověření této hypotézy by bylo nutné provést další testování.

5 NÁVRH TERCIÁRNÍHO STUPNĚ PRO ODSTRANĚNÍ REZIDUÍ LÉČIV

5.1 ROZSAH A ÚČEL TERCIÁRNÍHO STUPNĚ

Navrhovaný terciární stupeň bude sloužit primárně k odstranění estrogenů testovaných v kapitole 4.3.2, tzn. estriolu, estronu, 17 β -estradiolu a 17 α -ethynylestradiolu. Jako vedlejší účinek terciárního stupně s největší pravděpodobností bude i redukce mikrobiologických patogenů.

Pro terciární čištění bude použita technologie samotné ozonizace. Samotná ozonizace není pokrokový oxidační proces v pravém slova smyslu, protože k oxidaci polutantů dochází i oxidací samotným ozonem. Oxidace hydroxylovými radikály je u této technologie méně významná, protože samovolný rozpad ozonu je podpořen pouze hydroxidovými ionty, které se přirozeně vyskytují ve vodě. Důvod zvolení ozonizace před ostatními testovanými AOP technologiemi je dán tím, že ozonizace samotná vykazovala nejvyšší účinnost degradace testovaných estrogenů.

5.1.1 Rozsah terciárního stupně

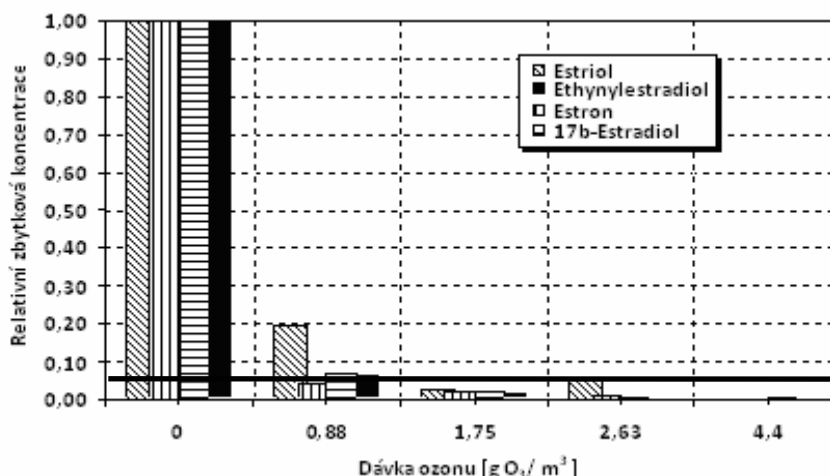
Terciární stupeň je navržen na maximální hodinový průtok biologickou částí a je schopen udržet konstantní dávku ozonu v celém rozsahu průtoků až do maximálního průtoku biologickou částí za deště. Čištění pouhé biologicky čištěné vody je zvoleno jako kompromis mezi maximalizací objemu vyčištěných vod a náklady na jednotku vyčištěné vody.

Průtok biologickou částí za deště je 114 l·s⁻¹, kdežto kapacita šnekových čerpadel v čerpací stanici dešťových vod je 1,08 m³·s⁻¹, takže čištění veškerých vod by vedlo na velmi velké investiční náklady. Maximální průtok terciárním stupněm bude tedy 114 l·s⁻¹.

Dávka ozonu je stanovena na základě předpokladu k odstranění minimálně 95 % jednotlivých estrogenů.

tab. 5.1 Dosažené redukce testovaných hormonů ozonizací

Vzorek	D.1.0	D.1.1	D.1.2	D.1.3	D.1.4
Kontaktní doba [min]	0	10	20	30	50
Dávka ozonu [g O ₃ ·m ⁻³ OV]	0	0,88	1,75	2,63	4,4
	koncentrace [%]				
Estron	100,0	95,8	97,8	99,1	99,8
17 β -estradiol	100,0	93,3	97,9	99,3	99,7
Estriol	100,0	80,3	97,6	94,6	99,9
17 α -ethynylestradiol	100,0	93,7	98,4	99,4	99,7



obr. 5.1 Stanovení dávky ozonu ze závislosti dávky na koncentraci

Z tab. 5.1 a obr. 5.1 vyplývá minimální dávka ozonu $1,75 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$. Pro účely návrhu je zvolena dávka $1,8 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3} \text{ O}_3$. Při této dávce ozonu se dá očekávat přibližně 50 až 60 %-ní redukce mikrobiologických patogenů (viz tab. 4.6 v kapitole 4.3.1.2).

5.2 VLASTNÍ TECHNICKÉ ŘEŠENÍ TERCÍÁRNÍHO STUPNĚ

Vlastní technické řešení je popsáno v následujících několika kapitolách. Součástí návrhu terciárního stupně jsou přílohy:

- příloha A: Technologické schéma linky;
- příloha B: Situace terciárního stupně M 1:200.

5.2.1 Nátok vyčištěné OV, čerpací jímka

Prvním možným místem pro odběr vyčištěné vody je šachta NŠ 3, tato šachta slouží zároveň jako akumulace pro ATS (využití vody jako provozní). Při odběru vody z této šachty je problematické zachování minimálního množství vody nutného pro bezproblémový chod ATS. Z těchto důvodů je zvolen odběr odpadních vod v úseku mezi šachtou NŠ 3 a NŠ 2. Šachta NŠ 2 je spojná šachta, do které je zaústěna stoka „A“ (vedoucí z NŠ 3) a potrubí vedoucí z dešťové vpusti. Stoka „A“ bude v úseku mezi šachtou NŠ 2 a NŠ 3 přerušena a její nový úsek (mezi NŠ 3 a čerpací jímkou ozonizace) bude zaústěn do nově vybudované čerpací jímky.

Čerpací jímka slouží k zajištění potřebné akumulace nutné pro cyklický provoz čerpadel a pro zajištění kontinuálního průtoku. Jímka zároveň slouží k samovolnému obtékání terciárního stupně v případě jeho odstavení: po naplnění jímky nad stanovenou úroveň dochází k přepadu přes přelivnou hranu a odtoku vod do šachty NŠ 1. Přítok do čerpací jímky z NŠ 3 i odtok směrem k šachtě NŠ 1 je řešen gravitačně.

Minimální objem čerpací jímky nutný pro cyklický provoz čerpadel je dán vztahem:

$$V_{\text{čJ, min, 1}} = Q_{\text{č1}} / f_{\text{č}} = 137 / 6 = 22,8 \text{ m}^3 \quad (5.1)$$

- $Q_{\text{č1}}$ je čerpaný průtok jednoho čerpadla: na celkový průtok $114 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$ ($410 \text{ m}^3\cdot\text{hod}^{-1}$) budou celkem navržena tři čerpadla, $Q_{\text{č1}} = 137 \text{ m}^3\cdot\text{hod}^{-1}$;

- f_{ξ} je maximální frekvence spínání čerpadel: $f_{\xi} = 6 \text{ hod}^{-1}$.

Minimální objem nutný pro nepřetržité čerpání je stanoven za předpokladu, že tři čerpadla (z nichž jedno je vybaveno frekvenčním měničem s rozsahem změny otáček 1:3,8) jsou schopna čerpat libovolné množství v rozsahu 36 až 411 $\text{m}^3 \cdot \text{hod}^{-1}$. Veškeré průtoky menší než 36 $\text{m}^3 \cdot \text{hod}^{-1}$ musí být do tohoto množství doplněny z akumulace. Stanovení objemu čerpací jímky je provedeno v tab. 5.2, objem akumulací jímky $V_{\text{ČJ,min,2}}$ je nejvyšší součet sloupců Δ .

tab. 5.2 Stanovení objemu čerpací jímky (Dubina, 2012)

hod	St		Čt		Pá		So		Ne		Po		Út	
	31.10.2012		1.11.2012		2.11.2012		3.11.2012		4.11.2012		5.11.2012		6.11.2012	
	[$\text{m}^3 \cdot \text{hod}^{-1}$]													
	Q	Δ	Q	Δ	Q	Δ	Q	Δ	Q	Δ	Q	Δ	Q	Δ
1	95	0	86	0	100	0	80	0	119	0	94	0	111	0
2	24	12	109	0	63	0	27	9	105	0	93	0	115	0
3	23	13	63	0	89	0	47	0	110	0	76	0	94	0
4	22	14	30	6	63	0	83	0	102	0	57	0	84	0
5	87	0	114	0	108	0	68	0	86	0	219	0	124	0
6	81	0	27	9	80	0	62	0	96	0	239	0	104	0
7	94	0	80	0	113	0	92	0	48	0	349	0	47	0
8	114	0	159	0	114	0	125	0	48	0	350	0	110	0
9	220	0	175	0	126	0	94	0	87	0	349	0	98	0
10	192	0	147	0	92	0	148	0	109	0	350	0	101	0
11	141	0	349	0	171	0	198	0	45	0	348	0	152	0
12	184	0	161	0	167	0	125	0	113	0	344	0	205	0
13	144	0	51	0	266	0	161	0	104	0	327	0	143	0
14	153	0	145	0	179	0	117	0	109	0	318	0	47	0
15	53	0	350	0	160	0	141	0	119	0	335	0	104	0
16	119	0	318	0	177	0	175	0	53	0	242	0	153	0
17	127	0	171	0	144	0	137	0	120	0	231	0	106	0
18	137	0	133	0	165	0	111	0	110	0	96	0	114	0
19	127	0	153	0	18	18	123	0	84	0	162	0	138	0
20	48	0	147	0	91	0	122	0	132	0	155	0	109	0
21	65	0	103	0	187	0	165	0	187	0	149	0	133	0
22	109	0	206	0	51	0	129	0	140	0	232	0	192	0
23	160	0	133	0	17	19	147	0	99	0	101	0	127	0
24	143	0	78	0	67	0	140	0	100	0	39	0	87	0
Σ		39		15		37		9		0		0		0

Výsledný minimální objem čerpací jímky je pak roven většímu z $V_{\text{ČJ,min,i}}$, tedy 39 m^3 .

