

SS02030008

CENTRUM ENVIRONMENTÁLNÍHO VÝZKUMU

ODPADOVÉ A OBĚHOVÉ HOSPODÁŘSTVÍ A ENVIRONMENTÁLNÍ BEZPEČNOST

Zpráva o řešení

WP2.A Kontaminace vodního prostředí za rok 2022



ÚSTAV CHEMICKÝCH
PROCESŮ AV ČR
INSTITUTE OF CHEMICAL
PROCESS FUNDAMENTALS
OF THE ASCR



Hlavní řešitel: Miroslav Váňa (VÚV TGM)

Spoluřešitelé: Pavel Krystyník (ÚCHP)
Tomáš Cajthaml (UK)
Jan Najser (VŠB-TUO)

Garant MŽP: Mgr. Martin Udatný, Ph.D.

Reportovací období: 1. 1. – 31. 12. 2022

Obsah:

1. Úvod	3
2. Plán činnosti na rok 2022	3
3. Řešení pracovního balíčku 2.A v roce 2022	5
3.1 Řešení dílčího cíle 2.A.1.....	5
3.2 Řešení dílčího cíle 2.A.2.....	6
3.3 Řešení dílčího cíle 2.A.3.....	7
3.4 Řešení dílčího cíle 2.A.4.....	13
3.5 Řešení dílčího cíle 2.A.5.....	15
4. Závěr	19
5. Příloha - Rešerše metody regenerace aktivního uhlí.....	20

1. Úvod

Výzkumná zpráva za řešení pracovního balíčku 2.A Kontaminace vodního prostředí shrnuje postup řešení a prezentuje výsledky dosažené za rok 2022. Tato výzkumná zpráva je podkladem pro řešitele výzkumného balíčku, pro řešitele projektu CEVOOH, a dále pro odborného garanta MŽP a je řazena podle jednotlivých řešených dílčích cílů.

2. Plán činnosti na rok 2022

Výzkum WP2.A je zaměřen na problematiku znečištění vodního prostředí léčivými látkami, jejich rezidui, metabolity a případně dalšími rizikovými látkami a na riziko mikrobiálního zatížení povrchových vod odpadními vodami z ČOV. Vzhledem k tomu, že jednotlivé dílčí cíle jsou hodně provázány, aktivity v jednotlivých dílčích cílech se vzájemně doplňují.

V následujícím tabulkovém přehledu jsou uvedeny milníky, které byly plánovány na rok 2022 i s komentářem jejich dosažení.

Milníky za rok 2022

Název milníku	Krátký popis	Termín	Splnění a komentář
M.2.A.1	Zhodnocení používaných technologií a analýza jejich použitelnosti na běžných ČOV v ČR	12/2022	Milník dosažen. V ČR je možné použít technologie založené na adsorpčních nebo pokročilých oxidačních procesech, případně v kombinaci.
M.2.A.2	Revize databáze ČOV a doplnění technických a hydrologických parametrů	12/2022	Milník dosažen. Postupně budou dále technické a hydrologické informace zpřesňovány.
M.2.A.3	Analýza toků léčiv a jejich metabolitů a možnosti jejich odklonů ze stokové sítě	12/2022	Milník částečně dosažen. Analýza toků léčiv a možnosti odklonu bude pokračovat ještě v roce 2023 v závislosti na dalších dodaných dotaznících.
M.2.A.3	Analýza současných technologických postupů řešení a zneškodňování roztoků léčivých látek	12/2022	Milník částečně dosažen. Analýza bude pokračovat ještě v roce 2023

M.2.A.4	Zpracování přehledu ČOV a charakteristika průtokových poměrů v recipientech odpadních vod z pohledu mikrobiálního znečištění. Shromáždění dostupných mikrobiologických dat	12/2022	Milník částečně dosažen. Charakteristiky průtokových poměrů analýzy bude pokračovat ještě v roce 2023.
M.2.A.5	Analýza trendů spotřeby léčivých přípravků, aktualizace informací o struktuře nově používaných látek a jejich možných vlivech na vodní prostředí, studování vlivu struktury látek a jejich fyzikálně – chemických vlastností na možné způsoby jejich odstraňování a vliv na vodní prostředí	12/2022	Milník dosažen. Informace o spotřebách léčiv byly prezentovány na konferenci životní prostředí – prostředí pro život 2022 v září minulého roku.
M.2.A.5	Zpracování a schválení metodiky	12/2022	Řešení milníku odloženo. Zpracování a odevzdání metodiky po dohodě s garantem odloženo z důvodu vydání nových právních předpisů EU.

Výstupy za rok 2022:

V roce 2022 pokračovaly práce na řešení výstupů jednotlivých dílčích cílů projektu. Dokončení výstupů je však plánováno až na další roky řešení projektu. V roce 2022 byla plánovaným výstupem pouze výzkumná zpráva za 2. rok řešení projektu (tato zpráva).

Původně byla plánovaným výstupem také metodika negativního ovlivnění vodního prostředí vypouštěnými léčivými látkami, ale její odevzdání bylo po dohodě s garantem odloženo (více informací v kapitole Řešení dílčího cíle 2.A.5).

3. Řešení pracovního balíčku 2.A v roce 2022

V následující části jsou podrobně popsány práce na řešení jednotlivých dílčích cílů a jejich hlavní výsledky za rok 2022.

3.1 Řešení dílčího cíle 2.A.1

Analýza stávajících technologií pro eliminaci léčivých látek, jejich reziduí, metabolitů a dalších rizikových látek z kalů i vypouštěných odpadních vod z čistíren odpadních vod a ověření možnosti provozně použitelných technologií pro odstraňování léčivých látek z odpadní vody.

V roce 2022 pokračovaly práce na získávání a aktualizaci znalostí ohledně technologií odstraňování léčiv na ČOV. V návaznosti na výsledky rešerše z prvního roku řešení projektu (název *Rešerše technologií pro eliminaci léčivých látek z odpadní vody*), byly aktualizované závěry rešerše prezentovány na konferenci Životní prostředí – prostředí pro život 2022, kterou pořádala Cenia v prostorách Národní technické knihovny ve dnech 12. – 14. září 2022. V přednášce byly konkrétně shrnuty poznatky ohledně technologií k eliminaci léčiv a produktů osobní péče (PPCPs) z odpadní vody. Přednáška se zaměřovala na pokročilé technologie, které lze použít za technologickou linkou ČOV – konkrétně pokročilé oxidační procesy (AOP) a adsorpční procesy. Byly představeny principy technologií, jejich výhody a nevýhody a konkrétní výsledky provozu technologií k eliminaci léčiv. V závěru přednášky byla zmíněna možnost kombinace AOP s adsorpcí pro dosažení ještě účinnějšího odstranění PPCPs z vody. Přednáška *Overview of technologies to eliminate pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater (Přehled technologií k eliminaci léčiv a produktů osobní péče (PPCPs) z odpadní vody* je on-line k dispozici [zde](#).

Dále se v návaznosti na výše zmíněnou rešerši řešitelé z VŠB-TUO zabývali možnostmi regenerace aktivního uhlí a vypracovali k tomuto tématu novou rešerši. Regenerace aktivního uhlí by umožnila opakované použití aktivního uhlí, což významně snižuje množství odpadu i ekonomické náklady. V rešerši jsou popsány nejpoužívanější metody regenerace – tedy termická a chemická regenerace a regenerace s použitím pokročilých metod. Jednotlivé metody jsou v rešerši představeny a jsou v ní diskutovány jejich výhody a nevýhody a vyhodnocena jejich použitelnost. Z rešerše vyplývá, že jako nejsnadněji aplikovatelná metoda se jeví termická metoda, případně mikrovlnná termická metoda. V tomto tématu budou řešitelé pokračovat i v dalším roce řešení projektu. Předpokládá se i reálné provedení regenerace nasyceného aktivního uhlí v laboratorních podmínkách. Rešerše na téma Metody regenerace aktivního uhlí je součástí této průběžné výzkumné zprávy na konci dokumentu (5. příloha – Rešerše metody regenerace aktivního uhlí).

Ve spolupráci s řešením dílčího cíle 2.A.3 probíhaly také experimentální práce na realizaci a odzkoušení možností použití zařízení pro fyzikální způsob zpracování odpadů a jeho využití při čištění odpadních vod za použití elektrostatického pole. Podrobnější informace jsou uvedeny v kapitole 3.3 Řešení dílčího cíle 2.A.3.

3.2 Řešení dílčího cíle 2.A.2

Analýza stávajících největších zdrojů znečištění povrchových zdrojů léčivými látkami a jejich metabolismy.

V roce 2022 byla provedena revize dostupných databází ČOV a doplnění technických parametrů ČOV a především hydrologických parametrů jejich recipientů:

1. Stanovení průměrných průtoků v místech vypouštění z komunálních ČOV nad 100 připojených obyvatel. Práce byly provedeny ve spolupráci s odd. HEIS VUV. Průtoky v místech vypouštění byly odvozeny z reálných velikostí povodí profilů vypouštění a příslušnou extrapolací dokumentovaných dat z měrných profilů hydrometrické sítě ČR.
2. Kategorizace souboru ČOV podle průtoku v místě vypouštění a podle kapacity (založené na stabilním údaji „počet připojených obyvatel“). Práce vycházely z revize dosavadní pracovní databáze (ukazatel „počet připojených obyvatel“ se meziročně mění jen mírně). Pro ČOV nad 10000 připojených obyvatel (> 60% obyvatelstva ČR) bylo zpracováno „pořadí“ ovlivnění recipientu vypouštěním standardně čištěných komunálních odpadních vod, tedy úroveň rizika pro recipient při průměrném průtoku a při 25% Qd.
3. Zahájení dokumentace dostupných technických parametrů ČOV s nejvýznamnějšími účinky na recipient v jednotlivých stanovených kategoriích. Pro kategorii ČOV <10000 připojených se jako základní problém/neznámá veličina projevuje podíl odpadních vod vypuštěných odlehčením při srážkových příhodách. Některé ČOV v databázi uvádějí podíl „srážkových vod“ apod., ale problém asi bude muset být řešen jiným metodickým přístupem.

