

Voda ve farmacii

část „odpadní vody“

Prof. Pavel JENÍČEK

(budova B, 1.p. 117, tel. 3155, jenicekp@vscht.cz)

Ústav technologie vody a prostředí

materiály budou v pdf souborech na
<http://web.vscht.cz/jenicekp>

Zásoby vody na Zemi

94 % slaná voda

6 % sladká voda



87 % ledovce

13 % ostatní



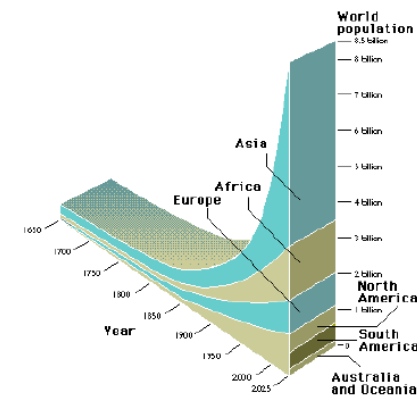
Formy výskytu „sladké vody“ v přírodě

Forma výskytu	Podíl v %
Ledovce, sníh	68,65
Podpovrchové vody	30,1
Podpovrchvý led	0,86
Jezera	0,26
Půdní voda	0,05
Voda v atmosféře	0,04
Močáry, rašeliniště	0,03
Voda v řekách	0,006
Voda v rostlinách a živých organizmech	0,003

Roste potřeba vody

- rostoucí počet obyvatel
- rostoucí životní úroveň
- rostoucí výroba potravin závislých na vodě
- rostoucí výroba energetických plodin
- rostoucí nerovnoměrnost srážek

Exponential population growth



Pressure on

- Food
- Clean fresh water
- Space
- Environment
- Energy
- AND
- Natural Resources

Roste význam zdrojů vody a hospodaření s vodou

- virtuální voda (virtuální vodní obchod)
- water footprint (náročnost technologií)

Např.:

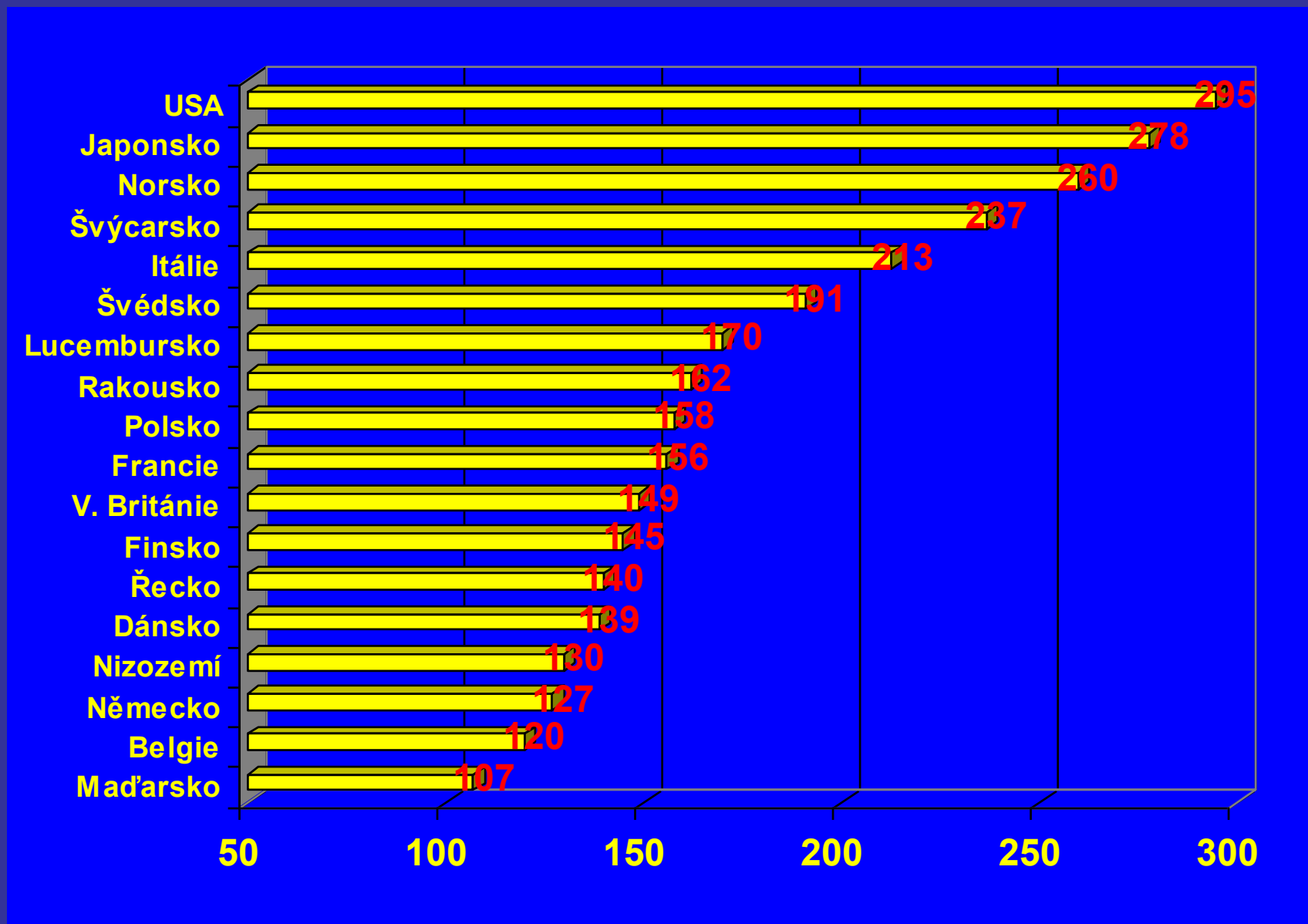
1 kg pšenice	1 300 L
1 kg hovězího masa	15 000 L
1 džína	2 500 L

Filosofie ochrany čistoty vod

- prevence
 - Reuse
 - Reduce
 - Recycle
- čištění odpadních vod



Srovnání spotřeby vody (l.ob.d⁻¹)

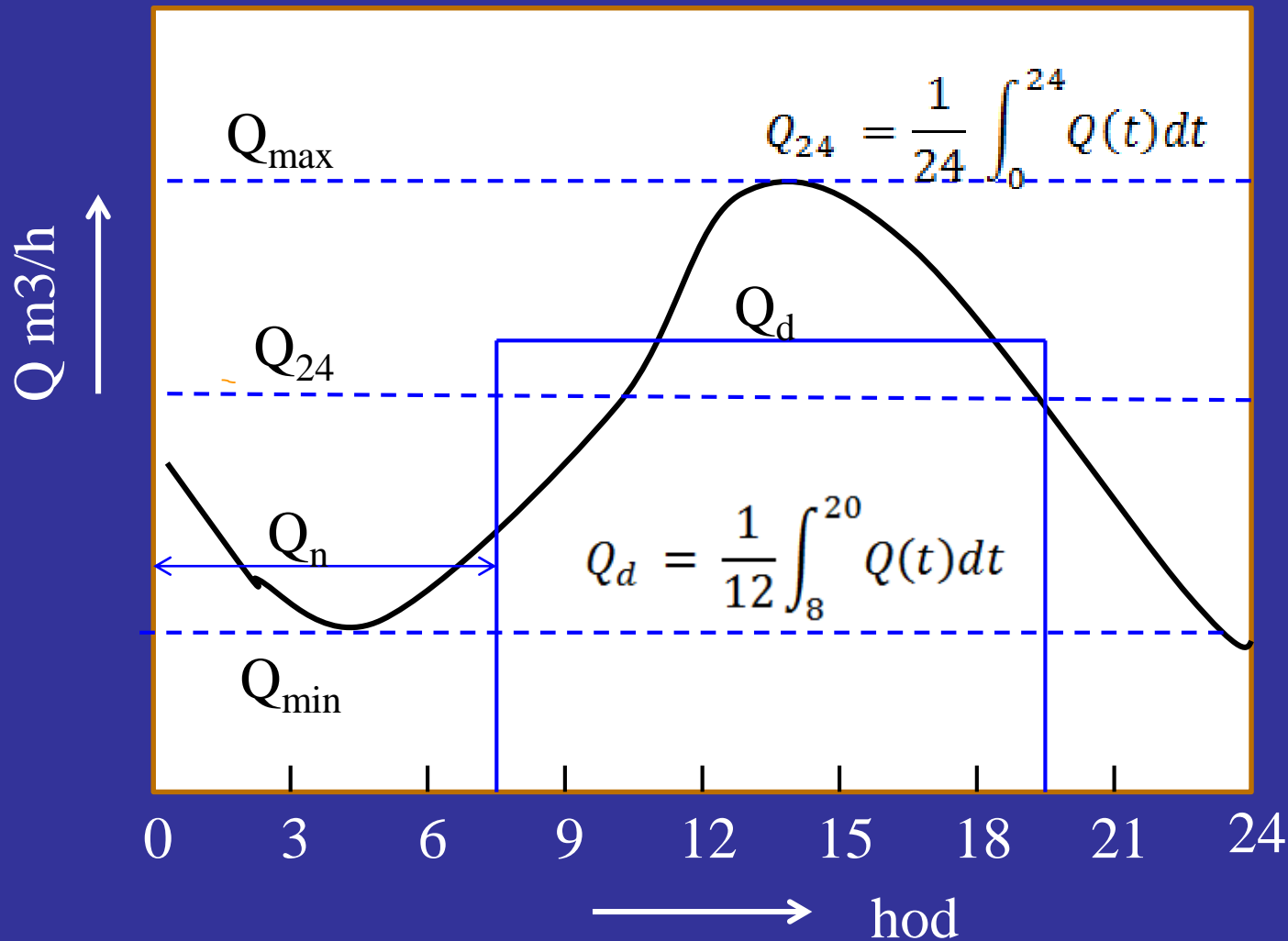


Srovnání spotřeby vody (ob.d⁻¹) (domácnosti)