Navržené užitečné rozměry čerpací jímky jsou následující:

- hloubka $H = 3,0 \text{ m}$;
- šířka $B = 3,5 \text{ m}$;
- délka $L = 4,0 \text{ m}$;

- skutečný objem čerpací jímky 42,0 m³.

Délka přelivné hrany bezpečnostního přelivu bude 3,0 m. Výška přepadového paprsku se stanoví následovně:

$$h = \left(\frac{Q}{\sigma \cdot m \cdot b \sqrt{2g}} \right)^{2/3} = \left(\frac{0,114}{0,69 \cdot 0,42 \cdot 3 \sqrt{2 \cdot 9,81}} \right)^{2/3} = 0,10 \text{ m} \quad (5.2)$$

- Q je přepadové množství: 0,114 m³·s⁻¹;
- m je přepadový součinitel: m = 0,42;
- b je šířka přepadové hrany: b = 3 m;
- g je gravitační zrychlení: g = 9,81 m·s⁻².

Kóta přelivné hrany bude 200,69 m n.m., kóta hladiny v čerpací jínce při maximálním průtoku bude 200,79 m n.m.

Kóta nivelety potrubí na odtoku z NŠ 3 je 200,82 m n.m., délka potrubí mezi NŠ 3 a čerpací jímkou je 26,4 m. Při zvoleném sklonu stoky 0,0048 (kapacita potrubí 134 l·s⁻¹, výpočet viz níže) bude kóta nivelety potrubí na vtoku do čerpací jímky rovna:

$$200,82 - 0,0048 \cdot 26,4 = 200,69 \text{ m n.m.} \quad (5.3)$$

Kapacita profilu DN400 při sklonu 0,005 je:

$$Q = S \cdot C \sqrt{R \cdot I} = \frac{0,4^2 \cdot \pi}{4} \cdot \frac{1}{0,014} \cdot \sqrt{\frac{0,4}{4}} \cdot \sqrt{\frac{0,4}{4} \cdot 0,005} = 0,134 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad (5.4)$$

- S je plocha průřezu potrubí;
- R je hydraulický poloměr: R = 0,25·D
- C je rychlostní součinitel: C = $\frac{1}{n} R^{\frac{1}{6}}$; n je součinitel drsnosti: n = 0,014.

Potrubí bezpečnostního přelivu bude společně s potrubím odtoku z kontaktní nádrže a bude zaústěno do šachty NŠ 1. Před zaústěním potrubí do NŠ 1 bude v další spojné šachtě připojeno stávající potrubí DN300 vedoucí od dešťové vpusti. Niveleta odtokového potrubí bude ve výšce 200,56 m n.m. Potrubí bezpečnostního přelivu bude profilu DN500, kapacita profilu při sklonu 0,005 je:

$$Q = S \cdot C \sqrt{R \cdot I} = \frac{0,5^2 \cdot \pi}{4} \cdot \frac{1}{0,014} \cdot \sqrt{\frac{0,5}{4}} \cdot \sqrt{\frac{0,5}{4} \cdot 0,005} = 0,248 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad (5.5)$$

V jínce bude nainstalován ultrazvukový hladinoměr DINEL ULM-70-6 s rozsahem 0,25 až 6 m, který bude prostřednictvím výstupu 4 - 20 mA a řídicí jednotky ovládat chod čerpadel. Dále bude v jínce osazen plovákový spínač chránící čerpadla před během nasucho.

V tab. 5.3 je shrnutí navržených parametrů.

tab. 5.3 Nátok vyčištěné OV, čerpací jímka – shrnutí

Parametr	Hodnota	Poznámka
Objem čerpací jímky	42,0 m ³	hloubka 3,0 m šířka 3,5 m délka 4,0 m

Délka přelivné hrany	3,0 m	
Kóta přelivné hrany	200,69 m n.m.	
Kóta hladiny při max. průtoku	200,79 m n.m.	$Q_{\max} = 114 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1} (410 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1})$
Kóta nivelety potrubí na přítoku do jímky	200,69 m n.m.	DN400
Kapacita přítokového potrubí	$134 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1} (482 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1})$	$I = 0,0048; \text{DN}400$
Kóta nivelety potrubí bezpečnostního přelivu	200,56 m n.m.	DN500
Kapacita potrubí bezpečnostního přelivu	$248 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1} (893 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1})$	$I = 0,005; \text{DN}500$
Jímka osazena hladinoměrem DINEL ULM-70-6 a plovákovým spínačem		

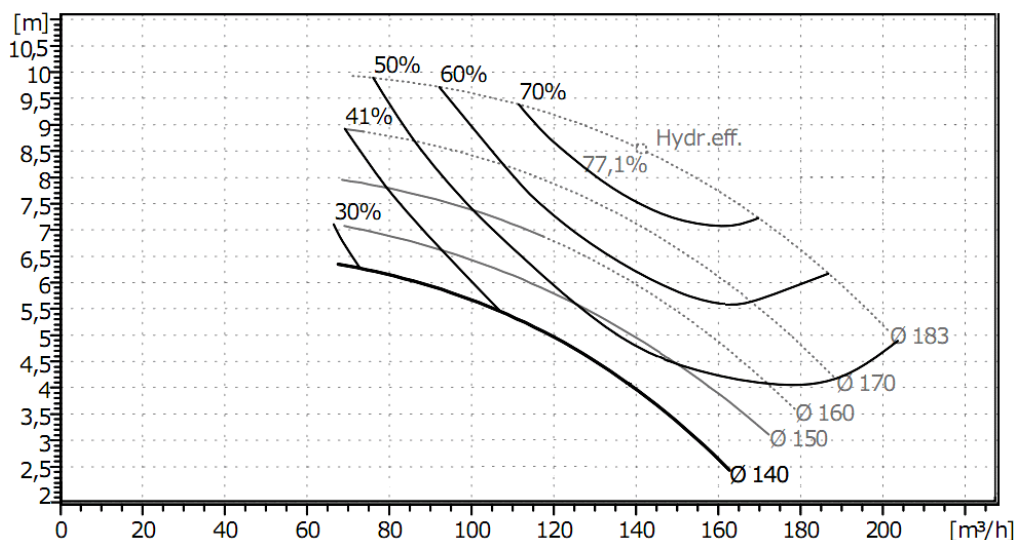
5.2.2 Čerpací stanice

Čerpací stanice se sestává ze tří paralelních čerpadel, jedno je vybaveno frekvenčním měničem. Čerpadla jsou umístěna v podzemní části objektu. Z důvodu možného hromadění ozonu v případě jeho úniku (ozon je těžší než vzduch) bude v podzemní části umístěna jedna sonda analyzátoru ozonu ve vzduchu EXTOK ET-4D2.

Minimální kóta hladiny v čerpací jímce bude rovna 198,19 m n.m, maximální kóta hladiny v kontaktní nádrži 201,55 m n.m. Tlaková ztráta na misiči STATIFLO GDS je 0,5 m, ztráty na výtlačném a sacím potrubí jsou odhadovány na 0,2 m. Celková maximální výtlačná výška čerpadel je:

$$201,55 - 198,19 + 0,5 + 0,2 = 4,06 \text{ m} \quad (5.6)$$

Maximální průtok čerpadly je $3 \times 137 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$. Na tyto parametry jsou navržena tři čerpadla WILO NL100/160-3-4-12-50Hz (průměr oběžného kola 140 mm), charakteristika čerpadla viz obr. 5.2.



obr. 5.2 Charakteristika čerpadla WILO NL100/160-3-4-12-50Hz

Čerpadla budou ovládána pomocí řídicí jednotky na základě polohy hladiny v akumulární jímce. Příkon jednoho čerpadla a příkon motoru čerpadla je následující:

$$P_{\xi} = \frac{Q \cdot h \cdot g \cdot \rho}{\eta_{\xi}} = \frac{0,038 \cdot 4,1 \cdot 9,81 \cdot 1000}{0,61} = 2,5 \text{ kW} \quad (5.7)$$

$$P = \frac{P_{\xi}}{\eta_m} = \frac{2,5}{0,8} = 3,1 \text{ kW} \quad (5.8)$$

- Q je čerpané množství: $Q = 0,038 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$;
- h je dopravní výška: $h = 4,1 \text{ m}$;
- g je gravitační zrychlení: $g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$;
- ρ je hustota vody: $\rho = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$;
- η_{ξ} je účinnost čerpadla: $\eta_{\xi} = 0,61$;
- η_m je účinnost motoru: $\eta_m = 0,8$.