Výsledek: Byla zpracována databáze komunálních ČOV v ČR, obsahující celkem 3 239 ČOV. Byla doplněna o data charakterizující jejich recipienty, tj. vodní toky v místě vypouštění odpadních vod. Základní data jsou řád toku (Strahler) a průměrný průtok (Qd) v bodě vypouštění. Data byla získávána většinou extrapolací podle polohy základních měrných profilů průtoků a podle ploch dílčích povodí profilů vypouštění.

Databáze byla rozdělena do velikostních tříd podle počtu připojených obyvatel:

- >10 000 (132 ČOV)
- 2000 – 9 999 (434 ČOV)
- 1000 – 1 999 (592 ČOV)
- 100 – 999 (2 135 ČOV)
- Neuvedeno (383 ČOV)

Ukázalo se, že databáze má řadu problematických položek, zejména v oblasti ČOV pod 1000 připojených obyvatel. Vedle nejistoty v podílu přísunu odpadních vod do recipientu odlehčením je to především nejistota odvození průměrného průtoku (Qd) z mapových podkladů. V roce 2023 proto bude postupně doplňována v oblastech:

- (1) Detaily míst vypouštění (do bezejmenných toků a alternativy do toků vyšších řádů).
- (2) Revize odhadů průměrných průtoků zatížených vysokou nejistotou. Pořadí (priority) těchto prací se řídí údaji počtu připojených obyvatel a podle řádu toku a je nutno je realizovat „manuálně“, tj. probíráním podkladů pro každou ČOV a příslušné dílčí povodí.

Práce budou pokračovat v roce 2023. Předpokládá se i místní ověřování, především pro ČOV kategorie nad 2000 a 1000 připojených obyvatel. V roce 2023 se dále předpokládá modelování aktuální zátěže recipientů za průtoků v režimu „sucho“. Z výsledků budou stanoveny priority dalšího sledování jednotlivých ČOV v jednotlivých velikostních kategoriích podle poměru vypouštění a průtoků v recipientu.

3.3 Řešení dílčího cíle 2.A.3

Analýza využitelných postupů a technologií k předcházení vniku léčivých látek do kalů i do vypouštěných vyčištěných odpadních vod

V návaznosti na analýzu hlavních vstupů (zdrojů) léčivých látek a jejich metabolitů do kanalizace byl v roce 2022 připraven dotazník, který se distribuuje do zdravotnických zařízení (ústavů zdravotní a sociální péče) v ČR. Výběr nejvýznamnějších z těchto „hot-spot“ zařízení byl určen klasifikací dle kategorie určené počtem pracovníků.

Do výčtu nejdůležitějších zdrojů farmak není zahrnuta ambulantní a stomatologická péče, dále pak veterinární péče a chov hospodářských zvířat. Důvodem nezahrnutí ambulantní, stomatologické a veterinární péče je velké množství těchto zařízení v ČR (téměř 30 000) s malým dopadem na odpadní vody. U chovu hospodářských zvířat se jedná spíše o difuzní znečištění.

Dosud bylo přijato zpět pouze minimum odpovědí a z tohoto důvodu proběhne vyhodnocení dotazníkového šetření v průběhu roku 2023. Na začátku roku se zaměříme na možné způsoby zvýšení šancí k získání odpovědí – např. zaslání dotazníku konkrétní osobě místo podatelny nebo centrálního e-mailu, telefonické domluvy, možnost poslání dotazníku i v pdf (rozpracovaný Google dotazník nelze uložit), rozšíření počtu oslovených zařízení aj.

Náhled na úvodní text dotazníku, který je připraven ve Formulářích Google (tzv. Google dotazník) je na následujícím obrázku.

**VÝZKUMNÝ ÚSTAV
VODOHOSPODÁŘSKÝ
T. G. MASARYKA**
veřejná výzkumná instituce

Nakládání s odpadními vodami z ústavů zdravotní a sociální péče

Vážená paní, vážený pane,

v rámci projektu Centrum environmentálního výzkumu: Odpadové a oběhové hospodářství a environmentální bezpečnost (CEVOOH) pracovního balíčku Kontaminace vodního prostředí, který je řešen ve spolupráci Výzkumného ústavu vodohospodářského T. G. Masaryka, Ústavu chemických procesů Akademie věd ČR, Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy a VŠB – Technické univerzity v Ostravě, se mimo jiné zabýváme možnostmi zachytu farmak přímo u jejich zdrojů, kterými jsou i ústavy zdravotní a sociální péče.

Důležitým východiskem pro řešení našeho úkolu je detailní znalost skutečného stavu nakládání s odpadními vodami v různých typech ústavů zdravotní a sociální péče. Z tohoto důvodu se na Vás obracíme s prosbou o spolupráci, a to formou vyplnění přiloženého dotazníku. Otázky v dotazníku jsou zaměřeny na produkci různých typů odpadních vod, jejich odvádění, předčištění, případný provoz vlastních čistíren odpadních vod, podmínky vypouštění do kanalizace a způsoby nakládání s inkontinenčními pomůckami a sáčky na moč.

Vaše odpovědi budou sloužit pro potřeby řešitelů projektu a jeho zadavatele, kterým je Ministerstvo životního prostředí. Zpracování dotazníků bude anonymní, s vyhodnocením získaných údajů dle zadaného parametru (např. typ a velikost zařízení; lokalizace v rámci velikostní kategorie obce, aj..)

Za ochotu a vynaložený čas Vám předem velmi děkujeme.

Samotný dotazník má celkem 25 otázek a je rozdělen do čtyř tematických sekcí. První sekce se zaměřuje na úvodní otázky ohledně odpadních vod – jaké druhy odpadních vod v zařízení vznikají, jak je s nimi nakládáno nebo jestli jsou před vypuštěním do kanalizace desinfikovány. Druhá sekce se týká těch zdravotnických zařízení, která disponují vlastní čistírnou odpadních vod. Otázky jsou zde zaměřeny na popis technologie, uvedení ČOV do provozu, sledované parametry uložené kanalizačním řádem nebo průměrnou produkci odpadních vod. Třetí sekce se věnuje způsobu nakládání s inkontinenčními pomůckami a sáčky na moč – tedy jestli jsou v zařízení tyto pomůcky používány a jak jsou následně likvidovány. Poslední sekce se zaměřuje na zařazení zdravotnického či sociálního zařízení podle velikosti, kraje, zařazení dle charakteru, počtu lůžek a průměrné obsazenosti lůžek.

Ze získaných informací plyne, že nakládání s odpadní vodou se zvýšenou koncentrací léčivých látek se nenakládá žádným speciálním způsobem a běžně je tato odpadní voda odváděna do kanalizace společně s ostatními proudy odpadní vody. To se týká i zacházení se sáčky s močí,

T A
Č R

Projekt SS02030008 **Centrum environmentálního výzkumu: Odpadové a oběhové hospodářství a environmentální bezpečnost (CEVOOH)** je spolufinancován se státní podporou Technologické agentury ČR v rámci **Programu Prostředí pro život**.

kde je jejich obsah vyléván do toalety či výlevky. V rámci řešení byl navázán první kontakt s řešiteli z PVK, a.s., kteří budou testovat řešení problematiky odstraňování farmak v Thomayerovu Nemocnici v Krči.

Ve spolupráci s řešením dílčího cíle 2.A.1 probíhaly také experimentální práce na realizaci a odzkoušení možnosti použití zařízení pro fyzikální způsob zpracování odpadů a jeho využití při čištění odpadních vod za použití elektrostatického pole.

U zařízení pro fyzikální zpracování odpadů „Device for physical waste treatment - EP 2388068, byl vybudován nový reakční prostor pro působení elektrostatického pole, který umožní experimentálně vyzkoušet zařízení i v procesu snižování vybraných polutantů u komunálních i průmyslových odpadních vod (cíleno zejména na eliminaci léčiv). Zařízení bylo původně laboratorně využíváno pro snižování koncentrace problematických polutantů ve vybraných typech odpadů za účelem jejich znovuvyužití - materiálového (hnojivé nebo rekultivační směsi), nebo energetického (tvorby tuhých alternativních vícesložkových směsných paliv). Jednalo se např. o čistírenské kaly z komunálních a průmyslových čistíren odpadních vod, papírenské kaly, plasty, odpady z úpravy uhlí, odpady z potravinářského průmyslu a další.

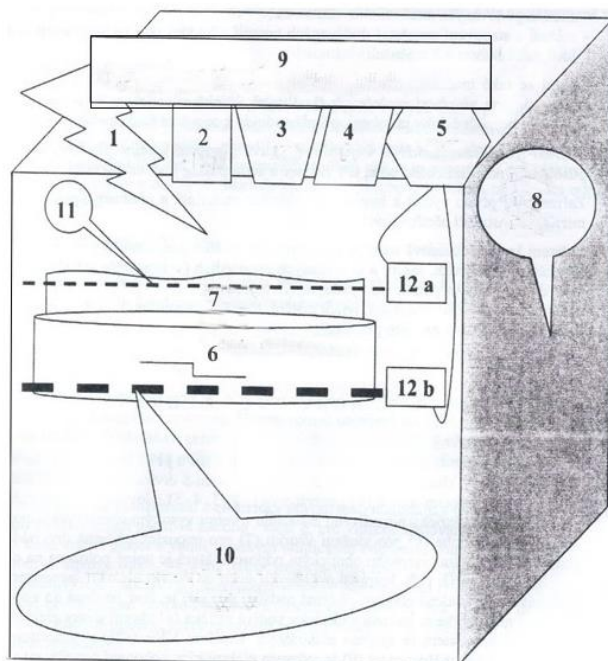
V roce 2022 byly práce konkrétně zaměřeny na návrh, odladění, odzkoušení a úpravy reakčního prostoru, který zahrnuje elektrody, kazetový prostor se šnekem, zásobní nádobu, havarijní vanu, peristaltické čerpadlo, propojení cirkulace vzorku, propojení se zdrojem vysokého napětí (VN) a řízení chodu čerpadla. Jednalo se převážně o výrobu a odladění jednotlivých komponentů (první vyhotovení s korekcemi – opravami a úpravami prvotního návrhu). Velká pozornost byla věnována zkouškám těsnosti, funkčnosti jednotlivých komponentů a bezpečnosti práce s vysokým napětím (aktuálně do 20 kV). Zařízení a způsob fyzikálního zpracování odpadu je možno využít samostatně nebo ve vhodné kombinaci s jinými technologiemi a postupy (např. biotechnologiemi). Použití zařízení je cíleno na snižování obsahu hůře rozložitelných, vysoce škodlivých polutantů, např. xenobiotika, farmaka, perzistentní organické látky (POPs) jako jsou polychlorované bifenylly (PCBs), nebo polyaromatické uhlovodíky (PAHs).