Vývoj v ČR

1990	174
1995	121
1996-2000	110-120
2001	104
2020 – souč.	~ 90

Kolísání průtoků



$$k = \frac{Q_{\max}}{Q_n}$$

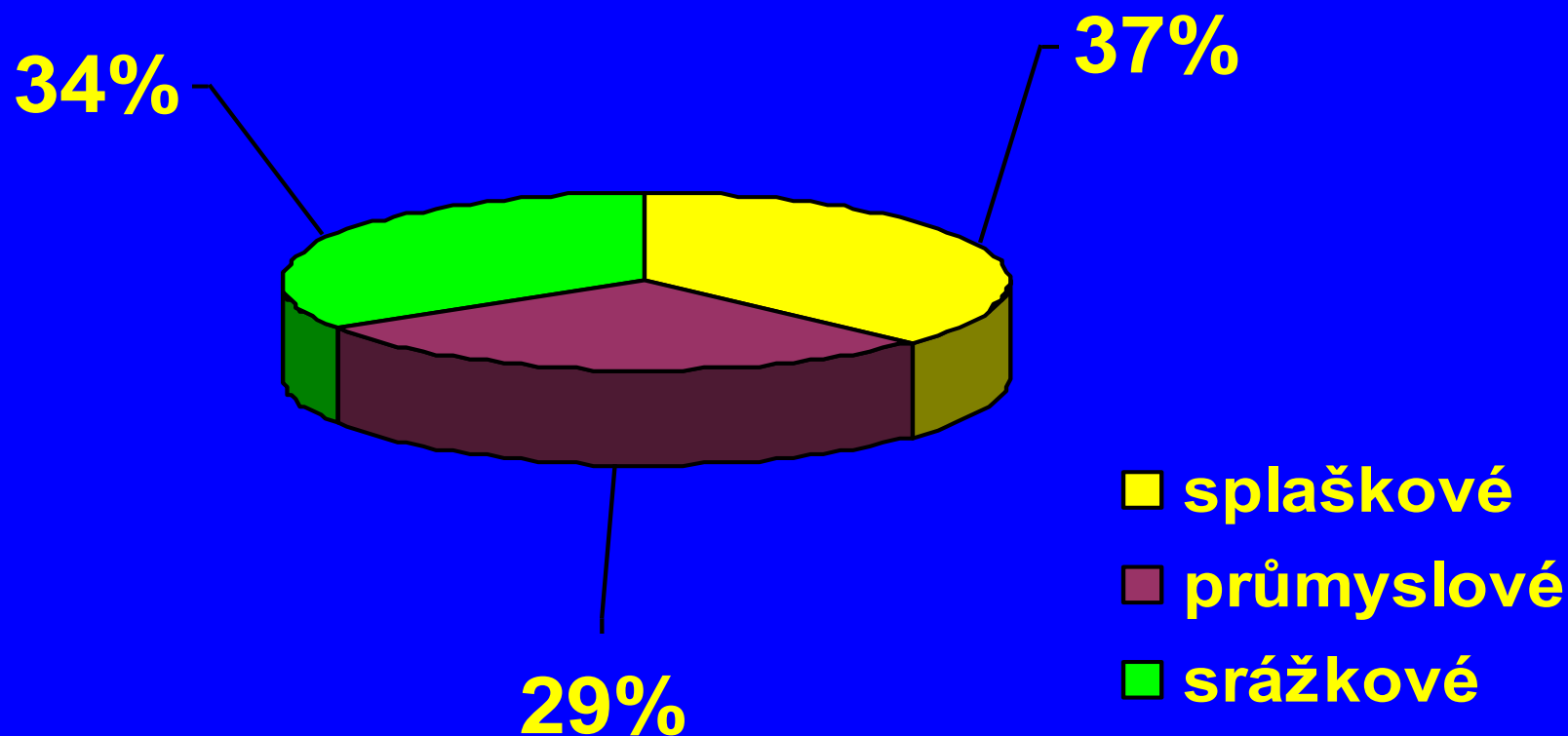
Frekvenční křivky



Měření průtoku



Odpadní vody vypouštěné do recipientů v ČR (téměř miliarda m³/rok)



Druhy znečištění

- **bodové** (*prům. závody, kanalizace, ...*)
- **difuzní** (*kyselá dešť, splachy z polí, ...*)
- **primární** (*přímé působení znečišťujících látek*)
- **sekundární** (*druhotné vlivy vyvolané následnými procesy v prostředí*) např. eutrofizace

Samočistění

regenerační reakce ekosystému na znečištění

soubor fyzikálních, chemických a biologických procesů např.:

Sedimentace, sycení vody kyslíkem a následná chemická nebo biochemická oxidace, neutralizace, fotosyntéza, růst organismů (makro- i mikro-)

Umožňuje klasifikaci vodních toků podle čistoty index saprobity (přirozené bioindikátory)

Klasifikace znečišťujících látek

- rozpustěné látky
- nerozpustěné látky

Klasifikace znečišťujících látek

- **rozpuštěné látky**
 - **organické**
 - **anorganické**
- **nerozpuštěné látky**
 - **organické**
 - **anorganické**

Klasifikace znečišťujících látek

■ rozpuštěné látky

- **organické** - **biologicky rozložitelné** (*cukry, mastné kys.*)
- **biologicky nerozložitelné** (*azobarviva, ...*)
- **anorganické** (*těžké kovy, dusičnany, fosforečnany*)

■ nerozpuštěné látky

- **organické** - **biologicky rozložitelné** (*škrob, bakterie*)
- **biologicky nerozložitelné** (*plasty, ...*)
- **usaditelné** (*celulózová vlákna, ...*)
- **neusaditelné** (*papír, ...*)
- **koloidní** (*bakterie, ...*)
- **plovoucí** (*plasty, ...*)
- **anorganické** - **usaditelné** (*písek, hlína, ...*)
- **neusaditelné** (*brusný prach, ...*)

Klasifikace znečišťujících látek

další specifické druhy znečištění

- teplota
- radioaktivita
- mikrobiální znečištění (*pathogenní mikroorg.*)
- tenzidy
- mikroplasty
- látky se specif. fyziologickými účinky
(*PPCP, endocrine disruptors, pseudoestrogeny, ...*)

(*např. feminizace obojživelníků a ryb*)

Stanovení koncentrace organických a anorganických látek

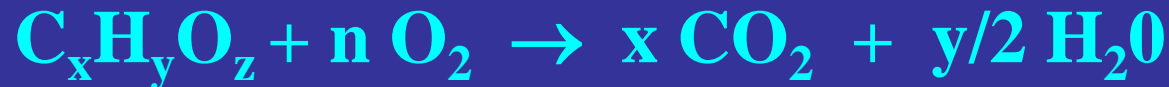


Stanovení koncentrace organických látek

Skupinová stanovení

- **BSK₅**,
- **CHSK_{Cr}** , **CHSK_{Mn}**
- **TOC**

teoretický parametr TSK



$$\text{kde } n = 2x + y/2 - z \quad \Rightarrow \quad \text{TSK} = n/M_{\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z}$$

$$\text{TSK} > \text{CHSK} > \text{BSK}_5$$

Specifická produkce znečištění v $\text{g.d}^{-1}.\text{ob}^{-1}$ (populační ekvivalent)

Látky	Anorg.	Org.	Veškeré
nerozpuštěné	15	40	55
usaditelné	10	30	40
neusaditelné	5	10	15
rozpuštěné	75	50	125
Celkem	90	90	180

Specifická produkce znečištění v $\text{g.d}^{-1}.\text{ob}^{-1}$ (populační ekvivalent)

Látky	BSK ₅	CHSK _{Cr}	N	P
nerozpuštěné	30	60	1	0,2
usaditelné	20	40	1	0,2
neusaditelné	10	20	-	-
rozpuštěné	30	60	11	2,3
Celkem	60	120	12	2,5

Procesy používané pro čištění odp. vod

- **mechanické**
- **fyzikálně-chemické a chemické**
- **biologické**

*Speciální
procesy 😊*



BIFENYL! POVÍDÁM, VYPADNI Z TÝ VODY, NEŽ SE NASERU!