Dále je navrženo malé přenosné ponorné čerpadlo WILO TM 32/8, které slouží k odčerpávání úkapů a v případě potřeby i k vyčerpání kontaktní nádrže nebo čerpací jímky.

Na společném výtlaku čerpadel je umístěn indukční průtokoměr SIEMENS MAG 5100W DN200 s maximálním průtokem $499 \text{ m}^3 \cdot \text{hod}^{-1}$ a měřícím rozsahem 1:25. Proudový výstup průtokoměru 4 – 25 mA je připojen na generátor ozonu za účelem řízení dávky ozonu.

Veškeré potrubí v budově terciárního stupně (na schématu je to mezi čerpací jímkou a kontaktní nádrží) je z nerez oceli, profilu DN300 (maximální průtočná rychlost je $1,61 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$).

tab. 5.4 Čerpací stanice – shrnutí

Parametr	Hodnota	Poznámka
Počet čerpadel	3+1	3 provozní, 1 rezervní
Typ čerpadla	WILO NL100/160-3-4-12-50Hz	1 čerpadlo s frekvenčním měničem
Příkon čerpadel	3×2,5 kW	
Příkon motorů	3×2,1 kW	
Typ průtokoměru	SEIMENS MAG 5100W	DN200
Čerpadlo úkapů: WILO TM 32/8		

5.2.3 Výroba a směšování ozonu

Veškeré strojní zařízení týkající se ozonizace, vnosu ozonu do odpadní vody, destrukce ozonu, měření koncentrací a řízení výkonu ozonizátoru bylo navrženo společností DISA, v.o.s (Ing. Mgr. Jíří Beneš). Navrženými zařízeními jsou:

- generátor ozonu WEDECO SMO 200 S s příslušenstvím a modulem řízení dávky;
- systém STATIFLO GDS pro směšování ozonu s vodou;
- destruktor ozonu WEDECO CODw-10;
- analyzátor ozonu pro vysoké koncentrace BMT 964;
- analyzátor úniku ozonu GFG EC28;
- analyzátor úniku ozonu EXTUX ET-4D2 se 2 snímači;
- analyzátor koncentrace zbytkového ozonu ve vodě Alldos Conex Multi 350.

Požadavky stanovené na ozonizaci jsou následující:

- průtočné množství maximálně $114 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$;
- dávka ozonu $1,8 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$. (Beneš, 2012)

5.2.3.1 Generátor ozonu

Potřebný hmotnostní výkon generátoru ozonu je:

$$C = Q \cdot d = 410 \cdot 1,8 = 738 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} \quad (5.9)$$

- C je výkon generátoru;
- Q je maximální průtok vody: $410 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$;
- d je dávka ozonu: $1,8 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Parametry navrženého generátoru WEDECO SMO 200 S jsou shrnuty v tab. 5.5.

tab. 5.5 Parametry generátoru ozonu WEDECO SMO 200S (Beneš, 2012)

Parametr	Hodnota	Poznámka
Nominální kapacita výroby ozonu	$749 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$	při koncentraci $148 \text{ g O}_3\cdot\text{Nm}^{-3}$
Nominální průtok plynu	$5,2 \text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$	při koncentraci $148 \text{ g O}_3\cdot\text{Nm}^{-3}$
Teplota chladicí vody	max. 15°C	na vstupu do generátoru
Průtok chladicí vody	$1,2 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$	
Tlak chladicí vody	$1,5 - 3,5 \text{ bar}$	
Napájení	400 V, 50 Hz, 3 fáze 17,4 kVA	spotřeba 8,4 kW
Rozměry d × š × v	1800 x 900 x 2210 mm	hmotnost 900 kg

Generátor ozonu je automaticky řízeny pomocí PLC na bázi Siemens S7-300, který řídí jak vlastní proces generování ozonu, tak i související činnosti. Vnitřní řídicí systém kontroluje následující funkce :

- funkci vlastního generátoru ozonu;
- průtok chladicí vody;
- teplotu chladicí vody;
- činnost destruktora ozonu, pokud je tento napájen a ovládán z rozvaděče;
- činnost analyzátoru koncentrace ozonu v plynu;
- řízení výrobní kapacity generátoru na základě nastavené dávky a signálu o průtoku vody. (Beneš, 2012)

Generátor ozonu bude vyrábět ozon z čistého kyslíku. Jako zdroj kyslíku bude využit stávající plynojem s odpařovací stanicí, které jsou využívány ke stabilizaci a hygienizaci kalu (systém OSS). Na výstupu z odpařovací stanice bude osazen redukční ventil regulující tlak plynného kyslíku na 1,5 bar.

Objem stávajícího plynojemu je 10 m^3 ($11,4 \text{ t O}_2$), průměrná denní spotřeba kyslíku systémem OSS je $0,5 \text{ m}^3$ ($0,6 \text{ t O}_2$). (Dubina, 2012) Průměrná denní spotřeba kyslíku na ozonizaci bude $7,8 \text{ kg O}_2$, tj. 1,4 % spotřeby systému OSS. Odběr kyslíku pro ozonizaci tudíž nebude mít vliv na provoz systému OSS.

5.2.3.1.1 Bezpečnost provozu

Součástí generátoru ozonu je snímač úniku ozonu do okolního vzduchu (GFG EC 28) napojený na PLC generátoru. Při dosažení koncentrace ozonu ve vzduchu 0,1 ppm eventuelně 0,2 ppm jsou automaticky prováděny zvolené regulační a nouzové úkony (vydání varovného signálu, eventuelně odstavení generátoru). (Beneš, 2012)

5.2.3.1.2 Řízení dávky

Jedná se soubor hardwarového a softwarového vybavení umožňující plně automatické nastavení výrobní kapacity generátoru na základě zadané požadované dávky ozonu a externího řídicího signálu. Řídicím signálem bude analogový signál 4-20 mA (od průtokoměru) a předem zadaná dávka ozonu. Na základě těchto dvou hodnot systém provede výpočet požadovaného množství ozonu, které musí být vyrobeno. Vzhledem k tomu, že PLC je vybaven datovou linkou, je možno výše uvedená nastavení provádět z nadřazeného řídicího systému.

Existují dva způsoby, jak dosáhnout tohoto požadovaného množství ozonu:

- řízením koncentrace ozonu ve vyráběném plynu při konstantním průtoku plynu;
- řízením průtoku plynu při konstantní koncentraci ozonu ve vyráběném plynu.

Standardní modul řízení dávky umožňuje oba dva způsoby regulace, z ekonomických důvodů bude řízení prováděno změnou průtoku plynu při konstantní koncentraci ozonu. (Beneš, 2012)

5.2.3.1.3 Analyzátor koncentrace vyráběného plynu

Toto zařízení je součástí generátoru ozonu a měří koncentraci ozonu ve vyráběném plynu. Analyzátozem bude ultrafialový absorpční fotometr BMT 964 C pro měření vysokých koncentrací s kompenzací tlaku a teploty.

Analyzátor dokáže změřit koncentraci ozonu v kyslíku v rozsahu od 0 do 15 % hmotnostních. Koncentrace ozonu je jednak zobrazována přímo na displeji analyzátoru a současně je ve formě analogového výstupu zasílána i do řídicího PLC generátoru. Součástí tohoto analyzátoru je destruktor pro likvidaci ozonu ve vzorku plynu po jeho průchodu měřicí celou. Průtok měřeného plynu je do $1 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$. Zařízení je součástí generátoru ozonu a je s ním kompletně elektricky a plynově propojeno. (Beneš, 2012)

5.2.3.1.4 Analyzátor koncentrace ozonu ve vzduchu

Jedná se o analyzátor koncentrace ozonu v okolním vzduchu nainstalovaný přímo na rámu generátoru, který monitoruje případný únik ozonu v bezprostřední blízkosti generátoru. V případě výskytu ozonu se přes vyhodnocovací jednotku a PLC generátoru ozonu aktivuje buďto varování (0,1 ppm) nebo odstavuje generátor ozonu (0,2 ppm). Zařízení je doplněno displejem zobrazujícím aktuální hodnotu koncentrace ozonu ve vzduchu a sestavou akustického a světelného alarmu umístěnou v bezprostřední blízkosti generátoru ozonu. (Beneš, 2012)

5.2.3.2 Systém STATIFLO GDS

Jedná se o systém firmy STATIFLO sestávající ze dvou různých mísičů vzájemně propojených do jednoho celku.