Velmi důležité bylo zakomponování nových součástí do stávajícího experimentálního zařízení pro snižování nebezpečných vlastností odpadů kombinovanými fyzikálními způsoby úpravy (dle EP 2 388 068). Toto zařízení využívalo a využívá vybraná jednotlivá nebo kombinovaná působení ultrazvuku, fokusovaného mikrovlnného pole, jiskrového výboje, elektrostatického pole a UV záření, a to za účelem snižování nebezpečných vlastností odpadů, dané přítomností nebezpečných látek, a to pro další využití (materiálové nebo energetické) či jen pro jejich samotnou eliminaci. To si vyžadovalo úpravu, kontrolu a napojení stávajícího zdroje vysokého napětí, včetně využití základního měření a regulace (napětí, el. proudu, doby expozice, hlášení provozu a poruchy zdroje VN). Součástí napojování byla i kontrola napojení na uzemnění, ochranu a jištění zařízení.

Koncem roku po zprovoznění zkušebního, experimentálního laboratorního zařízení byla provedena první série laboratorních experimentů na reálné odpadní vodě komunální ČOV. Okrajově, ve spolupráci s VŠB TU Ostrava (doc. Dr. Ing. Radmilou Kučerovou), bylo

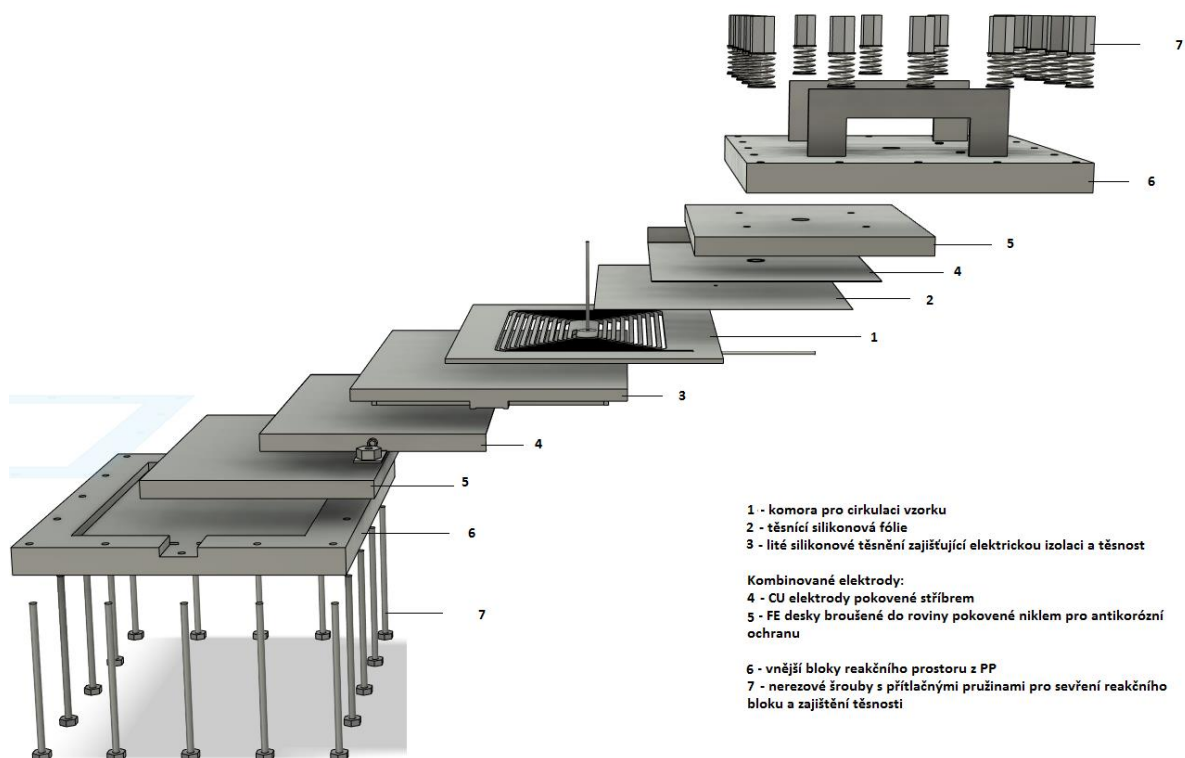
provedeno odzkoušení možnosti použití zařízení při aplikaci vybraných bakterií rodu *Rhodococcus* a *Pseudomonas* – pro proces bioremediace, biodegradace vybraných škodlivin.

Na následujícím obrázku je schéma původního zařízení ro fyzikální zpracování odpadů „Device for physical waste treatment - EP 2388068, s datem zápisu dne 22. 8. 2014“.



1,2,3,4,5- generátory silových polí /jiskrový výboj – vysokotepečná plazma, mikrovlnné pole, ultrazvuk, UV záření, elektrostatické pole - studená plazma/, **6-** plastová vana (nádobna na vzorek), **7-** zkoumaný vzorek, **8** -Faradayova klec, **9-** posuvný most, **10, 11-** vodivá kovová mřížka, **12a,b-** přívodní kabely VN

Na následujícím obrázku je schéma nového pracovního prostoru. Tento nový pracovní prostor je součástí zařízení pro fyzikální zpracování odpadů Device for physical waste treatment - EP 2388068, není samostatně funkčním celkem. Jedná se o zařízení pro úpravu tekutých vzorků odpadních vod v elektrostatickém poli, a to mezi dvěma deskovými elektrodami, s konstrukcí do napětí 50 KV.



Na následující fotografii je celkový pohled na modifikované zařízení pro fyzikální zpracování odpadů - EP 2388068 na odpadní vody.



T A
Č R

Projekt SS02030008 **Centrum environmentálního výzkumu: Odpadové a oběhové hospodářství a environmentální bezpečnost (CEVOOH)** je spolufinancován se státní podporou Technologické agentury ČR v rámci **Programu Prostředí pro život**.

Pracovní postup pro uvedení modifikovaného zařízení pro fyzikální zpracování odpadní vody do provozu je následující:

- Složené reakční zařízení připojíme vstupní hadicí na výstupní vývod čerpadla a výstupní hadici reakčního zařízení vložíme do spodní části nádržky pro vzorek.
- Na vstup čerpadla připojíme PVDF hadici, kterou vložíme do horní části nádrže na vzorek. Čerpadlo je samonasávací a není nutné jej zaplavit před jeho uvedením do chodu.
- Připojíme konektor napájení čerpadla na svorkovnici čerpadla.
- Nádrž na vzorek naplníme vzorkem vody (maximálně 5 litrů vzorku).
- Napájecí zdroj čerpadla připojíme k síťovému napájení.
- Na ovládacím panelu čerpadla nastavíme požadovanou rychlost průtoku.
- Po cca 2 minutách provedeme kontrolu těsnosti.
- V případě netěsnosti mírně dotáhneme příslušné obvodové matice v místě úniku a zkoušku opakujeme. Jestliže zařízení těsní, pokračujeme dále.
- Vývody z VN zdroje připojíme na příslušné připojovací body na zařízení.
- Uzavřeme pracovní prostor (Faradayova klec), ve kterém je reakční kazetové zařízení se šnekem uloženo.
- Uvedeme do chodu VN zdroj.
- Před odběrem každého vzorku je třeba vypnout VN zdroj.

Zařízení je možné čistit buďto důkladným proplachem demineralizovanou vodou, nebo kompletním rozložením a důkladným očištěním vnitřního pracovního prostoru. Všechny vnitřní části jsou omyvatelné mýdlovou vodou.

Na závěr je uveden přehledný souhrn prací, které byly v roce 2022 provedeny v rámci modifikace zařízení pro fyzikální zpracování odpadu na zařízení pro zpracování odpadní vody (uvedeno podle na sebe navazujících činností):

- Návrh reakčního prostoru (elektrody, kazetový prostor se šnekem, zásobní nádoba, havarijní vana, řízené čerpadlo)
- Výroba a ladění jednotlivých komponentů (první vyhotovení s korekcemi – opravami)
- Zkoušky těsnosti a funkčnosti jednotlivých komponentů
- Zakomponování nových součástí do stávajícího experimentálního zařízení pro snižování nebezpečných vlastností odpadů kombinovanými fyzikálními způsoby úpravy (dle EP 2 388 068)
- Úprava a kontrola, napojení stávajícího zdroje vysokého napětí, včetně využití základního měření a regulace (napětí, el. proudu, doby expozice, hlášení provozu a poruchy zdroje VN)
- Kontrola uzemnění, ochrany a jištění zařízení
- První série laboratorních experimentů na odpadních vodách z komunální ČOV
- Bezpečnost a ochrana zdraví při práci – zvláště s prací s vysokým napětím
- Odkoušení možnosti aplikace vybraných bakterií rodu *Rhodococcus* a *Pseudomonas* – proces bioremediace a biodegradace ve spolupráci s VŠB TU Ostrava

Na základě výsledků chemických analýz budou určeny další experimentální činnosti a úpravy zařízení. Práce budou směřovat k podání užitého vzoru pracovního prostoru u modifikace zařízení pro snižování nebezpečných vlastností odpadů kombinovanými fyzikálními způsoby úpravy (dle EP 2 388 068) pro oblast odpadní vody, aktuálně se zaměřením na odstraňování farmak.

3.4 Řešení dílčího cíle 2.A.4

Výzkum a identifikace mikrobiálního zatížení povrchových vod odpadními vodami z ČOV v ČR

Další etapa řešení je zaměřena na identifikaci ovlivnění recipientů mikrobiálním znečištěním vypouštěných odpadních vod. Pro posuzování míry hygienického rizika, představovaného recipienty odpadních vod budou použity hodnoty ovlivnění recipientu Q_{prum} a $25\%Q_{prum}$ z dílčího cíle 2.A.2. Problematické je získání údajů o mikrobiálním zatížení recipientů, které není v ČR systematicky monitorováno.