Procesy používané pro čištění odp. vod

- **mechanické**
- **cezení** (*česle, síta*)
- **usazování** (*usazovací nádrže*)
- **odstřed'ování** (*centrifugy*)
- **flotace** (*flotační nádrže*)
- **filtrace** (*písková filtrace*)



česle

síta

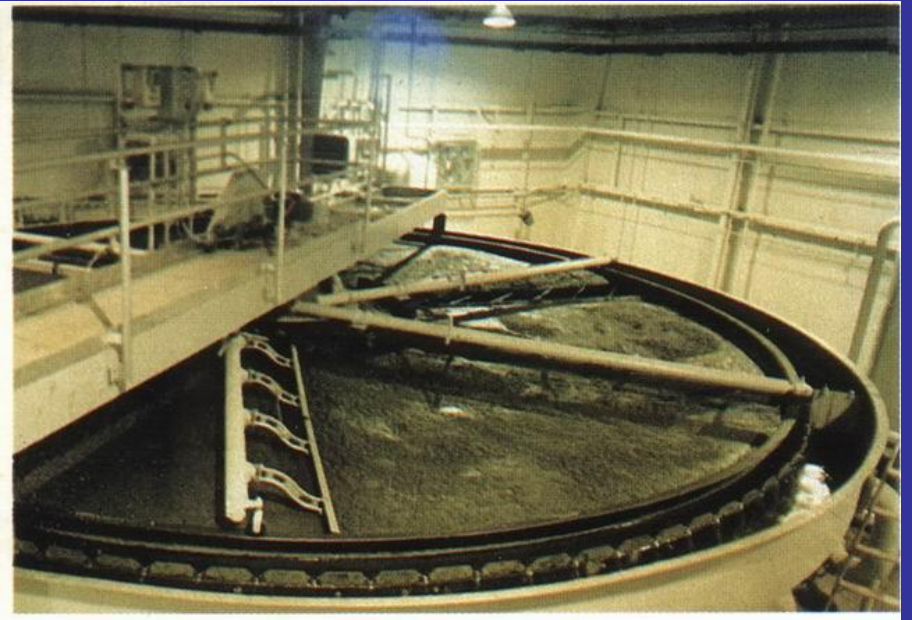
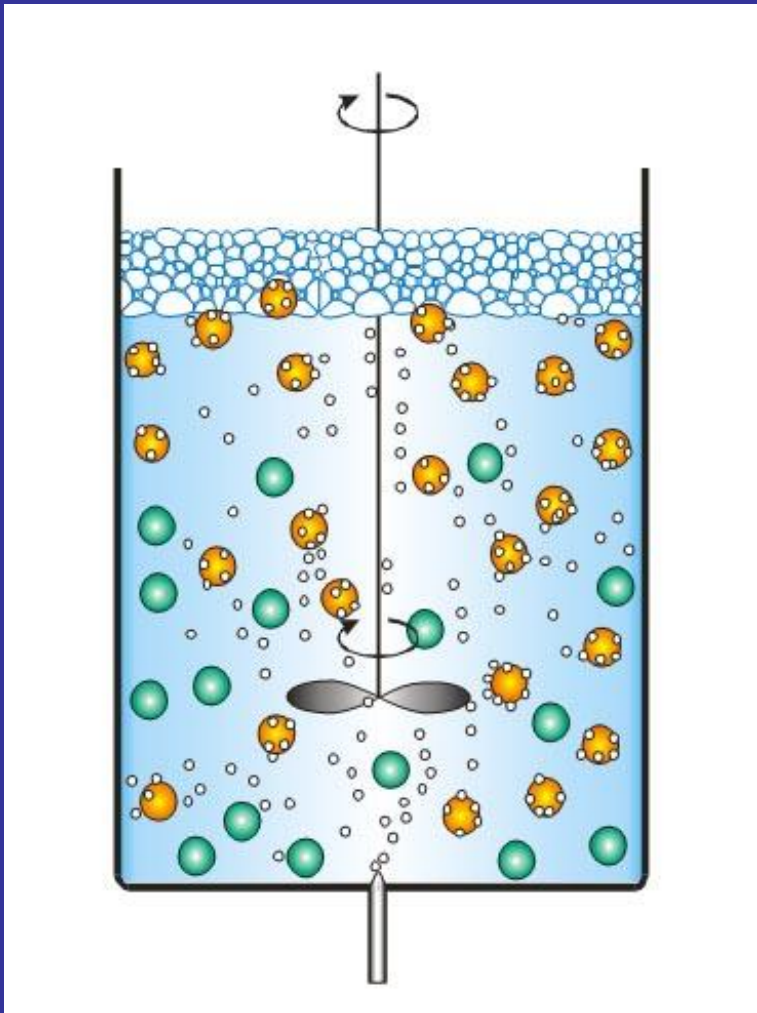




dosazovací nádrž



odvodňovací centrifuga



flotace



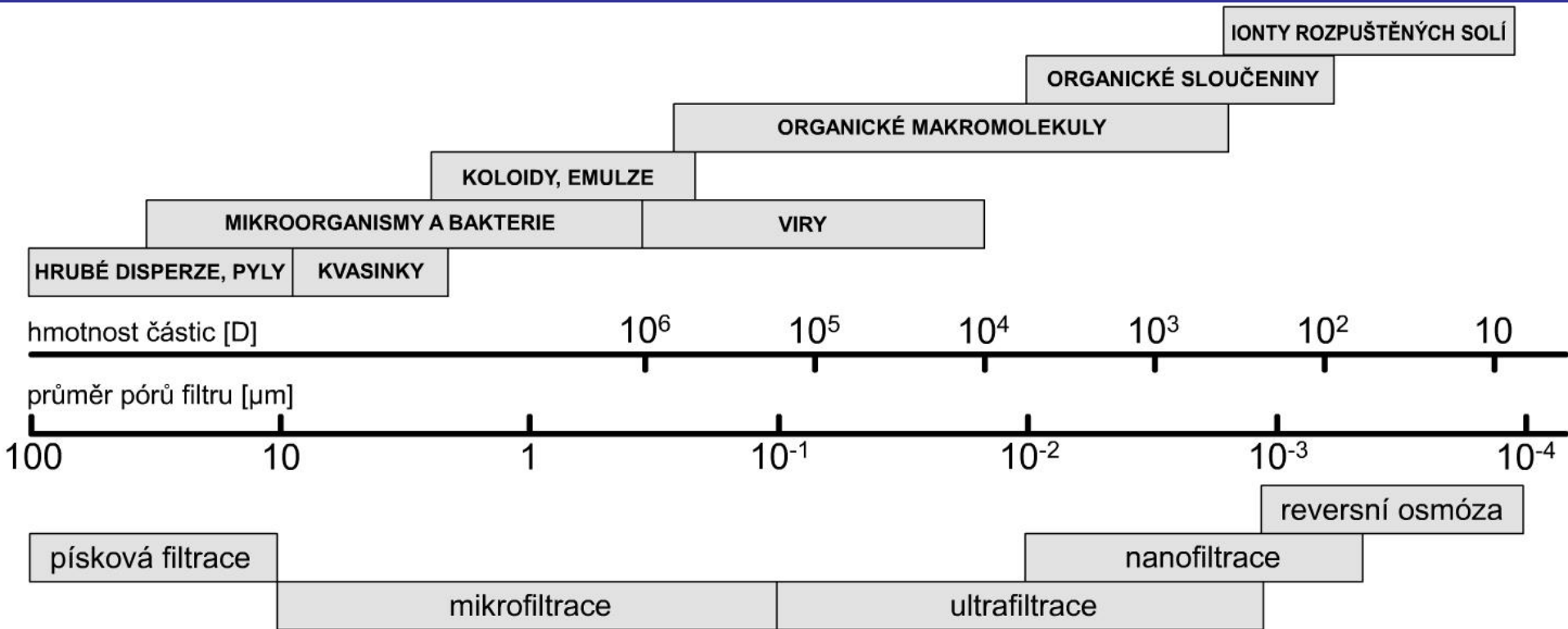
písková filtrace



membránová filtrace



Tlakové membránové procesy



Procesy používané pro čištění odp. vod

- fyzikálně-chemické a chemické
- neutralizace
- srážení, koagulace
- oxidace (AOP) / redukce
- sorpce
- výměna iontů
- extrakce
- spalování
- stripování, destilace
- membránové procesy

Procesy používané pro čištění odp. vod

- biologické

aerobní – *aktivace, biofiltry, rotační biofilmové reaktory, stabilizační rybníky, vegetační (kořenové) čistírny*

anaerobní – *stabilizační nádrže (kaly, aerobní biomasa)
reaktory pro čištění odpadních vod*

Konec 1.části

Nařízení vlády 61/2003

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

emisní princip

(po roce 2008 kombinovaný emisně-imisní)

celá ČR – citlivá oblast

městské x průmyslové odpadní vody

hodnoty p, m

novely 229/2007 a 23/2011

www.env.cz → legislativa → vodní hospodářství

Nařízení vlády 61/2003

Výroba léčiv, chemických látek, rostlinných přípravků a dalších prostředků pro zdravotnické účely

CHSK_{Cr}	mg/l	250
BSK₅	mg/l	40
RAS	kg/t*	350
AOX	mg/l	0,5
PAU	mg/l	0,01

* t – na tunu výrobku

Poplatky za vypouštění znečištění

(Zákon č. 254/2001 Sb. - Vodní zákon

několik novelizací, poslední: zákon č. 150/2010 Sb.)