Před-disperzní mísič má vestavěné odstředivé čerpadlo, injektor a uzavírací armatury. Dílčí proud vody definovaného průtoku je odebírán z hlavního mísiče do systému před-disperzní nadstavby. V tomto systému je udržován konstantní tlak a průtok vody pomocí odstředivého čerpadla. To má za následek, že prvotní vnos plynu do vody probíhá za konstantních podmínek a není ovlivňován kolísáním tlaku a průtoku v hlavním proudu vody. Směs plynu a vody je poté zavedena do hlavního mísiče. Na sání injektoru bude osazen uzávěr a zpětná klapka. (Beneš, 2012)

5.2.3.3 Destruktor ozonu

Z bezpečnostních důvodů bude technologie ozonizace doplněna destruktorem zbytkového ozonu. Navrženým destruktorem je WEDECO CODw-10. Destruktor je katalytického typu s elektrickým předehřevem. Nerozpuštěná směs plynu bude odváděna z prostoru nad hladinou kontaktní nádrže a bude destruována na plyn s obsahem zbytkového ozonu do 0,1 ppm. Plyn zbavený zbytkového ozonu je odváděn z výstupu destrukturu potrubím mimo budovu úpravný. Destruktor není vybaven ventilátorem pro nucené odsávání reakční nádrže, předpokládá se mírný přetlak v reakční nádrži nutný pro překonání tlakové ztráty destrukturu. Součástí destrukturu je zachycovač kapek, který bude nainstalován do potrubí před destruktorem tak, aby zachycený kondenzát mohl gravitačně odtékat zpět do nádrže. (Beneš, 2012)

5.2.3.4 Analyzátor koncentrace ozonu ve vzduchu

Navržený analyzátor Alldos Conex Multi 350, je vybaven dvěma snímači, které budou umístěny prostorách s možným výskytem úniku ozonu. Zařízení slouží ke sledování koncentrace ozonu v okolním vzduchu v místnostech a uzavřených prostorách. Zařízení vydává poplachový signál v případě úniku plynného ozonu s následným výstupem do řídicího systému generátoru ozonu. Rozsah měření je 0 až 1 ppm. (Beneš, 2012)

Jeden snímač bude umístěn v podzemní části objektu, druhý bude umístěn v nadzemní části v prostoru kontaktní nádrže a čerpací jímky.

5.2.4 Kontaktní nádrž, odtoková část

Kontaktní nádrž je vzduchotěsná monolitická nádrž sloužící k vytvoření potřebné doby zdržení k doběhnutí reakcí ozonu s polutanty obsaženými ve vodě a tím i k zajištění co nejmenší koncentrace ozonu ve vodě na odtoku. Minimální objem nádrže se stanoví podle následující rovnice:

$$V_{\min} = Q \cdot t = 0,114 \cdot (10 \cdot 60) = 68,4 \text{ m}^3 \quad (5.10)$$

- Q je maximální průtok nádrží: $Q = 0,114 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$;
- t je doba zdržení v nádrži: t je zvolena na 10 minut.

Navržené užitečné rozměry kontaktní nádrže jsou následující:

- hloubka H = 3,5 m;
- šířka B = 4,0 m;
- délka L = 5,0 m;
- skutečný objem kontaktní nádrže $70,0 \text{ m}^3$.

Skutečná doba zdržení při maximální a průměrném průtoku je:

$$t_{Q-\max} = \frac{V}{Q_p} = \frac{70}{0,114} = 614 \text{ s} = 10,2 \text{ min} \quad (5.11)$$

$$t_{Q-p} = \frac{V}{Q_p} = \frac{70}{0,05} = 1400 \text{ s} = 23,3 \text{ min} \quad (5.12)$$

Kontaktní nádrž je podélně rozdělena přepážkami na pět dílčích prostorů tak, že voda střídavě protéká vzhůru a dolů. Přítok vody bude u dna nádrže, odtok je u hladiny pomocí přelivného žlabu shodných parametrů jako u čerpací jímky. Kóta přelivné hrany bude 201,45 m n.m., kóta hladiny při maximálním průtoku 201,55 m n.m. Dělicí přepážky budou mít v části nad hladinou otvory umožňující průtok plynu k sání destrukturu ozonu.

Odtokové potrubí DN500 je připojeno na potrubí bezpečnostního přelivu čerpací jímky, před napojením na toto potrubí je uzavírací armatura a analyzátor zbytkové koncentrace ozonu ve vodě (ALLDOS CONEX MULTI 350). Odtokové potrubí bude ve žlabu bezpečnostního přelivu opatřeno vzduchovou uzávěrou k zamezení vniku zbytkového ozonu do potrubí. Zbývající část odtokové části je popsána v kapitole 5.2.1.

V blízkosti odtokového potrubí bude ve stropní konstrukci umístěno potrubí, které bude napojeno na destruktory ozonu WEDECO CODw-10. Výstupní potrubí destrukturu bude vyvedeno mimo objekt terciárního stupně.

tab. 5.6 Kontaktní nádrž, odtoková část – shrnutí

Parametr	Hodnota	Poznámka
Objem kontaktní nádrže	70,0 m ³	hloubka 3,5 m šířka 4,0 m délka 5,0 m
Délka přelivné hrany	3,0 m	
Kóta přelivné hrany	201,45 m n.m.	
Kóta hladiny při max. průtoku	201,55 m n.m.	$Q_{\max} = 114 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1} (410 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1})$

5.2.5 Budova terciárního stupně a ostatní

Vlastní budova terciárního stupně bude mít rozměry 14,4 m × 8,7 m a bude rozdělena na dvě části. V první části bude umístěn ozonizátor a veškerá s ním související technologie. Ve druhé části se bude nacházet čerpací jímka, kontaktní nádrž a v podzemní části i čerpací stanice.

V celém objektu bude instalována vzduchotechnika k zajištění potřebné cirkulace vzduchu. Před vstupem do budovy bude zhotovena nová příjezdová komunikace připojená ke stávající komunikaci. Objekt bude napojen na rozvodnou elektrickou soustavu ČOV a na vnitřní vodovod ČOV a datově bude propojen se stávajícím systémem měření a řízení. Dále bude do objektu přivedeno potrubí ze stávajícího výparníku kyslíku.

Stávající stoka „A“ bude v úseku mezi šachtou NŠ 3 a NŠ 2 přerušena a v místě přerušeni bude vybudována lomová šachta. Prostup v šachtě NŠ 2 bude následně zaslepen. Odtokové potrubí z čerpací jímky a kontaktní nádrže budou spojena v šachtě sousedící s objektem terciárního stupně. Na stávající stoce „A2“ bude vybudována spojná šachta a do ní bude

zaústěno odtokové potrubí. Stoka v úseku mezi nově vybudovanou šachtou a šachto NŠ 1 bude rozšířena na DN500.

5.3 EKONOMICKÁ ANALÝZA

Použitými zdroji pro stanovení cen byly: (Beneš, 2012), (Vaškovič, 2012), (Kryst, 2012), (Kapka spol. s.r.o., 2012), (PCV ALFA, s.r.o., 2008), (Dinel, s.r.o., 2012), (Zefin, s.r.o., 2012), (Prefa Brno, a.s., 2012) a (RTS, a.s., 2012). Veškeré uváděné ceny jsou bez DPH.

5.3.1 Investiční náklady

Investiční náklady zahrnují náklady na vybudování stavebních částí a veškeré technologie. Investiční náklady včetně nákladů na údržbu a amortizaci jsou shrnuty v tab. 5.7.

tab. 5.7 Náklady investiční, na údržbu a amortizaci

Položka	MJ	Počet MJ	Cena [Kč·MJ ⁻¹]	Náklady [Kč]	Amortizace		Údržba	
					[%]	[Kč]	[%]	[Kč]
					[1·rok ⁻¹]			
Dodávka technologie DISA	-	-	-	2975000	6,7	198333	2	59500
Čerpací jímka	m ³	72	5700	410400	4,0	16416	1	4104
Kontaktní nádrž	m ³	120	5700	684000	4,0	27360	1	6840
Čerpadlo WILO TM 32/8	ks	1	4000	4000	6,7	267	2	80
Čerpadlo WILO NL100/160-3-4-50Hz	ks	3	105000	315000	6,7	21000	2	6300
Frekvenční měnič	ks	1	27000	27000	6,7	1800	2	540
SIEMENS MAG 5100W	ks	1	39000	39000	6,7	2600	2	780
DINEL ULM-70-6	ks	1	11000	11000	6,7	733	2	220
Šachta	ks	3	27000	81000	4,0	3240	1	810
Potrubí DN400	m	26	7100	184600	4,0	7384	1	1846
Potrubí DN500	m	23	9500	218500	4,0	8740	1	2185
Armatury a potrubí	-	-	-	430000	6,7	28667	1	4300
Přípojka voda	m	56	2400	134400	4,0	5376	1	1344
Přípojka kyslík	m	71	2800	198800	4,0	7952	1	1988
Přípojka elektřina	m	41	3000	123000	4,0	4920	1	1230
Budova terc.stupně	m ³	578	5900	3410200	4,0	136408	1	34102
Komunikace	m ²	128	1500	192000	4,0	7680	1	1920
Oplocení	m	56	800	44800	4,0	1792	1	448
Součet				9482700		480668		128537

Celkové investiční náklady jsou 9,48 mil. Kč, z toho 3,80 mil. Kč technologické vybavení a 5,68 mil. Kč stavební část.