V roce 2022 byla prověřena míra zatížení recipientu mikrobiálním znečištěním a rozdíly mezi obdobím normálních průtoků a stavu do 24 hodin po dešti (viz Tabulka).

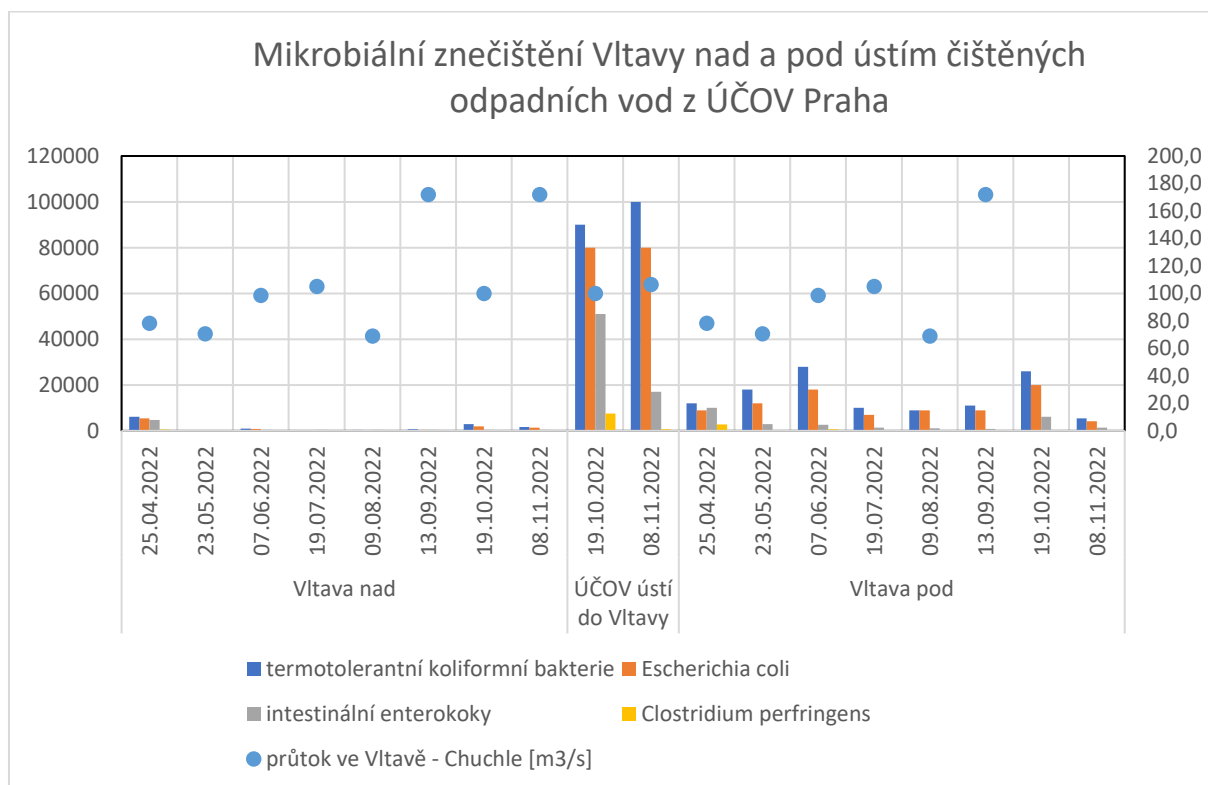
Odběrový profil	datum	situace	Termotolerantní koliformní bakterie	<i>Escherichia coli</i>	Intestinální enterokoky	<i>Clostridium perfringens</i>	průtoky Chuchle
			KTJ/100 ml	KTJ/100 ml	KTJ/100 ml	KTJ/100 ml	m ³ /s
Vltava nad ÚČOV	IV-22	po dešti	6 200	5 400	4 800	520	110
Vltava pod ÚČOV	IV-22	po dešti	12 000	9 000	10 000	2 800	110
rozdíl-navýšení			5 800	3 600	5 200	2 280	
% navýšení			94	67	108	438	
podíl pod/nad			2	2	2	5	
Vltava nad ÚČOV	V-22	normální	100	80	200	70	80
Vltava pod ÚČOV	V-22	normální	18 000	12 000	3 000	300	80
rozdíl-navýšení			17 900	11 920	2 800	230	
%			17 900	14 900	1 400	329	
podíl pod/nad			180	150	15	4	

Uvedené údaje násobně převyšují hodnotu ovlivnění recipientu, vypočtenou v dílčím cíli 2.A.2, která pro ÚČOV Praha činí 1,239 při Q_{prum} a 4,699 při $25\%Q_{prum}$. Zjištěná data ukázala, že i při velkém naředění velmi vodným tokem (Vltavou), nastává jeho silné ovlivnění přísunem mikroorganismů všech indikátorových skupin, které je významně vyšší při nižším, resp. normálním průtoku vody, kdy jsou vyčištěné odpadní vody více naředěny větším objemem vody v toku. Naopak při normálním stavu není Vltavou přinášeno zvýšené znečištění již na kontrolní profil nad výpustí odpadních vod, jako po silných deštích.

Vysoké počty indikátorových mikroorganismů mohou poukazovat na zvýšená hygienická rizika recipientů, i při vysokých účinnostech jejich odstraňování v ČOV. Současná úroveň znalostí výskytu patogenních mikroorganismů ve vodách, ukazuje na možný výskyt a přežívání širokého spektra patogenů v odpadních a povrchových vodách. Jako nejčastější a nejzávažnější bakteriální, virové a parazitární patogenní mikroorganismy ve vodách jsou uváděny (Ramírez-Castillo a kol., 2015; Tiong Gim, AW., Rose J.B., 2012): *Campylobacter jejuni*, *Escherichia coli*, *Legionella pneumophila*, *Mycobacterium avium*, *Salmonella enterica*, *S. typhi*, *Shigella spp.*, *Yersinia enterocolitica*, *Burkholderia pseudomallei*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Vibrio cholerae*, *Helicobacter pylori*, *Clostridium sp.*, adenoviry, noroviry, enteroviry, virus hepatitidy A a E, rotaviry, sapoviry, astroviry, amfizoické améby a jiné améby (*Naegleria fowleri*), *Cryptosporidium parvum*, *C. cayetanensis*, *Entamoeba histolytica*, *Giardia lamblia*, *Toxoplasma gondii*.

Dalším rizikem, spojeným s vypouštěním odpadních vod do toků je možný přenos antibiotické rezistence (ABR), jehož jedním z nejvýznamnějších rezervoárů, je mikrobiom odpadních vod. V návaznosti na výsledky řešení dílčího cíle 2.A.3 bude proveden výběr nejužívanějších antibiotik, jejichž ABR bude vhodné sledovat v recipientech odpadních vod.

Ve druhé polovině roku byly práce zaměřeny na ověření zatížení recipientu mikrobiálním znečištěním vypouštěných odpadních vod na pilotní lokalitě řeky Vltavy pod ÚČOV Praha a jeho ovlivnění průtokem vody v recipientu. Údaje potvrdily silné ovlivnění toku mikrobiální kontaminací ve všech sledovaných indikátorech fekální kontaminace, tj. termotolerantní koliformní bakterie, *Escherichia coli*, intestinální enterokoky a *Clostridium perfringens* (viz Obr.).



Další aktivity byly zaměřeny na screening výskytu antibioticky rezistentních kmenů *E. coli* a enterokoků diskovou difuzní metodou v nečištěných odpadních a povrchových vodách. Celkem 28 vzorků bylo získáno na přítocích do ČOV Vrapice (Kladno), Praha, Litoměřice, Neštětice, Karlovy Vary a Beroun. Pro testování *E. coli* byla vybrána sada 20 antibiotik, používaných v ČR. Významná míra inhibice růstu *E. coli* ze vzorků odpadních vod byla pozorována u Tobramycinu, Gentamycinu a Amikacinu. Enterokoky byly testovány na 6 antibiotik. Inhibice růstu enterokoků ze vzorků odpadních vod byla zjištěna pro Ampicilin a Ciprofloxacin (8 % vzorků). Ve 21 vzorcích povrchových vod byla u vyizolovaných *E. coli* zjištěna rezistence na Ampicilin ve 48 %, Gentamicin, ve 38 %, Ciprofloxacin ve 29 % a Ceftazidim v 10 % vzorků. Ve 31 vzorcích povrchových vod testovaných na přítomnost rezistentních enterokoků byla rezistence zjištěna pouze u 3 % vzorků na Ciprofloxacin.

Některé aktivity dílčího cíle 2.A.4 byly prováděny společně s řešením interních grantů VÚV.

3.5 Řešení dílčího cíle 2.A.5

Výzkum a identifikace množství a druhů používaných léčivých látek a kvalifikovaný odhad míry negativního ovlivnění vodního prostředí vypouštěním odpadních vod s obsahem těchto látek