<i>Ukazatel</i>	<i>Sazba (Kč/kg)</i>	<i>Limit zpoplatnění</i>	
		<i>kg/rok</i>	<i>mg/l</i>
<i>CHSK (nečištěné)</i>	<i>16</i>	<i>8 000</i>	<i>40</i>
<i>CHSK (čištěné)</i>	<i>8</i>	<i>10 000</i>	<i>40</i>
<i>CHSK (o.v.celul.)</i>	<i>3</i>	<i>10 000</i>	<i>40</i>
<i>RAS</i>	<i>0,5</i>	<i>20 000</i>	<i>1000</i>
<i>NL</i>	<i>2,0</i>	<i>10 000</i>	<i>30</i>
<i>P_{celk}</i>	<i>70</i>	<i>3 000</i>	<i>3</i>
<i>N_{anorg}</i>	<i>30</i>	<i>20 000</i>	<i>20</i>
<i>AOX</i>	<i>300</i>	<i>15</i>	<i>0,2</i>
<i>Hg</i>	<i>20 000</i>	<i>0,4</i>	<i>0,002</i>
<i>Cd</i>	<i>4 000</i>	<i>2</i>	<i>0,01</i>

www.env.cz → legislativa → vodní hospodářství

Odvádění odpadních vod - typy kanalizačních sítí

- jednotná (kombinovaná)
- oddílná

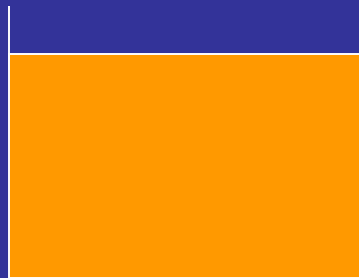


Aerobní biologické čištění OV



Počátky – Anglie 19./20.století

- půdní infiltrace,
- provzdušňování



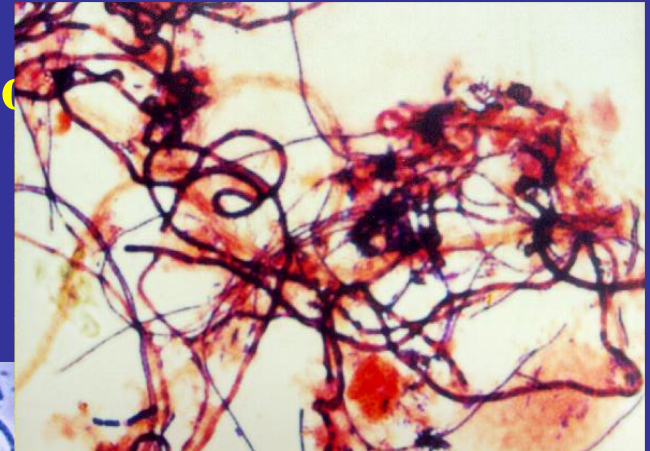
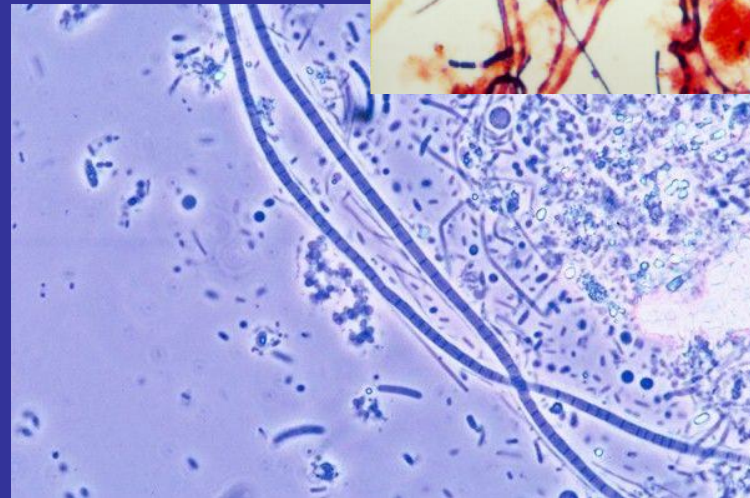
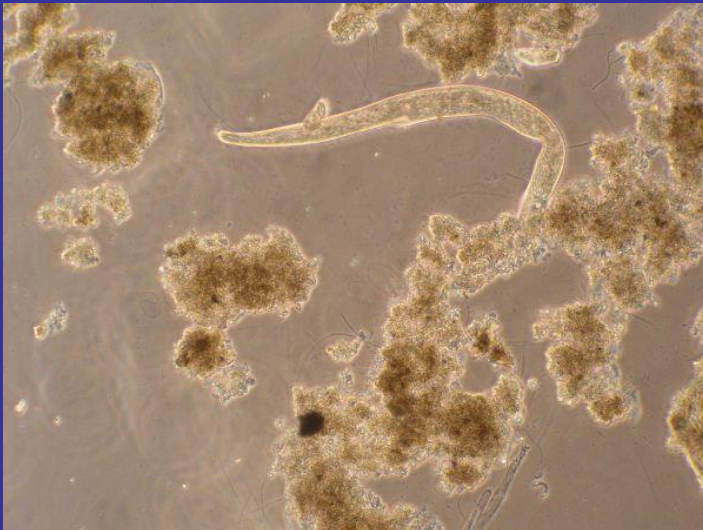
několikadenní
aerace



Aerobní biologické čištění OV

Activated sludge - aktivovaný kal - aktivace

Provozní kontinuální kultivace směsné kultury mikroorganismů - bakterie (první vířníci, hlístice, houby plísně, kvasinky)



Aerobní biologické čištění OV

První aktivační ČOV

1914 - Anglie

1916 - USA

Praha 1906 ČOV s mechanickým čištěním

1965 ČOV s mechanicko-biologickým čištěním

Klasifikace ČOV podle jejich velikosti

- **Domovní - do 50 EO**
- **Malá - do 5000 EO**
- **Střední - do 50 000 EO**
- **Velká - nad 50 000 EO**