Odpisy jsou stanoveny v závislosti na životnosti zařízení: u technologie je ekonomická životnost stanovena na 15 let, u stavebních částí 25 let. Náklady na údržbu jsou předpokládány ve výši 1 % pro stavební část a 2 % pro technologickou část.

5.3.2 Fixní a osobní náklady

Fixní náklady sestávají z nákladů na úrok, na údržbu a amortizace.

Úroková sazba je uvažována 7 %, celkové náklady na úrok jsou 663789 Kč, tj. 33190 Kč při 20-ti ročním trvání půjčky. Náklady na údržbu a amortizaci jsou v tab. 5.7: 128537 Kč·rok⁻¹ na údržbu a 480668 Kč·rok⁻¹ amortizace.

Osobní náklady byly stanoveny na 300000 Kč·rok⁻¹.

5.3.3 Provozní náklady

Provozní náklady jsou náklady související s provozem terciárního stupně a jsou závislé na objemu vyčištěné odpadní vody. Denní objem čištěných vod byl uvažován 4320 m³, roční objem pak 1,58 mil. m³, provozní náklady jsou shrnuty v tab. 5.8.

tab. 5.8 Provozní náklady

Položka	MJ	počet MJ	Cena [Kč·MJ ⁻¹]	Cena	
				[Kč·den ⁻¹]	[Kč·rok ⁻¹]
Elektrická energie - ozonizátor	kWh	197	2,8	551,6	201743
Elektrická energie - destruktor	kWh	4	2,8	11,2	4096
Elektrická energie - STATIFLO	kWh	36	2,8	100,8	36867
Elektrická energie - čerpání	kWh	98	2,8	274,4	100359
Voda pitná	m ³	29	32	928	339407
Kyslík	kg	7,8	4,2	32,76	11982
Součet				1899	694454

Celkové roční provozní náklady jsou dle tab. 5.8 694454 Kč.

5.3.4 Celkové náklady

Celkové roční náklady jsou dány součtem nákladů provozních, fixních, osobních, nákladů na údržbu a amortizaci, viz tabulka tab. 5.9.

tab. 5.9 Celkové náklady

Položka	Náklady [Kč·rok ⁻¹]	Náklady [Kč·m ⁻³]
Amortizace	480668	0,30
Náklady na úrok	33189	0,02
Náklady na údržbu	128537	0,08
Náklady osobní	300000	0,23
Náklady provozní	694454	0,44
Součet	1696848	1,07

Celkové roční náklady činí 1,70 mil. Kč, náklady vztažené na jednotku objemu vody jsou 1,07 Kč·m⁻³ vyčištěné vody při ročním objemu vyčištěných vod 1,58 mil. m³.

6 ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo zpracovat problematiku pokrokových oxidačních procesů používaných v čištění odpadních vod k odstraňování mikropolutantů. Dalším cílem bylo poloprovozní testování odstranitelnosti vybraných mikropolutantů pomocí vybraných pokrokových oxidačních procesů na bázi ozonu v návaznosti na právě probíhající výzkumný projekt AOP4WATER. Na základě výsledků poloprovozního testování byl následně navržen terciární stupeň pro odstraňování mikropolutantů.

V první kapitole je předložen přehled o znečišťovatelných vod, jakosti vody a jejích základních vlastnostech. V této kapitole je rovněž vysvětlena potřeba pokrokových oxidačních procesů a pohled České i zahraniční legislativy na AOPs a znovu-využívání vody, pro které jsou AOPs velmi vhodné.

Druhá kapitola se zabývá samotnými AOPs a dělí je na dvě skupiny: AOPs na bázi ozonu a ostatní AOPs. V kapitole je největší pozornost soustředěna na AOPs na bázi ozonu, protože tyto byly v poloprovozním měřítku testovány. V části popisující AOPs na bázi ozonu je popsána výroba ozonu (a jeho destrukce a přenos do vody), která je technologicky i ekonomicky nejnáročnějším aspektem veškerých AOPs na bázi ozonu. Prvním popisovaným procesem je ozonizace v alkalickém prostředí jakožto nejjednodušší a léty prověřená AOP, která má však svá úskalí především v nízké efektivitě. Dalšími mnohem efektivnějšími procesy, které jsou v této kapitole popsány jsou: fotolýza ozonu UV zářením, kombinace ozonu s peroxidem vodíku a kombinace ozonu s peroxidem vodíku a UV zářením. Ve zbývajících částech kapitoly jsou zmíněny ostatní AOPs vhodné pro odstraňování mikropolutantů, které ale nebyly poloprovozně testovány. Mezi ně patří: sonolýza ozonu, katalytická ozonizace, fotolýza peroxidu vodíku, AOPs využívající kavitaci, AOPs využívající elektrický výboj, fotokatalýza na povrchu polovodičů a AOPs využívající vysokoenergetického záření.

Třetí kapitola je rešerše provedených studií zabývajících se odstraňováním mikropolutantů prostřednictvím AOPs. Veškeré mikropolutanty jsou v této kapitole rozděleny na dvě kategorie: léčiva a produkty osobní péče a průmyslové chemikálie. Průmyslovými chemikáliemi jsou např. hnojiva, přípravky na hubení škůdců a velké množství dalších chemikálií používaných především v různých průmyslových odvětvích. Druhá kategorie zahrnuje léčiva (léky veterinární a pro lidskou spotřebu) a produkty osobní péče (kosmetika, nutraceutika, diagnostické látky a další). Vzhledem k rozsáhlosti celého tématu se třetí kapitola soustředí zejména na studie, které zkoumaly odstraňování hormonů, protože tyto byly následně poloprovozně testovány.

Čtvrtá kapitola se věnuje vlastnímu poloprovoznímu testování. Prvně je v této kapitole popsána ČOV Mikulov, která byla vybrána pro poloprovozní testování. Následuje popis poloprovozní jednotky a materiály a metody použité při testování. V poslední části čtvrté kapitoly jsou uvedeny samotné výsledky poloprovozního testování. Testovanými látkami byly: estron, 17 β -estradiol, estriol a 17 α -ethynylestradiol. Pro testování byly vybrány čtyři AOP: samotná ozonizace, kombinace ozonu s UV zářením, kombinace ozonu s peroxidem vodíku a kombinace ozonu s peroxidem vodíku a UV zářením. Původní předpoklad byl ten, že ozonizace samotná bude nejméně účinná, protože dochází k nejmenší přeměně ozonu na hydroxylové radikály. Tento předpoklad však potvrzen nebyl. Pro tři ze čtyř testovaných estrogenů byla neúčinnější samotná ozonizace. Odůvodnění je pravděpodobně to, že ozon je oxidant, který je selektivní, tudíž se spotřebovává k oxidaci hormonů. Zároveň je ozon dostatečně účinný oxidant k jejich rozkladu. Hydroxylové radikály jsou sice účinnějším oxidantem, avšak jejich malá selektivita, která je považována za výhodu je v tomto případě nevýhodná. OH \cdot radikály tak reagují částečně s hormony a zbývajících se spotřebovávají např.

na oxidaci uhličitánů a hydrogenuhličitánů. Získané poznatky ze čtvrté kapitoly byly následně využity v páté kapitole k návrhu terciárního stupně

Pátá kapitola je vlastní návrh terciárního stupně pro odstraňování reziduí léčiv. Tato kapitola se opírá o výsledky poloprovozního testování uvedeného ve čtvrté kapitole. Na základě výsledků testování byla jako AOP technologie zvolena samotná ozonizace, která není pokrokový oxidační proces v pravém slova smyslu (k oxidaci polutantů dochází i oxidací samotným ozonem), avšak vykazovala nejvyšší účinnost. Terciární stupeň byl navržen na maximální průtok biologickou částí za deště. Dešťové vody přepadající z dešťové nádrže čištěny nebudou z ekonomických důvodů čištěny. Dávka ozonu byla stanovena na základě předpokladu k odstranění minimálně 95 % jednotlivých estrogenů. Kapacita terciárního stupně je $114 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$, dávka ozonu $1,8 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3} \text{ O}_3$. Terciární stupeň se sestává z čerpací jímky s automatickým obtékáním v případě odstavení terciárního stupně, generátoru ozonu s řízením v závislosti na průtoku odpadní vody, systému pro smísení ozonu s vodou a kontaktoru. V závěru kapitoly byla provedena ekonomická analýza. Celkové roční náklady (náklady provozní, fixní, osobní a náklady na údržbu a amortizaci) jsou 1,70 mil. Kč, náklady vztažené na jednotku objemu vyčištěné vody jsou $1,07 \text{ Kč}\cdot\text{m}^{-3}$.