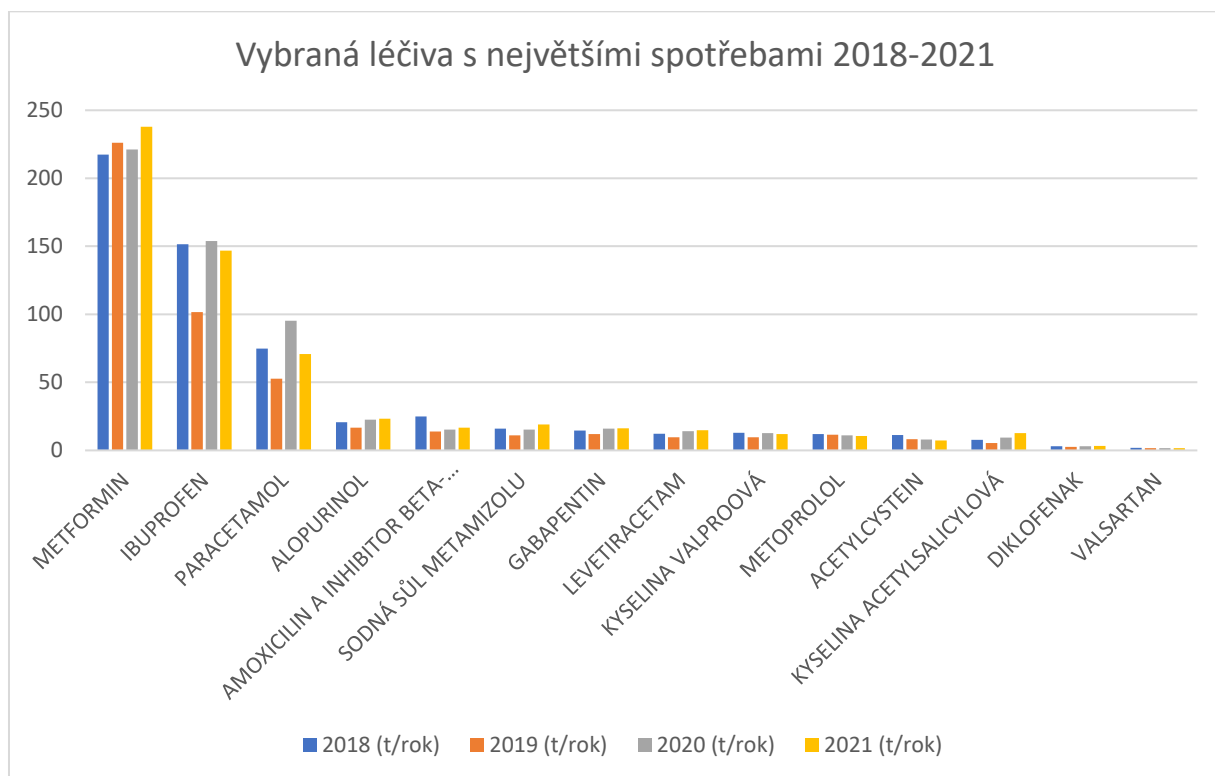
Pro analýzu trendů spotřeby léčivých přípravků v České republice využíváme veřejně dostupná data Státního ústavu pro kontrolu léčiv (SÚKL). SÚKL je pověřen dohledem nad distribucí a prodejem léčiv v ČR. Analýza je prováděna z údajů o dodávkách léčivých přípravků do lékáren a jiných zdravotnických zařízení s rozlišením podle ATC (kódy odpovídají indexu ATC podle WHO) a cesty podání.

V roce 2022 byla doplněna data o spotřebě léčivých přípravků v České republice za rok 2021 (data jsou reportována s určitým zpožděním) a byla provedena analýza trendů spotřeby léčivých přípravků v ČR za roky 2018-2021. K jednotlivým léčivým přípravkům je vždy uvedena jejich anatomicko-terapeuticko-chemická klasifikace (kód a název ATC), cesta podání, počet distribuovaných balení, finance, počet definovaných denních dávek celkem (DDD celkem) a počet doporučených denních dávek na 1 000 obyvatel a den (DDD/1000 ob/den). Byl aktualizován seznam nejvýznamnějších léčiv s největšími spotřebami.

Vybraná léčiva s největšími spotřebami (srovnání mezi lety 2018 až 2021):

	2018 (t/rok)	2019 (t/rok)	2020 (t/rok)	2021 (t/rok)
METFORMIN	217	226	221	238
IBUPROFEN	152	102	154	147
PARACETAMOL	75	53	95	71
ALOPURINOL	21	17	23	23
AMOXICILIN A INHIBITOR BETA-LAKTAMASY	25	14	15	17
SODNÁ SŮL METAMIZOLU	16	11	15	19
GABAPENTIN	15	12	16	16
LEVETIRACETAM	12	10	14	15
KYSELINA VALPROOVÁ	13	10	13	12
METOPROLOL	12	11	11	11
ACETYLCYSTEIN	11	8	8	7
KYSELINA ACETYLSALICYLOVÁ	8	5	9	13
DIKLOFENAK	3	2	3	3
VALSARTAN	2	2	2	2

V množství (t/rok) za všechny sledované roky jasně dominovalo antidiabetikum metformin, a poté běžně používaný ibuprofen (nesteroidní antiflogistikum) a paracetamol (analgetikum a antipyretikum).



Ve spotřebě léčiv v jednotlivých letech období 2018 - 2021 pro nejvíce užívané látky nejsou významné rozdíly. Spektrum látek s roční spotřebou více než 5 milionů definovaných denních dávek (DDD) je v jednotlivých letech víceméně stejné - z celkově vykazovaných cca 2 000 léčiv se jedná o přibližně 200 látek. Spotřeba léčiv v České republice odpovídá spotřebám v zemích s dostupnou zdravotní péčí. Celosvětově je z léčiv nejvíce spotřebován metformin a ibuprofen a stejně je tomu tak i v ČR (roční spotřeby vyšší než 100 tun).

Probíhá hodnocení vlivu farmak na vodní prostředí na základě jejich struktury, chemicko-fyzikálních vlastností a chování ve vodním prostředí. Většinou se jedná o polární látky s (velmi) složitou chemickou strukturou. Některé z nich mohou být toxické, mutagenní nebo endokrinně disruptivní – obecně kontinuální přísun při velmi nízkých koncentracích a limitovaná degradabilita vede ke kumulaci v prostředí – označují se jako tzv. pseudoresistentní. Omezení spotřeby léčiv u primárního zdroje, tedy populace, není reálné. Nutné je hledat způsoby, jak zabránit vnosu farmak do životního prostředí, tj. odstranit je z odpadní vody (a v čistírenských kalech).

Dále probíhá analýza spotřeby léčivých přípravků, které jsou podávány jako kombinace více léčivých látek nebo těch, u nichž je definovaná denní dávka vyjádřena v jiných než hmotnostních jednotkách.

V roce 2022 byly prezentovány vybrané výstupy tohoto dílčího cíle na konferenci Životní prostředí – prostředí pro život 2022, kterou pořádala Cenía v prostorách Národní technické knihovny ve dnech 12. – 14. září 2022. V přednášce byly konkrétně shrnuty poznatky ohledně výskytu léčiv v životním prostředí, jejich chemických a fyzikálních vlastnostech a laboratorního stanovení. Dále zde byla uvedena nejvýznamnější česká i evropská legislativa a představena

vyhodnocená data z let 2018 – 2020 z databáze SÚKL. Prezentace Analysis of the consumption of pharmaceuticals in the Czech Republic je k dispozici on-line [zde](#).

Termín zpracování Metodiky negativního ovlivnění vodního prostředí vypouštěnými léčivými látkami byl odložen na rok 2024, protože teprve v druhé polovině roku 2022 byly zveřejněny legislativní návrhy EU týkající se regulace konkrétních léčivých přípravků. Jedná se o revizi Směrnice ustavující rámec pro činnost Společenství v oblasti vodní politiky (2000/60/ES), Směrnici o ochraně podzemních vod před znečištěním a zhoršováním stavu (2006/118/ES), Směrnice o normách environmentální kvality v oblasti vodní politiky (2008/105/ES) a návrh nové Směrnice UWWTD - Urban Waste Water Treatment Directive (91/271/EHS). V návrzích dokumentů jsou již pro konkrétní léčiva definovány konkrétní požadavky (např. NEK, minimální účinnost odstranění). Jedná se o následující látky:

17 alpha-ethinylestradiol (EE), 17 beta-estradiol (E2), Amilsulprid, Azithromycin, Candesartan, Carbamazepine, Citalopram, Clarithromycin, Diclofenac, Hydrochlorothiazide, Ibuprofen, Irbesartan, Erythromycin, Estrone (E1), Metoprolol, Sulfamethoxazole, a Venlafaxine.

Všechny uvedené látky jsou spotřebovávány i v ČR, většina z nich ve významných množstvích.

4. Závěr

V roce 2022 pokračovaly práce na všech dílčích cílech pracovního balíčku 2.A. V rámci prací na dílčím cíli 2.A.1 se pokračovalo v získávání a aktualizaci znalostí ohledně technologií odstraňování léčiv na ČOV. Pozornost byla věnována především možnostem regenerace aktivního uhlí, ke které byla vypracována rešerše (rešerše je jako příloha součástí této zprávy).

V rámci řešení 2.A.2 byla provedena revize dostupných databází ČOV a doplnění technických parametrů ČOV a především hydrologických parametrů jejich recipientů. Ukázalo se, že databáze má řadu problematických položek, zejména v oblasti ČOV pod 1000 připojených obyvatel. Vedle nejistoty v podílu přísunu odpadních vod do recipientu odlehčením je to především nejistota odvození průměrného průtoku (Qd) z mapových podkladů. V roce 2023 bude proto databáze postupně dále doplňována.

V návaznosti na analýzu hlavních vstupů (zdrojů) léčivých látek a jejich metabolitů do kanalizace byl v roce 2022 v rámci řešení 2.A.3 připraven dotazník, který je distribuován do zdravotnických a sociálních zařízení v ČR. Dále zde probíhaly také experimentální práce na modifikaci zařízení pro fyzikální způsob zpracování odpadů pro jeho využití při čištění odpadních vod za použití elektrostatického pole pro eliminaci léčiv.

V rámci řešení 2.A.4 byla v roce 2022 prověřena míra zatížení recipientu mikrobiálním znečištěním a rozdíly mezi obdobím normálních průtoků a stavu do 24 hodin po dešti. Ve druhé polovině roku byly práce zaměřeny na ověření zatížení recipientu mikrobiálním znečištěním vypouštěných odpadních vod na pilotní lokalitě řeky Vltavy pod ÚČOV Praha a jeho ovlivnění průtokem vody v recipientu. Dále byly práce zaměřeny na screening výskytu antibioticky rezistentních kmenů E. coli a enterokoků diskovou difuzní metodou v nečištěných odpadních a povrchových vodách.

V roce 2022 byla v rámci prací na 2.A.5 doplněna data o spotřebě léčivých přípravků v České republice za rok 2021 (data jsou reportována s určitým zpožděním) a byla provedena analýza trendů spotřeby léčivých přípravků v ČR za roky 2018-2021. V roce 2022 měla být dle původního plánu zpracována metodika týkající se negativního ovlivnění vodního prostředí vypouštěnými léčivými látkami. Termín byl ale odložen na rok 2024, protože teprve v druhé polovině roku 2022 byly zveřejněny legislativní návrhy EU týkající se regulace konkrétních léčivých přípravků.