Malá ČOV

100 EO



5 000 EO



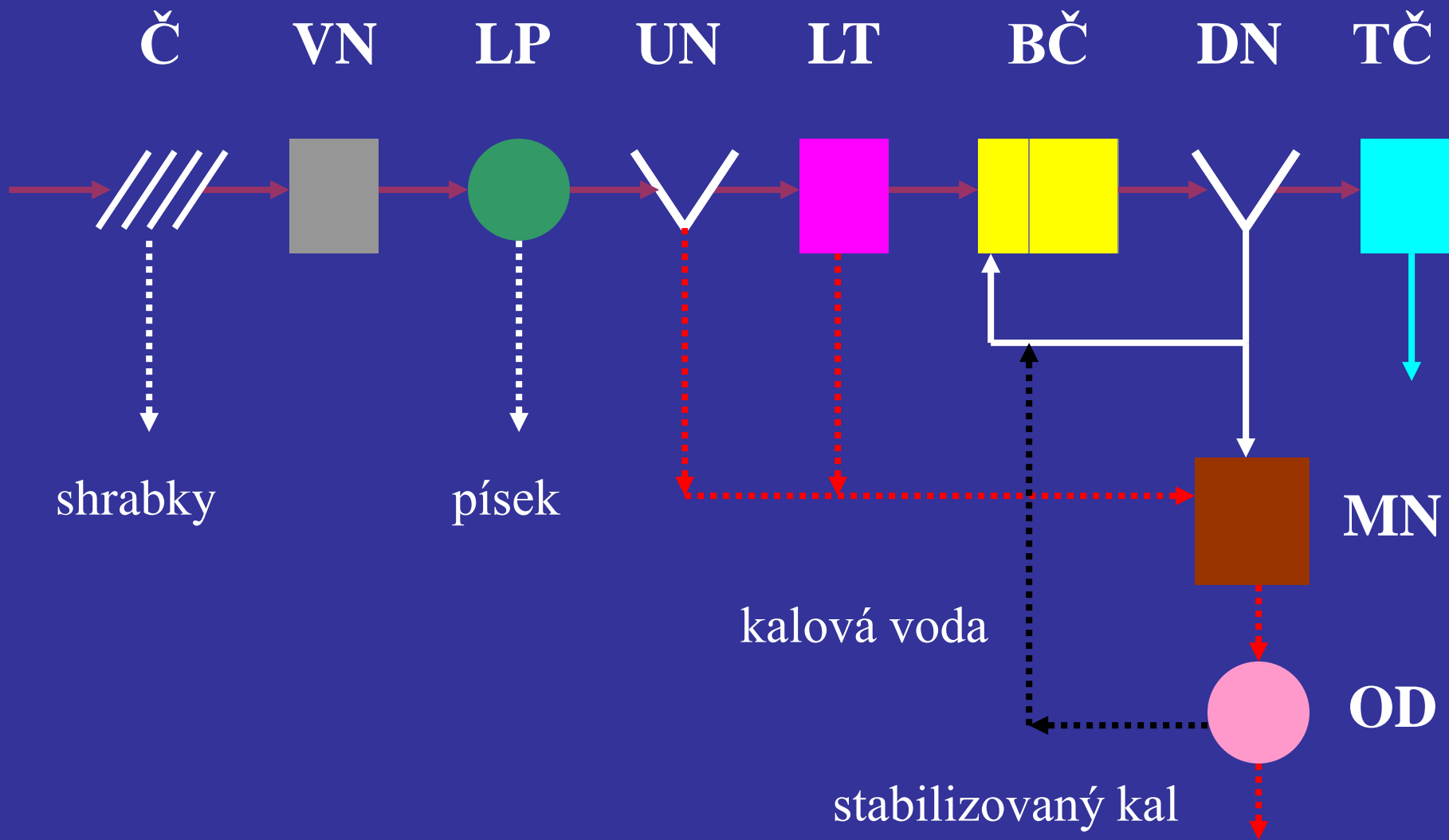
Ústřední čistírna odpadních vod v Praze

Q - 5.8 m³/s

1 250 000 EO



Příklad technologické linky ČOV





česle

lapák písku





aktivace



biofiltr



dosovací nádrž



dosazovací nádrž



anaerobní stabilizace

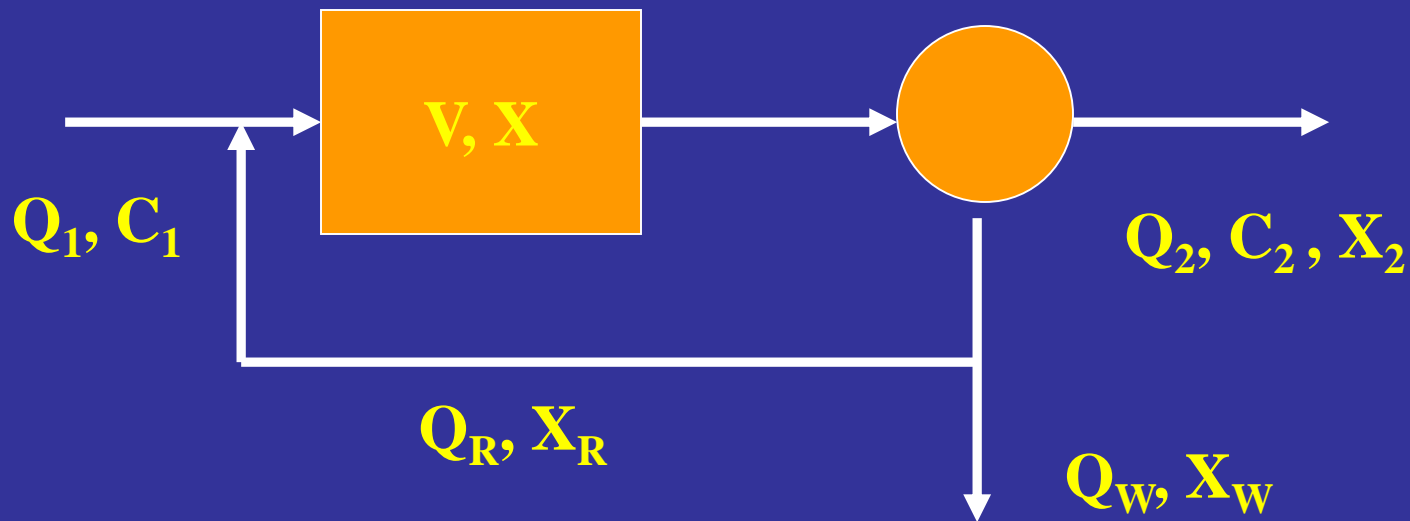


anaerobní stabilizace



odvodňovací centrifuga

Základní technologické parametry biologických systémů



Základní technologické parametry biologických systémů

Účinnost	$E = 100 * (C_1 - C_2) / C_1$	(%)
Doba zdržení	$\Theta = V / Q_1$	(h)
Objemové zatížení	$B_V = (Q_1 * C_1) / V$	(kg/m ³ .d)
Zatížení kalu	$B_X = (Q_1 * C_1) / (V * X)$	(kg/kg.d)
Stáří kalu	$\Theta_X = (V * X) / (Q_W * X_W + Q_2 * X_2)$	(d)
Kalový index	$KI = V_{30} / X$	(ml/g)

Klasifikace aktivace podle zatížení

typ	B_v (BSK₅) (kg/m³.d)	Θ_x (d)	cíl
VZ	> 1,2	3	předčištění
SZ	0,6 – 1,2	3 - 8	jen org.látky
NZ	0,3 – 0,6	8 - 20	nutrienty
se stabiliz. kalu	0,1 – 0,3	> 20	+ stabilizovat kal

Typy aerace

- **pneumatická**
- **mechanická**
- **kombinovaná**
- **hydropneumatická**

**příklad aeračního
elementu**



pneumatická



pneumatická



mechanická

vertikální osa otáčení

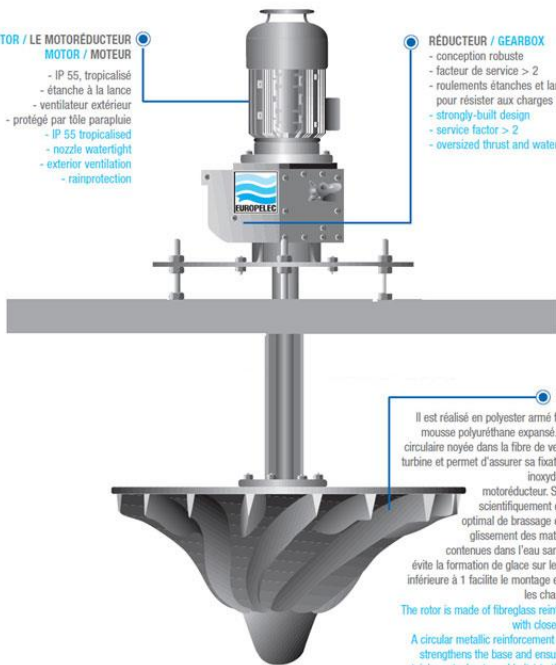


The low speed turbine : TFL

THE GEAR-MOTOR / LE MOTORÉDUCTEUR

MOTOR / MOTEUR

- IP 55, tropicalisé
- étanche à la lance
- ventilateur extérieur
- protégé par tôle parapluie
- IP 55 tropicalised
- nozzle watertight
- exterior ventilation
- rainprotection



RÉDUCTEUR / GEARBOX

- conception robuste
- facteur de service > 2
- roulements étanches et largement dimensionnés pour résister aux charges axiales et radiales
- strongly-built design
- service factor > 2
- oversized thrust and watertight bearings

LE ROTOR / THE ROTOR

Il est réalisé en polyester armé fibre de verre et rempli de mousse polyuréthane expansé. Une armature métallique circulaire noyée dans la fibre de verre renforce la base de la turbine et permet d'assurer sa fixation rigide par boulonnerie inoxydable à l'arbre de sortie du motoréducteur. Son profil hydrodynamique scientifiquement étudié pour un rendement optimal de brassage et d'oxygénation facilite le glissement des matières solides pouvant être contenues dans l'eau sans risque d'accrochage, et évite la formation de glace sur le rotor en hiver. Sa densité inférieure à 1 facilite le montage en bassin plein et diminue les charges axiales du réducteur.

The rotor is made of fibreglass reinforced polyester and filled with closed-cell polyurethane foam. A circular metallic reinforcement enrobed by the fibreglass strengthens the base and ensures the solid fixation (with stainless steel nuts and bolts) to the connecting shaft of the gear-motor. The materials used in the rotor ensure an exceptional resistance to wearing and corrosion. The shape of both the rotor and the blades has been studied to give optimal stirring and oxygenation efficiency. This shape makes evacuation of any object easier without the risk of clogging, and prevents ice build-up during winter.

Moreover with a density below 1 the rotor is able to float, that makes installation easier and reduces the dynamic axial stress on the gearbox.