Hlavním přínosem práce je provedení testování odstranitelnosti vybraných AOPs na mikropolutantech ze skupiny hormonů s následným návrhem a ekonomickou analýzou terciárního stupně. Dalším přínosem je podání přehledu o možných technologiích k odstraňování mikropolutantů. Vzhledem k poměrně nízkým nákladům na vyčištěnou jednotku odpadní vody je takto navržený terciární stupeň vhodný ke znovu-využívání odpadních vod. V ČR ale bohužel chybí motivace spotřebitelů k využívání čištěné odpadní vody, která je navíc podpořena tím, že znovu-využívání odpadní vody není legislativně ošetřeno.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY 1. *Special Report on Environmental Endocrine Disruption - An Effects Assessment and Analysis*. 1997 [cit. 2012-10-01]. Dostupné z: <<http://www.epa.gov/nscep/index.html>>.
- [2] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY 1. *Ozone for Industrial Water and Wastewater Treatment*. 1999 [cit. 2012-10-01]. Dostupné z: <<http://www.epa.gov/nscep/index.html>>.
- [3] OPPENLÄNDER, Thomas. *Photochemical Purification of Water and Air*. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. 384 pages. ISBN 978-3-527-30563-6.
- [4] NOVÁK, Josef, a kol. *Fyzikální chemie : Bakalářský kurz*. Praha : Vydavatelství VŠCHT Praha, 2005. 293 s. ISBN 80-7080-559-5.
- [5] TCHOBANOGLIOUS, George; BURTON, Franklin L.; STENSEL, H. David. Metcalf & Eddy, Inc. *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*. Fourth Edition. New York : McGraw Hill Companies Inc., 2003. 1848 pages. ISBN 978-00-7-041878-3.
- [6] OZONE SOLUTIONS, Inc. *OzoneSolutions.com - Ozone Generators, Ozone Sensors, Ozone Injection Systems*. 2011. [cit. 2012-12-05] Dostupné z: <<http://www.ozonesolutions.com>>.
- [7] AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. *Water Quality and Treatment : A Handbook of Community Water Supplies*. Fifth Edition. New York : McGraw-Hill Companies Inc., 1999. 1231 pages. ISBN 0-07-001659-3.
- [8] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Advanced Photochemical Oxidation Processes*. 1998 [cit. 2012-12-06]. Dostupné z: <<http://www.epa.gov/nscep/index.html>>.
- [9] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Handbook on Advanced Nonphotochemical Oxidation Processes*. 2001 [cit. 2012-10-14]. Dostupné z: <<http://www.epa.gov/nscep/index.html>>.
- [10] D. BIXIO, C. THOEYE, J. De KONING, D. JOKSIMOVIC, D. SAVIC, T. WINTGENS, T. MELIN, *Wastewater reuse in Europe, Desalination*, Volume 187, Issues 1–3, 5 February 2006, Pages 89-101, ISSN 0011-9164. [cit. 2012-11-1] Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001191640500723X>>.
- [11] ŠRÁMKOVÁ M., WANNER J. *Opětovné využití vyčištěné odpadní vody*. Sborník konference Pitná voda 2010, s. 259-264. W&ET Team, Č. Budějovice 2010. ISBN 978-80-254-6854-8. [cit. 2012-11-1] Dostupné z: <<http://www.wet-team.cz/files/konference/2010/PV2010%20sbornik/43-Sramkova.pdf>>.
- [12] AQUA PROCON, s.r.o. *ČOV Mikulov, provozní řád pro trvalý provoz, vodohospodářská část, textová část, revize 00*. 2010. 95 s.

- [13] NATIONAL WATER RESEARCH INSTITUTE. *Treatment Technologies for Removal of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) from Drinking Water*. Second Edition. Fountain Valley: NWRI, 2000 [cit. 2012-12-06]. Dostupné z: <<http://www.nwri-usa.org/pdfs/1999TreatmentTechnologiesReportFullversion.pdf>>.
- [14] G. D'ASCENZO, A. Di CORCIA, A. GENTILI, R. MANCINI, R. MASTROPASQUA, M. NAZZARI, R. SAMPERI. *Fate of natural estrogen conjugates in municipal sewage transport and treatment facilities*. *Science of The Total Environment*, Volume 302, Issues 1–3, 20 January 2003, Pages 199-209, ISSN 0048-9697. [cit. 2012-12-05] Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004896970200342X>>.
- [15] Urs von GUNTEN. *Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation*. *Water Research*, Volume 37, Issue 7, April 2003, Pages 1443-1467, ISSN 0043-1354. [cit. 2012-12-05] Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135402004578>>.
- [16] SUSLICK, Kenneth S. *Applications of Ultrasound to Materials Chemistry*. *Palo Alto: Annual Review*, 1999. s.295-326 [cit. 2012-12-06] Dostupné z: <<http://www.scs.illinois.edu/suslick/documents/annrevmatsci.pdf>>.
- [17] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY 1. *Ultrax International Ultraviolet Radiation/Oxidation Technology, Application Anylysis Report*. 1990 [cit. 2012-12-06]. Dostupné z: <<http://www.epa.gov/nscep/index.html>>.
- [18] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs)*. *US EPA homepage*. 2012 [cit. 2012-12-10]. Dostupné z: <http://www.epa.gov/ppcp/>
- [19] Marc M. HUBER, Anke GÖBEL, Adriano JOSS, Nadine HERMANN, Dirk LÖFFLER, Christa S. MCARDELL, Achim RIED, Hansruedi SIEGRIST, Thomas A. TERNES, and Urs von GUNTEN. *Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation of Municipal Wastewater Effluents: A Pilot Study*, *Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology*. Ueberlandstrasse 133, CH-8600 Duebendorf, Switzerland, Federal Institute of Hydrology, Am Mainzer Tor 1, D-56068 Koblenz, Germany, and WEDECO, Umwelttechnologie GmbH, Boschstrasse 6, D-32051 Herford, Germany *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39. [cit. 2012-12-05] Dostupné z: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es048396s>>.
- [20] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Matrix Photocatalytic, Inc. Photocatalytic Oxidation Technology, Innovative Technology Evaluation Report*. 1997 [cit. 2012-12-07]. Dostupné z: <<http://www.epa.gov/nscep/index.html>>.
- [21] Simone LARCHER, Geraldine DELBÈS, Bernard ROBBAIRE, Viviane YARGEAU. *Degradation of 17 α -ethinylestradiol by ozonation — Identification of the by-products and assessment of their estrogenicity and toxicity*. *Environment International*, Volume 39, Issue 1, February 2012, Pages 66-72, ISSN 0160-4120. [cit. 2012-12-05] Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016041201100242X>>.

- [22] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Technology evaluation: SITE program Demonstration of the Ultrox International Ultraviolet Radiation*. 1990 [cit. 2012-12-06]. Dostupné z: <<http://www.epa.gov/nscep/index.html>>.
- [23] Sibel IRMAK, Oktay ERBATUR, Aydin AKGERMAN. *Degradation of 17 β -estradiol and bisphenol A in aqueous medium by using ozone and ozone/UV techniques*. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 126, Issues 1–3, 11 November 2005, Pages 54-62, ISSN 0304-3894. [cit. 2012-12-05] Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389405003134>>.
- [24] OSRAM, GmbH. *OSRAM XERADEX*. 2012 [cit. 2012-12-07]. Dostupné z: <http://www.osram.com/osram_com/products/lamps/specialty-lamps/xeradex/index.jsp>.
- [25] Keisuke IKEHATA, Naeimeh Jodeiri NAGHASHKAR, Mohamed Gamal EL-DIN. *Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review*. *Ozone: Science & Engineering*, Vol. 28, Iss. 6, 2006. [cit. 2012-12-05] Dostupné z: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01919510600985937>>.
- [26] M.I. MALDONADO, S. MALATO, L.A. PÉREZ-ESTRADA, W. GERNJAK, I. OLLER, Xavier DOMÉNECH, José PERAL. *Partial degradation of five pesticides and an industrial pollutant by ozonation in a pilot-plant scale reactor*. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 138, Issue 2, 16 November 2006, Pages 363-369, ISSN 0304-3894. Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030438940600553X>>
- [27] Norihide NAKADA, Hiroyuki SHINOHARA, Ayako MURATA, Kentaro KIRI, Satoshi MANAGAKI, Nobuyuki SATO, Hideshige TAKADA. *Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant*. *Water Research*, Volume 41, Issue 19, November 2007, Pages 4373-4382, ISSN 0043-1354, [cit. 2012-12-10] Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135407004010>>
- [28] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Radiation Treatment of Polluted Water and Wastewater*. Vienna : IAEA, 2008. 215 s. ISBN 978–92–0–107408–9. [cit. 2012-12-07] Dostupné z: <www-pub.iaea.org/mtcd/publications/pdf/te_1598_web.pdf>.
- [29] PARSONS, Simon, et al. *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. London : IWA Publishing, 2005. 357 pages. ISBN 1-843390-17-5.
- [30] Thomas A TERNES, Jeannette STÜBER, Nadine HERRMANN, Derek MCDOWELL, Achim RIED, Martin KAMPMANN, Bernhard TEISER. *Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater?*. *Water Research*, Volume 37, Issue 8, April 2003, Pages 1976-1982, ISSN 0043-1354. [cit. 2012-12-05] Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135402005705>>
- [31] R. BROSÉUS, S. VINCENT, K. ABOULFADL, A. DANESHVAR, S. SAUVÉ, B. BARBEAU, M. PRÉVOST. *Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment*. *Water Research*, Volume 43, Issue 18, October 2009, Pages 4707-4717, ISSN 0043-1354. [cit 2012-12-06]

- Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135409004989>>.
- [32] Qin Hai HU, Chunlong ZHANG, Zhirong WANG, Yan CHEN, Kehui MAO, Xingqing ZHANG, Yunlong XIONG, Miaojun ZHU. *Photodegradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by UV/H₂O₂ and UV/TiO₂*. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 154, Issues 1–3, 15 June 2008, Pages 795-803, ISSN 0304-3894. [cit. 2012-12-18]. Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407015798>>.
- [33] Xia ZHANG, Pengyu CHEN, Feng WU, Nansheng DENG, Jiantong LIU, Tao FANG. *Degradation of 17 α -ethinylestradiol in aqueous solution by ozonation*. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 133, Issues 1–3, 20 May 2006, Pages 291-298, ISSN 0304-3894. [cit. 2012-12-05] Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389405006503>>.
- [34] GERRITY, Daniel, et al. *An evaluation of a pilot-scale nonthermal plasma advanced oxidation process for trace organic compound degradation*. *Water research*. 2009, 30, 12, s. 493-504. [cit. 2012-12-07] Dostupné z: <http://www.aquapure.co.il/presentations/An_Evaluation_of_a_Pilot-Scale_Nonthermal_Plasma.pdf>.
- [35] Eric C. WERT, Fernando L. ROSARIO-ORTIZ, Shane A. SNYDER. *Effect of ozone exposure on the oxidation of trace organic contaminants in wastewater*. *Water Research*, Volume 43, Issue 4, March 2009, Pages 1005-1014, ISSN 0043-1354. [cit. 2012-12-18] Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135408005988>>.
- [36] ANDERSSON, Erik; MALKOC, Vedran. *Dewatering of Sludge*. In *Dewatering of Sludge*. Lund : Lund University, 2004 [cit. 2012-12-07]. Dostupné z: <<http://www.chemeng.lth.se/exjobb/E087.pdf>>.
- [37] NICAS. *Chemical Info Sheet no. 2*. Australian Government – Department of Health and Ageing. [cit. 2012-12-20]. Dostupné z: <http://www.nicas.gov.au/publications/information_sheets/general_information_sheets/cis2_industrial_chemical_pdf.pdf>.
- [38] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Treatment of Methyl Tertiary-Butyl Ether (MTBE) – Contaminated Waters with Fenton's Reagent*. 2003 [cit. 2012-12-07]. Dostupné z: <<http://www.epa.gov/nscep/index.html>>.
- [39] Yixin LIN, Zhang Peng, Xia ZHANG. *Ozonation of estrone, estradiol, diethylstilbestrol in waters*. *Desalination*, Volume 249, Issue 1, 30 November 2009, Pages 235-240, ISSN 0011-9164. [cit. 2012-12-05] Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001191640900825X>>.
- [40] AINIA. *OZONECIP project*. 2008. Study of the ozone technology: Public report. [cit. 2012-12-05] Dostupné z: <<http://www.ozonecip.net/pdf/Ozonetechnology.pdf>>.
- [41] BENEŠ, Jiří. DISA, v.o.s. Nabídka systému ozonizace vody číslo NA12-14535. 2012. 15s.
- [42] DUBINA, Oto. Týdenní průtoková řada hodinových průtoků. Vodovody a kanalizace Břeclav, a.s. 2012.
- [43] DUBINA, Oto – ústní sdělení (Vodovody a kanalizace Břeclav, a.s. 2012-10-26).

- [44] VAŠKOVIČ, Josef – ústní sdělení (Vodovody a kanalizace Břeclav, a.s. 2012-12-12).
- [45] HUNKAŘOVÁ, Jitka – ústní sdělení (Vodovody a kanalizace Břeclav, a.s. 2012-12-12).
- [46] KRYST Miroslav. *Čerpadla Ranken*. 2012 [cit. 2012-12-19]. Dostupné z: <<http://www.cerpadla.raken.cz/uvod>>.
- [47] KAPKA spol. s.r.o. *Kapka vodoměry*. 2012 [cit. 2012-12-19]. Dostupné z: <<http://www.kapka-vodomery.cz/>>.
- [48] PCV ALFA s.r.o. *PCV Alfa s.r.o.* – materiál pro inženýrské sítě. 2008 [cit. 2012-12-19]. Dostupné z: <<http://www.pcvalfa.cz/>>.
- [49] ZEFIN s.r.o. *SIEMENS regulace Frekvenční měniče SED 2*. 2012 [cit. 2012-12-19]. Dostupné z: <http://www.zefin.cz/cs/produkty/siemens-regulace/frekvencni-menice/sed-2-ip-54/sed2-4/35b-frekvencni-menice---4kw--ip-54__s747x1104p.html>.
- [50] PREFA BRNO, a.s. *Ceník Prefa Brno - kanalizace 2012*. 2012 [cit. 2012-12-19]. Dostupné z: <<http://www.prefa.cz/cenik/cenik-kanalizace>>.
- [51] RTS, a.s. *České stavební standardy*. 2012 [cit. 2012-12-19]. Dostupné z: <<http://www.stavebnistandardy.cz/default.asp?Bid=6&ID=6>>.
- [52] DINEL, s.r.o. *Měření výšky hladiny – Dinel, s.r.o.* 2012 [cit. 2012-12-19]. Dostupné z: <<http://www.dinel.cz/>>

SEZNAM TABULEK

tab. 2.1 Srovnání oxidačně-redukčních potenciálů (Tchobanoglous a kol., 2003; American Water Works Association, 1999; USEPA, 2001)	15
tab. 2.2 Přehled technologií pro generování OH ⁻ (Tchobanoglous a kol., 2003).....	16
tab. 2.3 Srovnání systémů pracujících se vzduchem/kyslíkem (USEPA, 1999).....	19
tab. 2.4 Srovnání základních vlastností generátorů ozonu (USEPA, 1999).....	20
tab. 2.5 Poločas rozpadu ozonu v závislosti na teplotě (Ozone Solutions, 2011)	21
tab. 3.1 Dávky ozonu a ozon reagující s 17β-estradiolem (Irmak a kol., 2005).....	33
tab. 3.2 Koncentrace estriolu ve studii Nakada a kol., 2007	38
tab. 3.3 Koncentrace PPCPs ve studii Nakada a kol., 2007	39
tab. 3.4 Kvalita vody na odtoku vybraných ČOV (Wert a kol. 2009).....	41
tab. 4.1 Návrhové parametry ČOV Mikulov (Aqua Procon, 2010)	47
tab. 4.2 Garantované parametry na odtoku ČOV Mikulov (Aqua Procon, 2010).....	48
tab. 4.3 Testované parametry odpadní vody.....	53
tab. 4.4 Vstupní parametry vzorků odpadních vod.....	54
tab. 4.5 Dosažená kvalita odpadní vody u vzorků při použití samotné ozonizace (vyšší dávka)	55
tab. 4.6 Dosažená kvalita odpadní vody u vzorků při použití samotné ozonizace (nižší dávka)	56
tab. 4.7 Dosažená kvalita odpadní vody u vzorků při použití ozonizace v kombinaci s UV zářením.....	57
tab. 4.8 Dosažená kvalita odpadní vody u vzorků při použití ozonizace v kombinaci s UV zářením a peroxidem vodíku.....	58
tab. 4.9 Dosažená kvalita odpadní vody u vzorků při použití samotného UV záření	59
tab. 4.10 Dosažená kvalita odpadní vody u vzorků při použití ozonizace v kombinaci s peroxidem vodíku	60
tab. 4.11 Koncentrace vybraných xenobiotik na odtoku z ČOV Mikulov	61
tab. 4.12 Dosažené redukce xenobiotik při použití samotné ozonizace	61
tab. 4.13 Dosažené redukce xenobiotik při použití ozonizace v kombinaci s UV zářením	62
tab. 4.14 Dosažené redukce xenobiotik při použití ozonizace v kombinaci s UV zářením a peroxidem vodíku.....	63
tab. 4.15 Dosažené redukce xenobiotik při použití ozonizace s peroxidem vodíku.....	64
tab. 5.1 Dosažené redukce testovaných hormonů ozonizací	69
tab. 5.2 Stanovení objemu čerpací jímky (Dubina, 2012).....	71
tab. 5.3 Nátok vyčištěné OV, čerpací jímka – shrnutí.....	72
tab. 5.4 Čerpací stanice – shrnutí.....	74

tab. 5.5 Parametry generátoru ozonu WEDECO SMO 200S (Beneš, 2012).....	75
tab. 5.6 Kontaktní nádrž, odtoková část – shrnutí	78
tab. 5.7 Náklady investiční, na údržbu a amortizaci.....	79
tab. 5.8 Provozní náklady	80
tab. 5.9 Celkové náklady	80