5. Příloha - Rešerše metody regenerace aktivního uhlí

Obecný úvod

Pro správnou funkci aktivního uhlí (AU) jako adsorbentu je důležitá velikost jeho specifického povrchu, distribuce velikosti pórů (přístupnost adsorbátu k pórům) a přítomnost funkčních skupin. Volba distribuce velikosti pórů a funkční skupiny jsou závislé na adsorbátu a velikosti jeho molekuly či metabolitů. V případě nasycení AU adsorbáty (v rámci této rešerše hlavně léčiv, respektive produkty jejich rozkladu) je tedy nutno zajistit přístup k makro-, mezo- i mikropórům uvolněním ucpaných pórů a funkčních skupin desorpcí polutantů. Regenerace tak má za účel zpřístupnění pórů a desorpci polutantů. Při reaktivaci jde o tvorbu funkčních skupin na povrchu AU, které je již ztratilo. Metody regenerace a reaktivace se prakticky překrývají a jsou zaměnitelné.

Normy a legislativa regulující množství farmak a jejich limity v odpadní vodě v ČR i v Evropě zatím neexistují. Aktivní odstraňování a tím pádem i regulaci množství farmak v odpadních vodách zajišťují čistírny odpadních vod. Jedním z kroků úpravy vody je filtrace přes aktivní uhlí, nejčastěji využívaným uhlím je aktivní uhlí granulované (GAU). Proto je vhodné se v rešerši zaměřit na regeneraci GAU určeného k čištění vody a rozšířit vyhledávání nad rámec úzké podskupiny regenerace léčiv znečištěného AU. K čištění vody je využíváno i práškového aktivního uhlí (PAU), avšak u něj už se nepočítá s regenerací a po nasycení jeho kapacity, kdy už nemůže sloužit ke svému účelu, je používáno jako druhotná surovina - zdroj tepelné energie při spalování, nebo je skládkováno. PAU není vhodné k tepelné (nejvíce rozšířené) regeneraci, protože u něj dochází k příliš vysokým ztrátám během regenerace. Je to dáno tím, že poměr velikosti jeho povrchu k objemu částic je tak malý, že při pyrolýze a aktivaci degraduje příliš velké množství materiálu. Doprava AU a doplňování ztrát AU tvoří největší náklady na regeneraci.

Existuje mnoho metod regenerace AU, jež můžeme v laboratorních podmínkách uskutečnit. Přehledná srovnání těchto metod můžeme nelézt ve vybraných přehledových článcích (review) [1-4] a současně níže v této rešerši.

V současnosti nejpoužívanější metody regenerace můžeme rozdělit podle principu do několika skupin:

- Termická regenerace – výrazně nejvyužívanější způsob
- Chemická (rozpouštědlová) regenerace
- Ostatní regenerace s použitím pokročilých metod

Termická regenerace

Metoda tepelné regenerace je nejdéle používaná, nejpoužívanější a nejvyspělejší metoda regenerace aktivních uhlí v průmyslu. Tepelná regenerace byla vyvinuta na počátku 20. století a v 60. letech 20. století byla již velmi vyspělá. Tato metoda využívá nejčastěji ohřev buď v rotační peci, nebo ve vícestupňové kalcinační peci. Principem tepelné regenerace je odstranění adsorbované organické hmoty z aktivního uhlí buď vyvázáním, nebo karbonizací

a oxidací. Termická regenerace aktivního uhlí je rozdělena do následujících kroků:

- sušení do 200 °C, kdy dochází k odstranění velmi těkavých látek,
- odpar naadsorbovaných látek při 200-500 °C v inertní atmosféře,
- pyrolýza netěkavých adsorbátů při 500-700 °C v inertní atmosféře,
- aktivace AU 700+ °C.

AU je obvykle nutno přepravovat do specializovaných zařízení vybavených k regeneraci AU [2, 5].

Výhody tepelné regenerace: vysoká rychlost regenerace, lze obnovit 70-80 % vlastností aktivního uhlí, velká univerzálnost vzhledem k odstraňovaným látkám a neprodukuje odpadní vodu ani odpadní kapalinu. Mezi další výhody této metody patří, že aktivizační činidlo může být CO₂ či vodní pára, jež jsou ekonomicky výhodné a jsou zdravotně nezávadné. Je vhodná pro regeneraci mnoha druhů AU.

Mezi **nevýhody** této metody patří nutnost užití pece a vysokých teplot, s čímž jsou spojené investiční náklady, dále ztráty AU vlivem regenerace mohou být 5–10 hm.% AU, také dochází k ucpávání malých pórů a celkovému snižování specifického povrchu; s počtem regeneračních cyklů tak klesá účinnost.

Konkrétně u regenerace léčivy znečištěného AU lze předpokládat, že naadsorbovaná léčiva nebudou těkavá a bude třeba je odstranit pyrolýzou. Při odstraňování léčiv je nutno dosáhnout minimálně teploty jejich varu, aby došlo k jejich desorpci a odpaření; v případě jejich fragmentů budou teploty varu zpravidla nižší, ale bude též záviset na povaze jejich zachytu na AU (zda jde o chemisorpci či fyzisorpci). Teploty varu pro léčiva se navzájem velmi liší např. u analgetik (paracetamol $T_v = 420$ °C, ibuprofen $T_v = 157$ °C, diklofenak $T_v = 412$ °C) a u antibiotik (tetracyklin $T_v = 175$ °C, za chinolonová antibiotika flumequin $T_v = 439$ °C, penicilin $T_v = 683$ °C) [6, 7].

Studie termické regenerace

Xin-Hui a spol. zahřívali znečištěné AU v přítomnosti páry. Rychlost ohřevu byla zvolena 20 °C.min⁻¹ a sledované podmínky byly vliv teploty (970-1000 °C), vliv času (120-150 min) a množství páry (1,5-2,5 ml.min⁻¹) při parní regeneraci AU. Za klíčové parametry při optimalizaci podmínek regenerace považovali jodové číslo a výtěžek AU po regeneraci. Jako optimální podmínky určili teplotu 983 °C, čas 135 min a proud páry 2 ml.min⁻¹, pro něž bylo dosaženo 61% výtěžku AU [8].

Marques a spol. prováděli termickou regeneraci paracetamolem znečištěného AU. Před samotnou termickou regenerací nejprve provedli termogravimetrickou analýzu na malém množství znečištěného AU, čistého AU a čistého paracetamolu, aby zjistili nejvhodnější podmínky regenerace. Podmínky termogravimetrické analýzy byly zvoleny následovně: ohřev v dusíkové atmosféře (s průtokem 30 cm³.min⁻¹), rychlost ohřevu 15 °C.min⁻¹ na teplotu 900 °C. Pro samotnou regeneraci byly na základě termogravimetrické analýzy zvoleny tyto parametry: ohřev (10 °C.min⁻¹) v dusíkaté atmosféře (s průtokem 5 cm³.min⁻¹), na 400

a 600 °C. Regenerační teplota závisí na typu AU. Při opakované regeneraci dochází ke snižování sorpční kapacity AU, zde bylo dosaženo po dvou regeneračních cyklech maximální kapacity 58 % (z původní kapacity nového AU) [9].

Fagbohun a spol. porovnávali termickou regeneraci s využitím aktivačního činidla a bez něj u použitého AU z farmaceutického a potravinářského závodu. V případě čisté termické regenerace bylo AU zahříváno ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) v CO_2 atmosféře (průtok $100\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) na teplotu 950 °C, po dobu 2 h. Při termické regeneraci s využitím aktivačních činidel bylo zahříváno ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) v dusíkaté atmosféře (průtok $100\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) na teploty v rozmezí 750 °C až 950 °C, po dobu 1 h. Jako aktivační činidlo byly použity K_2CO_3 a KCl. Termickou regenerací vzrostla velikost specifického povrchu u dvou AU z $592\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ a $3\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ na $812\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ a $319\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. V případě termické regenerace s využitím aktivačních činidel vzrostla velikost specifického povrchu na $1592\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ a $1802\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ [10].

Mikrovlnná regenerace

Mikrovlnná regenerace je variací na termickou regeneraci, kdy místo ohřevu v peci je využito adsorpce mikrovlnného záření částicemi AU.

Foo a spol. zkoumali regeneraci AU ze skořápek durianu a žakie (angl. jackfruit) znečištěného methylenovou modří (MB). K regeneraci AU používali mikrovlnného záření. Výhodou této metody je ohřev materiálu v celém objemu, kdy je tepelný gradient v podstatě obrácený oproti konvenční termální regeneraci. U konvenční termální regenerace je částice zahřívána v peci hlavně vedením a konvekcí, kdežto u mikrovlnného ohřevu je zahřívána „zevnitř ven“. Adsorpční kapacita i výtěžek AU po regeneraci se pohybovaly kolem 181,43–207,57 mg/g MB a 80,51–81,63 % i po pěti regeneračních cyklech [11].

Yagmur a spol. porovnával regeneraci dvou práškových AU vyrobených z odpadních čajových listů s regenerací komerčního granulovaného AU. Jako modelové polutanty sloužily fenol a p-nitrofenol (PNP). Regenerace AU probíhala tak, že znečištěné AU bylo po dobu 30 s zahřáto mikrovlnným zářením na teploty 530 a 585 °C podle typu AU, a poté bylo smícháno s 250 ml destilované vody a vařeno po dobu 150 min a následně sušeno při 100 °C. Ukázalo se, že regenerační cykly zvyšují adsorpční kapacitu AU v porovnání s čistým původním AU. I po čtyřech regeneračních cyklech bylo dosaženo 70% a 90% efektivity odstranění polutantu (dle typu AU) [12].

Chemická regenerace rozpouštědly

Regeneraci aktivního uhlí pomocí rozpouštědel lze využít u procesů s reverzní adsorpcí, jako je např. čištění vod s vysokým obsahem organických polutantů nebo recyklace vod obsahujících drahé kovy. Různí autoři vyhodnocovali ekonomický rozměr regenerace aktivního uhlí pomocí rozpouštědel a vyvodili, že tento postup může být velice konkurenceschopný vůči konvenčním termickým metodám [13]. Desorpce organických látek do rozpouštědel je již dlouhodobě využívána pro jejich zakoncentrování pro následnou analýzu. Doporučovány jsou např. chloroform, ethanol, směs 1,2-dichloropropanu a methanolu, dimethylformamid a aceton [13].