mechanická

vertikální osa otáčení



mechanická

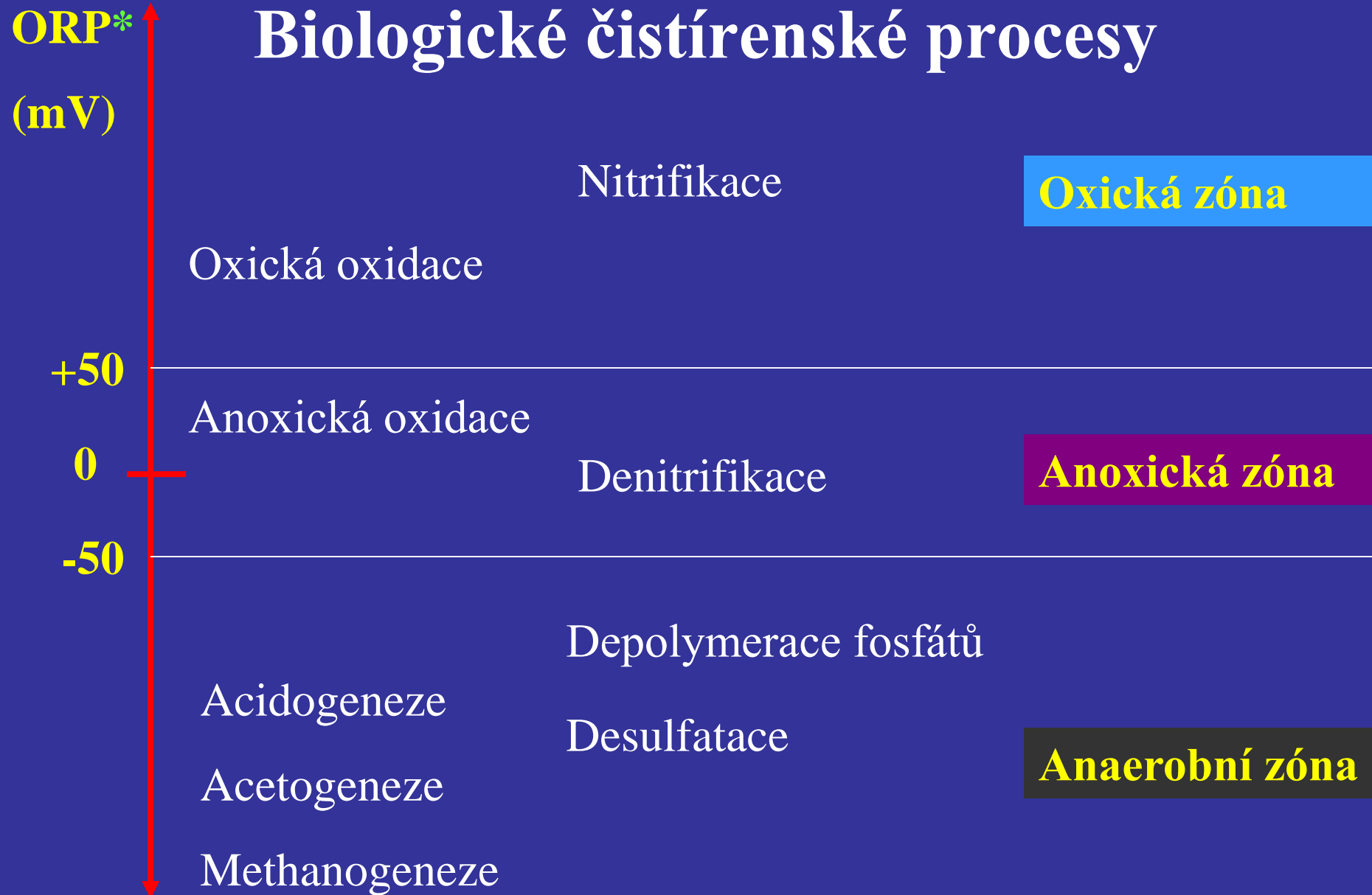
horizontální osa otáčení



mechanická

horizontální osa otáčení

Biologické čistírenské procesy



* ORP měřený proti nejčastěji používané chloridostříbrné elektrodě, standardní je ORP_H měřený proti vodíkové elektrodě (tzn. cca + 200 mV)

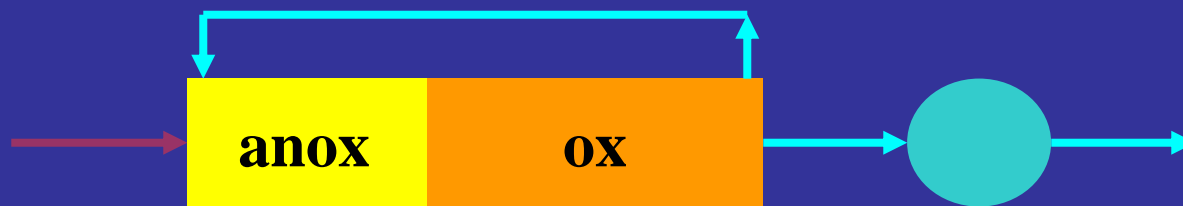
Odstraňování dusíkatých látek

Důvody: toxicita
spotřeba kyslíku při oxidaci N-NH₃
eutrofizace
ohrožení zdrojů pitných vod
(methemoglobinémie)

Metody: iontoměniče
stripování
destilace z alk.prostředí
srážení NH₄MgPO₄
biologicky

Odstraňování dusíkatých látek

Biologicky: **nitrifikace** a **denitrifikace**



Odstraňování fosforečnanů

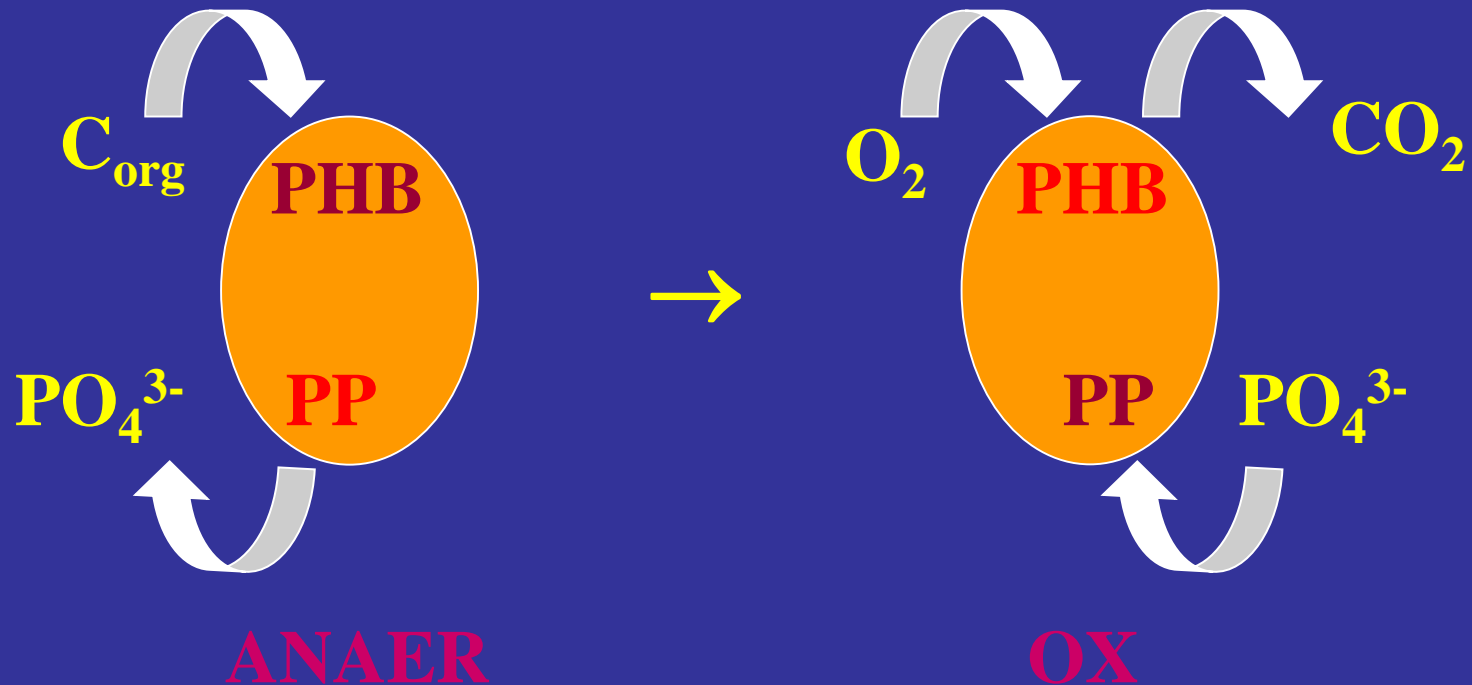
Důvody: eutrofizace
ohrožení zdrojů pitných vod

Metody: srážení $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, FePO_4 , NH_4MgPO_4
biologicky

Odstraňování fosforečnanů

Biologicky: polyfosfátakumulující bakterie

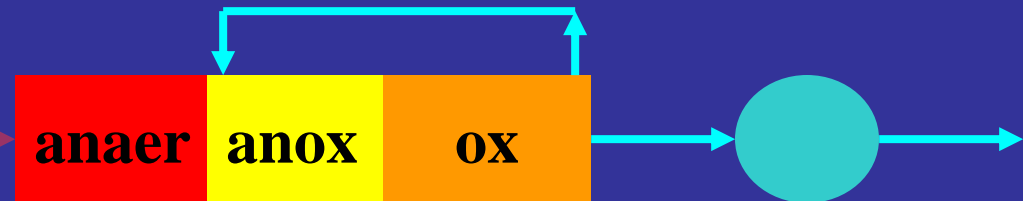
P v sušině buněk (2 % → 6 až 8 %)



Odstraňování fosforečnanů

Biologicky: polyfosfátakumulující bakterie
P v sušině buněk (2 % → 6 až 8 %)

**biologické
odstraňování
N + P**



Biofilmové reaktory

- 1892 Velká Británie – 1. biofiltr
- 1910 Jáchymov – 1. biofiltr v českých zemích
- 50.léta 20.století – 1. plastové náplně