SEZNAM OBRÁZKŮ

obr. 1.1 Přírodní a antropogenní látky ve vodě (Oppenländer a kol., 2003)	9
obr. 1.2 Rozdělení látek obsažených ve vodě (Oppenländer a kol., 2003)	9
obr. 1.3 Hlavní kritéria kvality vody (Oppenländer a kol., 2003)	10
obr. 1.4 Rozdělení celkového dusíku ve vodě (Oppenländer a kol., 2003).....	11
obr. 1.5 Nejběžnější procesy pro čištění odpadní vody (Oppenländer a kol., 2003).....	11
obr. 1.6 Schéma třístupňového čištění odpadních vod (Oppenländer a kol., 2003).....	12
obr. 2.1 Schéma přípravy vzduchu pro výrobu ozonu (USEPA, 1999)	18
obr. 2.2 Závislost produkce ozonu na rosném bodu vzduchu (Ozone Solutions, 2011)	18
obr. 2.3 Základní provedení generátoru ozonu s paralelními deskami (USEPA, 1999)	20
obr. 2.4 Diagram chování ozonu ve vodním prostředí (American Water Works Association, 1999)	22
obr. 2.5 Schéma systému fotolýzy ozonu (Spartan Environmental Technologies, 2011).....	22
obr. 2.6 Průtočný systém HiPOx TM (National Water Research Institute, 2000).....	23
obr. 2.7 Schéma systému ULTROX (National Water Research Institute, 2000).....	24
obr. 3.1 Strukturální vzorce vybraných estrogenů (Ikehata a kol., 2006)	31
obr. 3.2 Cesty degradace 17 β -estradiolu a estronu ozonizací (Huber a kol., 2004; Ikehata a kol., 2006)	32
obr. 3.3 Cesty reakce O ₃ s aromatickým kruhem 17 β -estradiolu podle Irmak a kol. (Irmak a kol., 2005)	33
obr. 3.4 Degradace 17 β -estradiolu oxidací O ₃ (vlevo) a kombinací O ₃ s UV zářením (vpravo) (Irmak a kol., 2005).....	34
obr. 3.5 Vliv pH (vlevo) a dávky ozonu (vpravo) na rychlost rozkladu estronu (Lin a kol., 2009)	34
obr. 3.6 Některé meziprodukty ozonizace 17 α -ethinylestradiolu podle Huber a kol. (2004); sloučeniny v závorce nebyly zjištěny, ale jsou pravděpodobně tvořeny během ozonizace (Ikehata a kol., 2006)	35
obr. 3.7 Relativní zbytkové koncentrace ve studii Huber a kol. (Huber a kol., 2005)	36
obr. 3.8 Rozložené procento 17 α -ethinylestradiolu v závislosti na dávce O ₃ (vpravo) a počáteční koncentraci 17 α -ethinylestradiolu (vlevo) (Zhang a kol., 2006).....	37
obr. 3.9 Rozložené procento 17 α -ethinylestradiolu v závislosti na pH (Zhang a kol., 2006)..	37
obr. 3.10 Rozložené procento 17 α -ethinylestradiolu v závislosti na pH (Zhang a kol., 2006)	38
obr. 3.11 Koncentrace kofeinu, progesteronu, medroxyprogesteronu a norethindronu v závislosti na dávce ozonu (Bróseus a kol. 2009)	40
obr. 3.12 Koncentrace karbamazepinu, diclofenacu, naproxenu, sulfamethoxazolu a triclosanu v závislosti na dávce ozonu (Wert a kol. 2009)	41

obr. 3.13	Koncentrace atrazinu, iopromidu, diazepamu, ibuprofenu a pCBA v závislosti na dávce ozonu (Wert a kol. 2009).....	42
obr. 3.14	Koncentrace pCBA v závislosti na času a poměru O ₃ :TOC (Wert a kol. 2009).....	42
obr. 3.15	Koncentrace vybraných pesticidů v závislosti na času (Maldonado a kol. 2006)	43
obr. 3.16	Koncentrace α -methylphenylglycinu v závislosti na času, dávce ozonu a složení vody (Maldonado a kol. 2006).....	44
obr. 3.17	Odstraněné MTBE v závislosti na času a použité AOP (Hu a kol. 2008).....	44
obr. 3.18	Odstraněné MTBE v závislosti na času a počáteční dávce MTBE při použití kombinace UV záření a peroxidu vodíku (vlevo) a při fotokatalýze TiO ₂ (vpravo) (Hu a kol. 2008)	45
obr. 3.19	Odstraněné MTBE v závislosti na času a dávce peroxidu vodíku (vlevo) a TiO ₂ (vpravo) (Hu a kol. 2008).....	45
obr. 3.20	Odstraněné MTBE v závislosti na času a pH při použití kombinace UV záření a peroxidu vodíku (vlevo) a při fotokatalýze TiO ₂ (vpravo) (Hu a kol. 2008).....	46
obr. 3.21	Odstraněné MTBE v závislosti na času a vlnové délce UV záření při použití kombinace UV záření a peroxidu vodíku (vlevo) a při fotokatalýze TiO ₂ (vpravo) (Hu a kol. 2008)	46
obr. 4.1	Poloprovodní ozonizační jednotka: vlevo reakční nádrž a destruktor ozonu; vpravo ozonizátor, UV lampa, čerpadlo, injektor a dávkovací čerpadlo H ₂ O ₂	52
obr. 4.2	Poloprovodní ozonizační jednotka: vlevo UV lampa; vpravo dávkovací čerpadlo H ₂ O ₂	52
obr. 4.3	Schéma poloprovodní jednotky.....	53
obr. 4.4	Relativní zbytkové koncentrace estrogenů v závislosti na dávce ozonu.....	62
obr. 4.5	Relativní zbytkové koncentrace estrogenů v závislosti na dávce ozonu a UV záření	63
obr. 4.6	Relativní zbytkové koncentrace estrogenů v závislosti na dávce ozonu, peroxidu vodíku a UV záření	64
obr. 4.7	Relativní zbytkové koncentrace estrogenů v závislosti na dávce ozonu a peroxidu vodíku.....	65
obr. 4.8	Srovnání AOP technologií při odstraňování estriolu	66
obr. 4.9	Srovnání AOP technologií při odstraňování estronu	66
obr. 4.10	Srovnání AOP technologií při odstraňování 17 β -estradiolu	67
obr. 4.11	Srovnání AOP technologií při odstraňování 17 α -ethynylestradiolu	68
obr. 5.1	Stanovení dávky ozonu ze závislosti dávky na koncentraci	70
obr. 5.2	Charakteristika čerpadla WILO NL100/160-3-4-12-50Hz	73

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

- AOPpokrokový oxidační proces (advanced oxidation process)
- USEPAAgentura pro ochranu životního prostředí Spojených států amerických (United States Environmental Protection Agency)
- CHSKchemická spotřeba kyslíku
- BSKbiologická spotřeba kyslíku
- TDS.....celkové rozpuštěné látky (total dissolved solids)
- TOCcelkový obsah organického uhlíku
- OVodpadní voda
- NL.....nerozpuštěné látky
- N_{celk} , N_ccelkový dusík
- P_{celk} , P_c celkový fosfor
- PAHpolycyklické aromatické uhlovodíky
- PCB.....polychlóvané bifenyly
- ATS.....automatická tlaková stanice
- POP.....perzistentní organické látky (persistent organic pollutant)
- ČOV.....čistírna odpadních vod
- MTBEMethyl terciální butyl-éter
- LC-MSkapalinová chromatografie s tandemovou hmotností spektrometrií (liquid chromatography–mass spectrometry)
- PPCP.....léčiva a produkty osobní péče (pharmaceuticals and personal care products)
- E1estron
- R217 β -estradiol
- E3.....estriol
- EE217 α -ethinylestradiol
- DES.....diethylstilbestrol
- MPG α -methylphenylglycin

SEZNAM PŘÍLOH

- A. Technologické schéma linky
- B. Situace terciárního stupně M 1:200