Výhodami metody je, že může být provedena poměrně rychle in situ (snížení prostojů adsorbérů, eliminace vyprázdnění, transportu a znovunaplnění aktivního uhlí), nedochází k otěru uhlí (redukce nákladů způsobených ztrátou sorbentu), nedochází k degradaci povrchu uhlí nebo pórové struktury v důsledku opakované pyrolýzy a reoxidace (dochází k pouze k mírnému snížení adsorpční kapacity v důsledku sorpce molekul rozpouštědla), možnost izolace vyluhovaných adsorbátů (případně jejich likvidace spaláním se zbytkovým rozpouštědlem), snadná izolace a vyčištění rozpouštědla.

Nevýhodami jsou riziko desorpce více polutantů, snadné zavzdušnění pórů ovlivňující rychlost regenerace a nutnost nalézt metodu pro vyčištění použitého rozpouštědla.

Sutikno a Himmelstein (1979) provedli komplexní studii regenerace sorbentu v pevném loži. Autoři se zabývali desorpcí fenolu z aktivního uhlí pomocí acetonu. Zjistili, že kapacita sorbentu klesla o 14 % po prvním cyklu, ale pak už klesala jen velmi pozvolně, po 5 cyklech činil pokles oproti původní kapacitě 17 %. Autoři provedli i vsázkové experimenty, kde se zabývali jednak vlivem objemu acetonu na regeneraci aktivního uhlí pro adsorpci fenolu, jednak kinetikou vsázkové desorpce [13]. Desorpcí fenolu z aktivního uhlí v uspořádání s pevným ložem se zabývali i Chang a Savage [14]. Desorpčním činidlem byl izopropanol. Po čtyřech regeneračních cyklech klesla kapacita aktivního uhlí pro fenol na 76 % původní hodnoty. Sadi a kol. [15] studovali D-limonen jako ekologické rozpouštědlo pro regeneraci granulovaného aktivního uhlí nasyceného fenolem. D-limonen měl nižší účinnost regenerace než aceton, který byl využit pro srovnání. Efektivnější bylo použití směsi D-limonenu a acetonu, při promytí 100 ml směsi aceton/D-limonen (80:20 obj. %), míra regenerace činidla 85 %.

Cooney a kol. [13] testovali devatenáct různých rozpouštědel pro desorpci fenolu z aktivního uhlí, z nichž tři (aceton, dimethylformamid, methanol) byly následně ozkoušeny i v testech s pevným ložem. Mírné množství methanolu vedlo k poklesu adsorpční kapacity na 88 % po jednom cyklu a na 81 % po pěti cyklech. Ferro-García a kol. [16] se zabývali regenerací dvou druhů aktivního uhlí na bázi olivových pecek využitých pro adsorpci orthochlorofenolu a metachlorofenolu. Jako regenerační činidla byly využity aceton, methanol, etanol a benzen. Nejlepších výsledků dosahoval v obou případech etanol. Účinnost regenerace závisela na porozitě uhlí i na konkrétním izomeru chlorfenolu; orthochlorofenol byl extrahován lépe než metachlorofenol. Regeneraci aktivního uhlí připraveného z olivových pecek aktivací pomocí oxidu uhličitého při 840 °C se zabývali Ferro-García a kol. [17]. Aktivní uhlí bylo opět nasyceno orthochlorofenolem a metachlorofenolem. Regenerace byla prováděna pomocí rozpouštědel (aceton, metanol, etanol, benzen) a následně tepelné úpravy.

Regenerací aktivního uhlí nasyceného glykoly a dalšími sloučeninami obsahujícími větší množství hydroxylů pomocí acetonu a metanolu se zabývali Chinn a Judson King [18]. TGA analýza prokázala, že regeneraci lze provést in situ, nicméně místa o vysoké energii se obtížně regenerují. Při uspořádání s pevným ložem docházelo ke zakoncentrování rozpuštěné látky, přičemž v některých místech dosahovala 3 až 6-ti násobku výchozí koncentrace. Zakoncentrování může být intenzifikováno využitím sorbentů s nízkým obsahem kyslíku, nižším průtokem a jednotnou velikostí částic nebo jejich distribucí. V případě použití metanolu bylo možné lože opakovaně regenerovat s minimální ztrátou adsorpční kapacity. Aceton se

silněji vázal na lože, což vedlo ke ztrátám adsorpční kapacity.

Han a kol. [19] srovnávali tři metody regenerace aktivního uhlí nasyceného dusíkatými a sirnatými sloučeninami (tepelné zpracování, ultrasonikace, extrakce rozpouštědly). U všech tří postupů bylo dosaženo vysoké míry regenerace. Regenerace rozpouštědly překonala ostatní dva způsoby. Regenerované uhlí mělo nižší porozitu i měrný povrch a nižší obsah kyslíkatých skupin na povrchu než původní uhlí bez ohledu na použitou regenerační metodu. U uhlí regenerovaného tepelnou cestou bylo pozorováno výrazné ucpávání mikropórů kvůli ukládání vzniklého pyrouhlíku. Při ultrasonické regeneraci docházelo k tvorbě mezopórů, u nichž se předpokládá, že přispívaly ke zvýšení adsorpční kapacity.

Nunes a kol. [20] se zabývali regenerací aktivního uhlí nasyceného diklofenakem pomocí tepelné, rozpouštědlové a ultrazvukové metody. Jako rozpouštědla byly použity různé dávky etanolu, etyl-acetátu a vody. Po osmi cyklech regenerace směsí voda/etanol (50:50) byla adsorpční kapacita regenerovaného uhlí na 64 % původního materiálu.

Ostatní metody regenerace

Oxidace mokrým vzduchem

Znečištěné AU je smícháno s vodou a tato suspenze je zahřívána na teplotu 150-250 °C za tlaku 10-50 bar. Do této suspenze je vháněn kyslík či vzduch, aby desorbované nečistoty byly zoxidovány [1, 4, 21]. Ledesma a spol. studovali regeneraci AU, znečištěného p-nitrofenolem (PNP), pomocí podkritické vody. Navážka 5 g AU byla umístěna do 433 ml vody v autoklávu a suspenze zahřívána (rychlost ohřevu 2,8 °C.min⁻¹) na požadovanou teplotu (160-200 °C), při dosažení konkrétní teploty začal být do vody vháněn kyslík (3-12 bar). Koncentrace desorbovaného PNP byla sledována spektrofotometricky v pravidelných časových intervalech. Pro nejvyšší hodnoty teploty (200 °C) a tlaku (12 bar) bylo dosaženo účinnosti regenerace 87 % [21].

Regenerace superkritickou vodou

Charinpanitkul a spol. ve své práci předvedl, že k regeneraci dvou komerčně dostupných AU znečištěných pyridinem a fenolem je možno využít oxidaci v superkritické vodě s přídavkem H₂O₂ při teplotě 525 °C. Přídavek H₂O₂ vedl ke zvýšení oxidačních schopností superkritické vody, čímž došlo ke zhruba 10% ztrátám AU, avšak došlo k nárůstu specifického povrchu, nárůstu počtu mikropórů a tím i ke zvětšení sorpční kapacity. Vlivem oxidace patrně došlo i k tvorbě funkčních skupin, jež dále zlepšily sorpční kapacitu nad původní mez a efektivita regenerace tak mohla přesahovat 100 % [22].

Elektrochemická regenerace

Fernandez-Gomez a spol. prováděli regeneraci AU z čistírny odpadních vod. Porovnávali elektrochemickou regeneraci v různých měřících, navážku 6 g AU testovali v kalolisové cele a navážku 3.5 kg AU ve vsádkovém reaktoru. V kalolisové cele se jim podařilo dosáhnout za 8 h 96% regenerace specifického povrchu tím, že AU umístili do katodového prostoru a jako

elektrolyt byl použit 0,05 M roztok H_2SO_4 . Ve vsádkovém reaktoru se jim s navázkou 3,5 kg AU podařilo dosáhnout 95% regenerace specifického povrchu [23].

You a spol. regenerovali AU od kyseliny ethylendiamintetraoctové opakovanou elektrolýzou. Studovali vliv elektrického proudu, vodivosti a pH. Jako optimální podmínky určili proud 100–300 mA, elektrickou vodivost 1.39 mS/cm, čas elektrolýzy 60 min a pH v rozmezí 6.0–8.0. Za těchto podmínek dosáhli regenerace AU a snížení residuálního totálního uhlíku na méně než 10 mg/L (z počátečních 200 mg/L)[24].

Bio-regenerace

Biologická regenerace je zajímavá metoda, kdy je využíváno mikroorganismů k rozkladu chemických látek na povrchu AU. Vyžaduje optimalizaci, co se síly a druhu znečištění AU týká, časové nároky na regeneraci jsou v řádu dní a dosahovaná efektivita má velké rozpětí 10–80 %. Metoda je optimální pro množství větší než jednotky kilogramů AU a jednodruhové znečištění. Bakterie je ale nutné díky jejich velké adaptibilitě kontinuálně zásobovat léčivý, která jsou bakteriemi při regeneraci metabolizována a degradována, v opačném případě hrozí změna populační distribuce a přeorientování bakterií na jiný zdroj nutrientů. Tato metoda není vhodná pro degradaci antibiotik, jež mohou změnit mikrobiologické složení [3, 25].

Ultrazvukem asistovaná chemická regenerace

Han a spol. sledovali regeneraci AU od znečištění modelovými látkami simulujícími dieselovou naftu. Porovnávali termickou, chemickou a ultrazvukem asistovanou chemickou regeneraci a zjistili, že při termické regeneraci dochází k mnohem větší degradaci morfologie AU než u zbylých dvou metod. U ultrazvukem asistované chemické regenerace naopak dochází k tvorbě mezopórů na AU, což je považováno za žádoucí [19].

Regenerace pokročilými oxidačními procesy

Porovnáním pokročilých oxidačních procesů k regeneraci AU se ve svém review zabýval Santos a spol. [26].

Cabrera-Codony a spol. se zabývali regenerací dvou AU, které byly použity k odstranění octamethylcyclotetrasiloxanu z bioplynu. Regenerace AU využívala pokročilých oxidačních procesů s využitím O_3 a H_2O_2 . Využití O_3 vedlo k 40% sorpční kapacitě původního AU, při užití H_2O_2 bylo dosaženo sorpční kapacity 45 % původního AU. Oxidaci s H_2O_2 bylo možno ještě dále modifikovat přidávkou železa, což vedlo k dosažení 92% sorpční kapacity původního AU [27].