Hlavní zástupci

- biofiltry
- rotační biofilmové reaktory
- fluidní reaktory



biofiltr

Rotační diskové reaktory



Anaerobní proces

Bez přístupu vzduchu

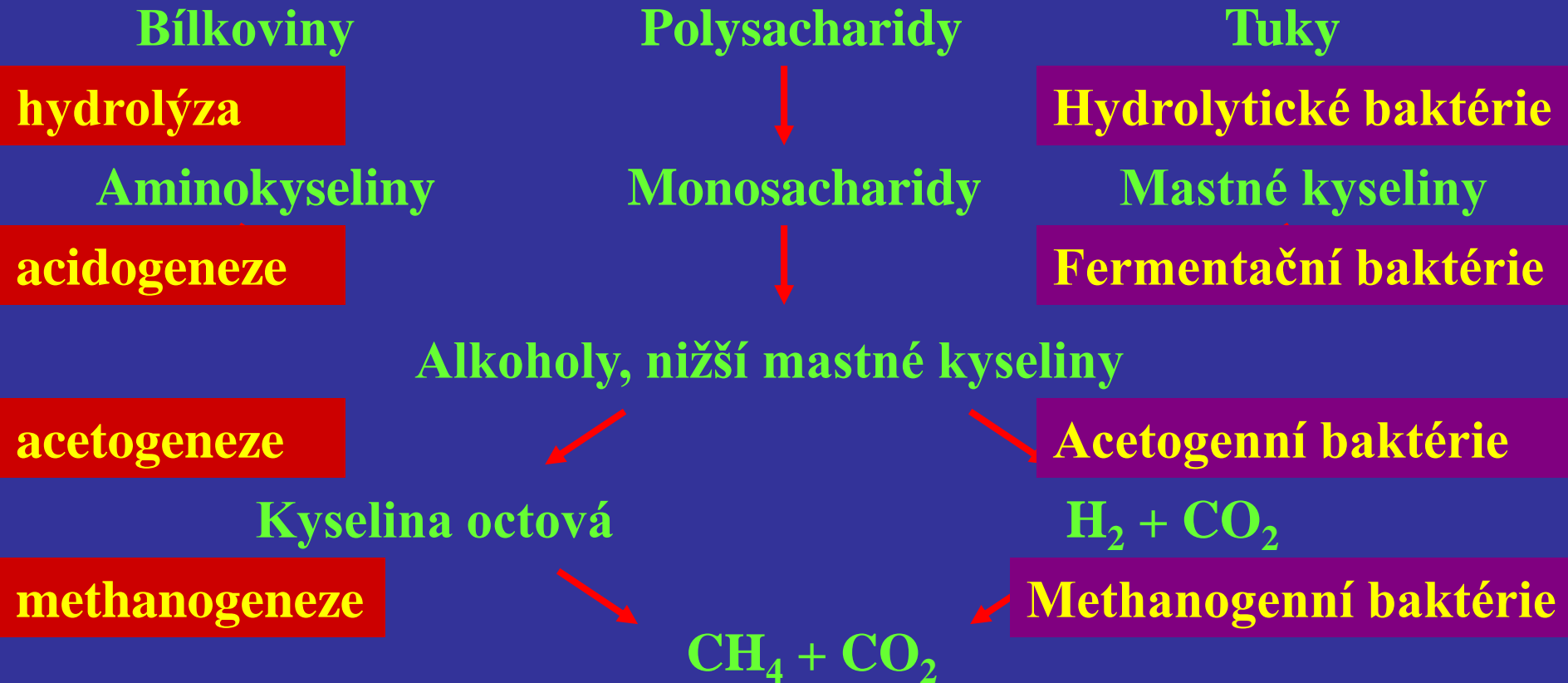


Počátky – konec 19.stol. (septik, využívání bioplynu)

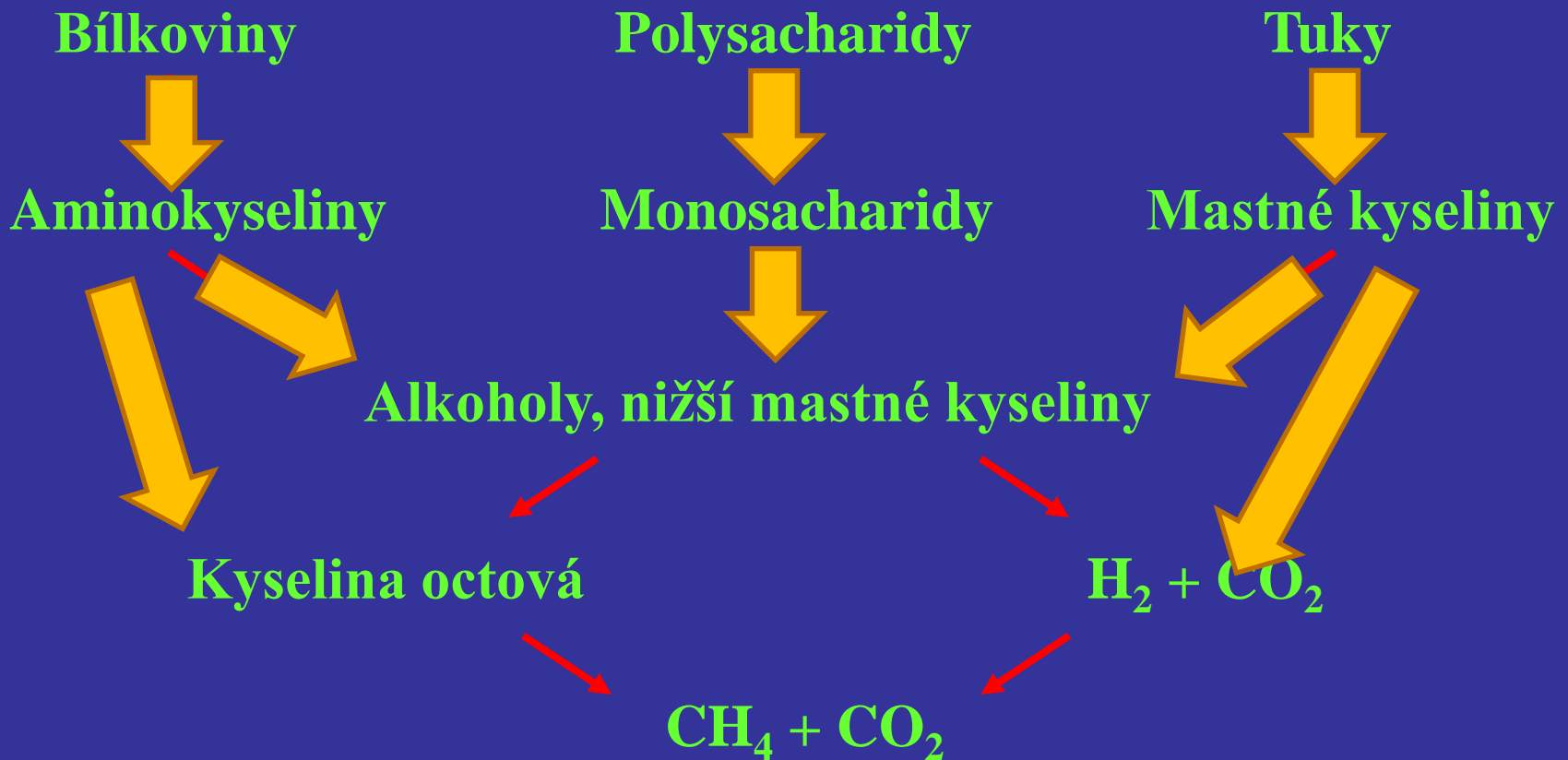
Stabilizace kalů od poloviny 20.stol.