Vega a spol. se zabývali regenerací šesti AU (dvou komerčních a čtyř chemicky modifikovaných) znečištěných dimethyl sulfidem (DMS). Při odstraňování DMS je využíváno vlhké oxidace peroxidem vodíku. Ukázali, že přítomnost zvýšeného počtu zásaditých funkčních skupin na povrchu AU přispívá k rozkladu H_2O_2 , tvorbě radikálů, což v důsledku přispívá k oxidaci adsorbovaných nečistot. Dále ukázali, že opakovanou regenerací pomocí H_2O_2 dochází k transformaci zásaditých povrchových skupin na kyselé kyslíkaté funkční skupiny. Maximální účinnost regenerace dosahovala 60 % [28].

Kavitační a iontovýměnná regenerace

Li a spol. se zabývali regenerací PAC od znečištění anorganickými ionty (Ca^{2+} a Mg^{2+}). Transfer polutantů mezi AU a iontovýměnnou pryskyřicí umocnili využitím kavitace, kdy změnou tlaku docházelo k tvorbě vzduchových bublin, jež při svém kolapsu uvolňovaly energii ve formě tepla, což vedlo k lokalizovanému ohřevu a zlepšení transferu polutantů. Regenerace dosahovala i více než 90% účinnosti, v závislosti na době působení (5-20 min) [29].

Výběr vhodné regenerační metody

V případě regenerace AU od léčiv je třeba znát, zda jde o „jednoduché“ znečištění pouze jedním konkrétním léčivem či „kombinované“ kdy je na AU naadsorbováno více různých léčiv. Dále je třeba nutně znát měřítko – jak velké množství AU má být regenerováno. To vše má vliv na volbu regenerační metody. V praxi se pro regeneraci větších objemů AU (od kilogramů po tuny) používá hlavně termální a chemická regenerace. Nejuniverzálnější je termická regenerace.

Komerčně užívané metody regenerace

Mezi velké evropské regenerační závody patří například CHEMVIRON (Feluy, Belgie) [30] a DESOTEC (Roeselare, Belgie) [31]. V obou je využíváno termické regenerace.

V ČR se regenerací AU zabývají např. firmy DEKONTA [32] a RESORBENT [33]. Tyto firmy také používají termickou regeneraci.

Závěr

Nejsnadněji aplikovatelná metoda z uvedeného výběru se jeví termická metoda, případně mikrovlnná termická metoda. Metoda je vhodná pro různé druhy AU a znečištění. Výhodou je, že lze odstraňovat více polutantů zároveň. Výsledky by měly být jednoduše replikovatelné (málo parametrů, nekomplikované – čas, teplota, rychlost ohřevu, inertní atmosféra). Optimální podmínky lze určit nejprve termogravimetrickou analýzou a samotnou regeneraci je možno provádět v trubkové peci s dusíkatou atmosférou, vhodnější by však byla mikrovlnná trouba (u mikrovlnného ohřevu jsou menší ztráty AU a celkově je proces rychlejší, dostáváme se z hodin na minuty).

Literatura

- [1] LOBATO-PERALTA, D. R., E. DUQUE-BRITO, A. AYALA-CORTÉS, D. M. ARIAS, et al. Advances in activated carbon modification, surface heteroatom configuration, reactor strategies, and regeneration methods for enhanced wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4).
- [2] MISHRA, C. On-site Regeneration of Granular Activated Carbon. KTH Royal Institute of Technology, 2021.
- [3] EL GAMAL, M., H. A. MOUSA, M. H. EL-NAAS, R. ZACHARIA, et al. Bio-regeneration of activated carbon: A comprehensive review. *Separation and Purification Technology*, 2018, 197, 345-359.
- [4] SRIVASTAVA, A., B. GUPTA, A. MAJUMDER, A. K. GUPTA, et al. A comprehensive review on the synthesis, performance, modifications, and regeneration of activated carbon for the adsorptive removal of various water pollutants. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(5).
- [5] BANDOSZ, T. J. *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. Edition ed.: Academic Press, 2006. ISBN 9780080455952.
- [6] PubCHEM. In.: National Library of Medicine, 2022, vol. 2022.
- [7] CHEMSPIDER. In.: Royal Society of Chemistry 2022, vol. 2022.
- [8] XIN-HUI, D., C. SRINIVASAKANNAN AND L. JIN-SHENG Process optimization of thermal regeneration of spent coal based activated carbon using steam and application to methylene blue dye adsorption. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, 45(4), 1618-1627.
- [9] MARQUES, S. C. R., J. M. MARCUZZO, M. R. BALDAN, A. S. MESTRE, et al. Pharmaceuticals removal by activated carbons: Role of morphology on cyclic thermal regeneration. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 321, 233-244.
- [10] FAGBOHUN, E. O., Q. WANG, L. SPESSATO, Y. ZHENG, et al. Physicochemical regeneration of industrial spent activated carbons using a green activating agent and their adsorption for methyl orange. *Surfaces and Interfaces*, 2022, 29.
- [11] FOO, K. Y. AND B. H. HAMEED A cost effective method for regeneration of durian shell and jackfruit peel activated carbons by microwave irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 193-194, 404-409.
- [12] YAGMUR, E., S. TURKOGLU, A. BANFORD AND Z. AKTAS The relative performance of microwave regenerated activated carbons on the removal of phenolic pollutants. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 149, 1109-1117.
- [13] COONEY, D. O., A. NAGERL AND A. L. HINES SOLVENT REGENERATION OF ACTIVATED CARBON. *Water Res*, 1983, 17(4), 403-410.
- [14] CHANG, C. H. AND D. W. SAVAGE Investigations of Solvent-Regenerable Carbon-Sulfur Surface Compounds for Phenol Removal in a Packed Column. *Environmental Science & Technology*, 1981, 15(2), 201-206.
- [15] SADI, M., S. ZEBODJ, Y. M. AZRI AND I. TOU D-Limonene as a green solvent to regenerate granular-activated carbon saturated with phenol. *Separation Science and Technology*, 2019, 55(10), 1776-1785.
- [16] FERRO-GARCIA, M. A., E. U. TRERA-HIDALGO, J. R. IVERA-UTRILLA AND C. MORENO-CASTILL REGENERATION OF ACTIVATED CARBONS EXHAUSTED WITH CHLOROPHENOLS. *Carbon*, 1993, 31(6), 857-863.
- [17] FERRO-GARCIA, M. A., J. RIVERA-UTRILLA, I. BAUTISTA-TOLEDO AND C. MORENO-CASTILLA Chemical Activated and Thermal Regeneration of an Carbon Saturated with Chlorophenols. *J Chem Tech Biotechnol*, 1996, 67, 183-189.

- [18] CHINN, D. AND C. J. KING Adsorption of Glycols, Sugars, and Related Multiple -OH Compounds onto Activated Carbons. 2. Solvent Regeneration. Ind Eng Chem Res 1999, 38, 3746-3753.
- [19] HAN, X., E. WISHART AND Y. ZHENG A comparison of three methods to regenerate activated carbon saturated by diesel fuels. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2014, 92(5), 884-891.
- [20] NUNES, K. G. P., L. W. SFREDDO, M. ROSSET AND L. A. FERIS Efficiency evaluation of thermal, ultrasound and solvent techniques in activated carbon regeneration. Environ Technol, Nov 2021, 42(26), 4189-4200.
- [21] LEDESMA, B., S. ROMÁN, E. SABIO AND A. ÁLVAREZ-MURILLO Improvement of spent activated carbon regeneration by wet oxidation processes. The Journal of Supercritical Fluids, 2015, 104, 94-103.
- [22] CHARINPANITKUL, T. AND W. TANTHAPANICHAKOON Regeneration of activated carbons saturated with pyridine or phenol using supercritical water oxidation method enhanced with hydrogen peroxide. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2011, 17(3), 570-574.
- [23] FERRANDEZ-GOMEZ, B., R. RUIZ-ROSAS, S. BEAUMONT, D. CAZORLA-AMOROS, et al. Electrochemical regeneration of spent activated carbon from drinking water treatment plant at different scale reactors. Chemosphere, Feb 2021, 264(Pt 1), 128399.
- [24] YOU, X.-Y., L.-Y. CHAI, Y.-Y. WANG, Y.-R. SU, et al. Regeneration of activated carbon adsorbed EDTA by electrochemical method. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(3), 855-860.
- [25] ÇEÇEN, F. AND A. ÖZGÜR *Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment Integration of Adsorption and Biological Treatment*. Edition ed.: WILEY-VCH, 2011. ISBN 978-3-527-32471-2.
- [26] SANTOS, D., Y. XIAO, N. CHAUKURA, J. M. HILL, et al. Regeneration of dye-saturated activated carbon through advanced oxidative processes: A review. Heliyon, Aug 2022, 8(8), e10205.
- [27] CABRERA-CODONY, A., R. GONZALEZ-OLMOS AND M. J. MARTIN Regeneration of siloxane-exhausted activated carbon by advanced oxidation processes. J Hazard Mater, Mar 21 2015, 285, 501-508.
- [28] VEGA, E. AND H. VALDÉS Regeneration of odorous sulphur compound-exhausted activated carbons using wet peroxide oxidation: The impact of chemical surface characteristics. Process Safety and Environmental Protection, 2021, 156, 109-120.
- [29] LI, G., H. GAO, Y. LI AND H. YANG Regeneration of spent powdered activated carbon saturated with inorganic ions by cavitation united with ion exchange method. J Environ Sci (China), Jun 2011, 23 Suppl, S146-148.
- [30] CHEMVIRON. CHEMVIRON. In.: CHEMVIRON, 2022, vol. 2022.
- [31] DESOTEC. DESOTEC. In.
- [32] DEKONTA. DEKONTA. In., 2022, vol. 2022.
- [33] RESORBENT. RESORBENT. In., 2022, vol. 2022.

EP 2 388 068 Device for physical waste treatment „Zařízení a způsob fyzikálního zpracování odpadu“, zápis ze dne 20. 08. 2014 dostupné z <https://patents.google.com/patent/EP2388068B1/en>