70.léta ropná krize – zájem o nové energ. zdroje

Anaerobní rozklad organických látek

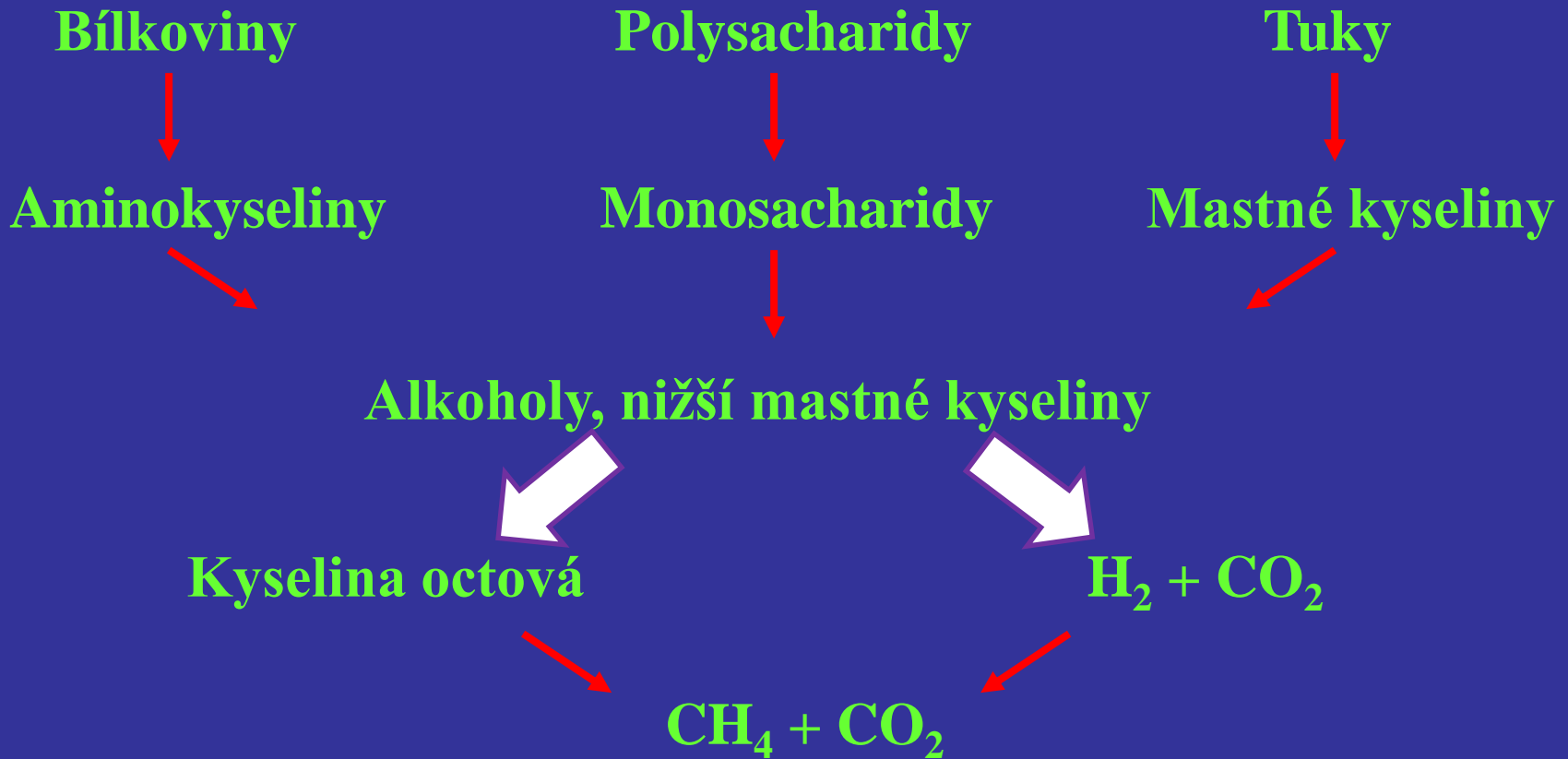


Anaerobní rozklad organických látek



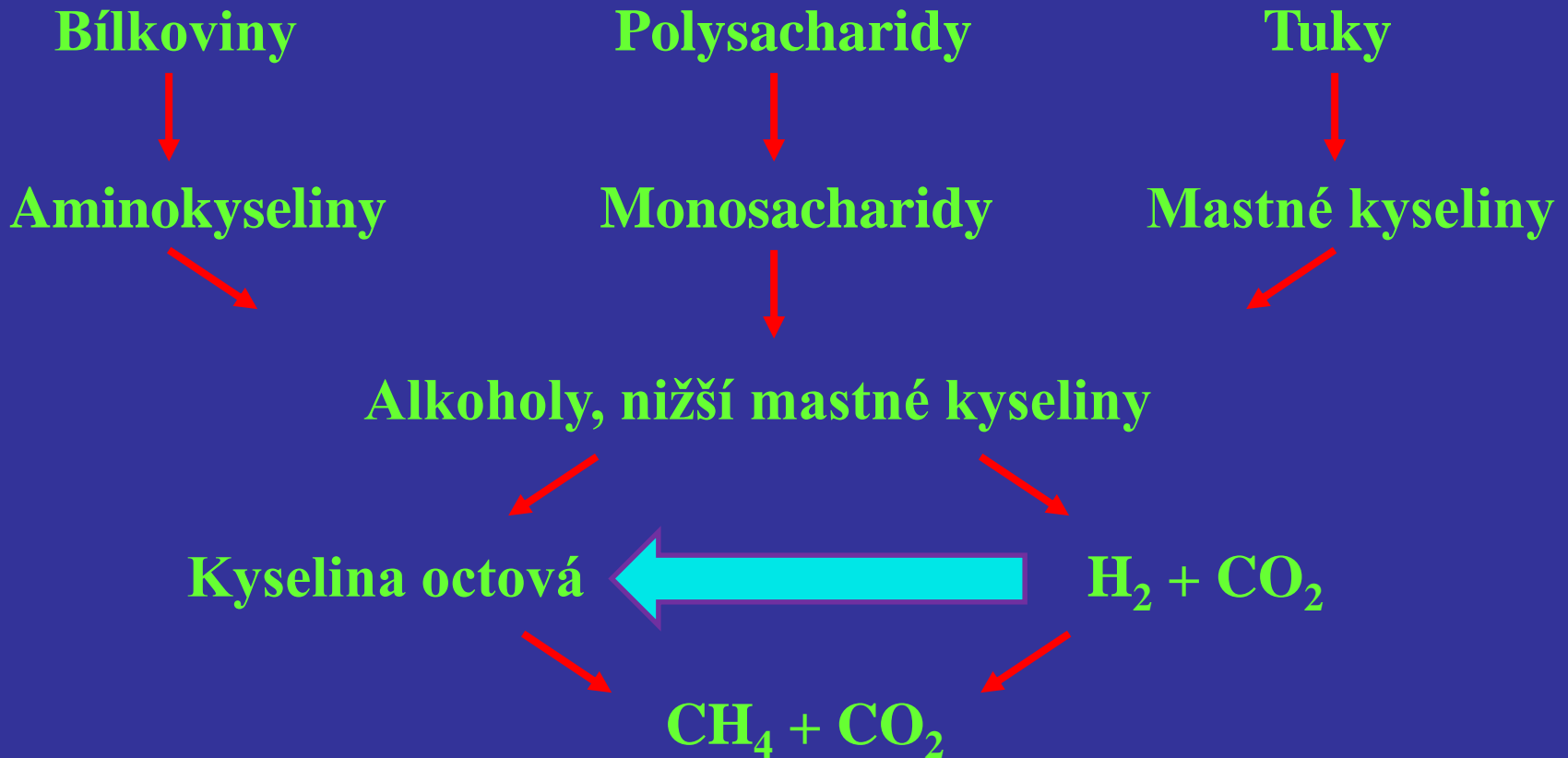
1) Fermentační bakterie

Anaerobní rozklad organických látek



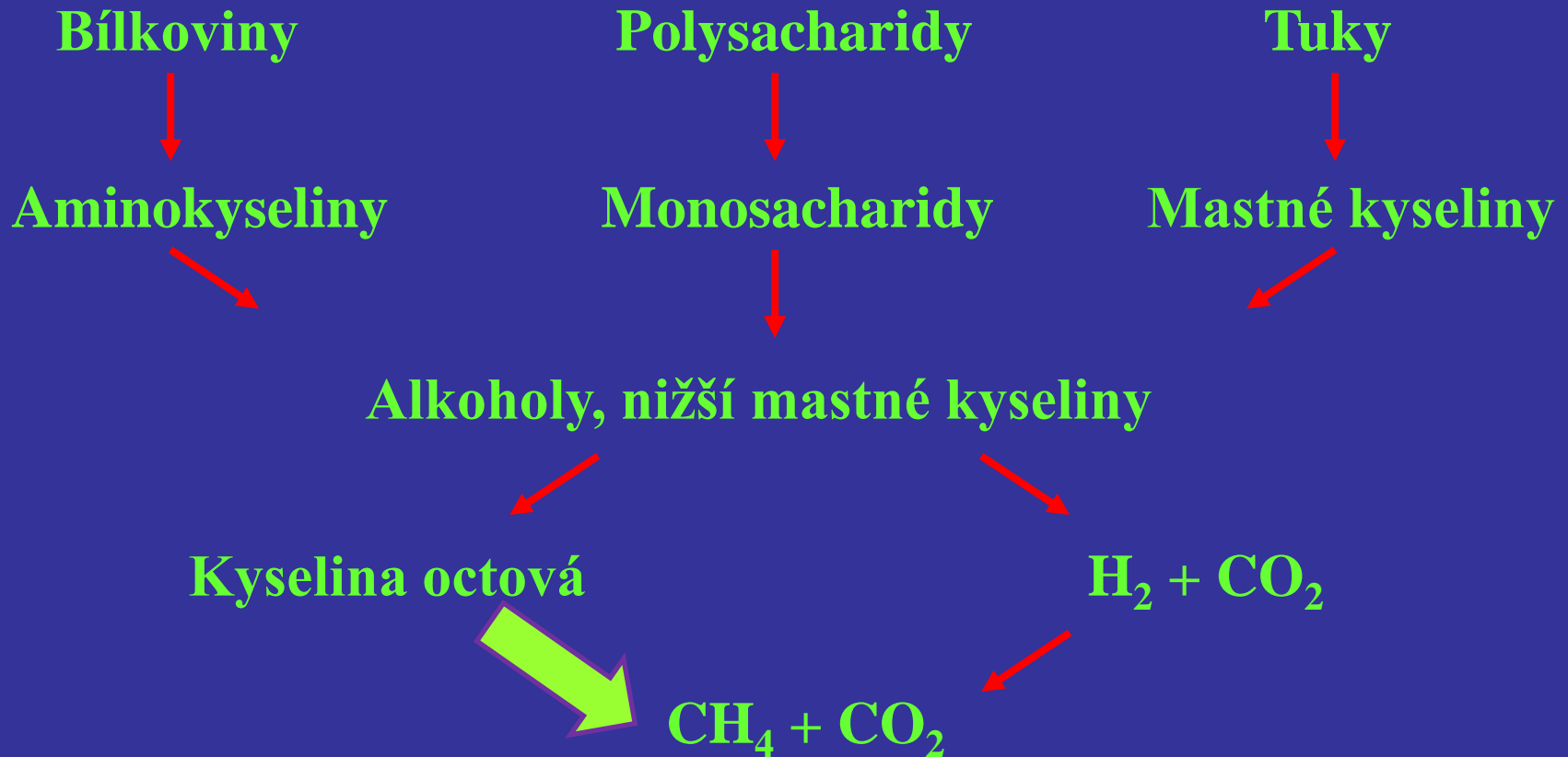
2) Acetogenní bakterie

Anaerobní rozklad organických látek



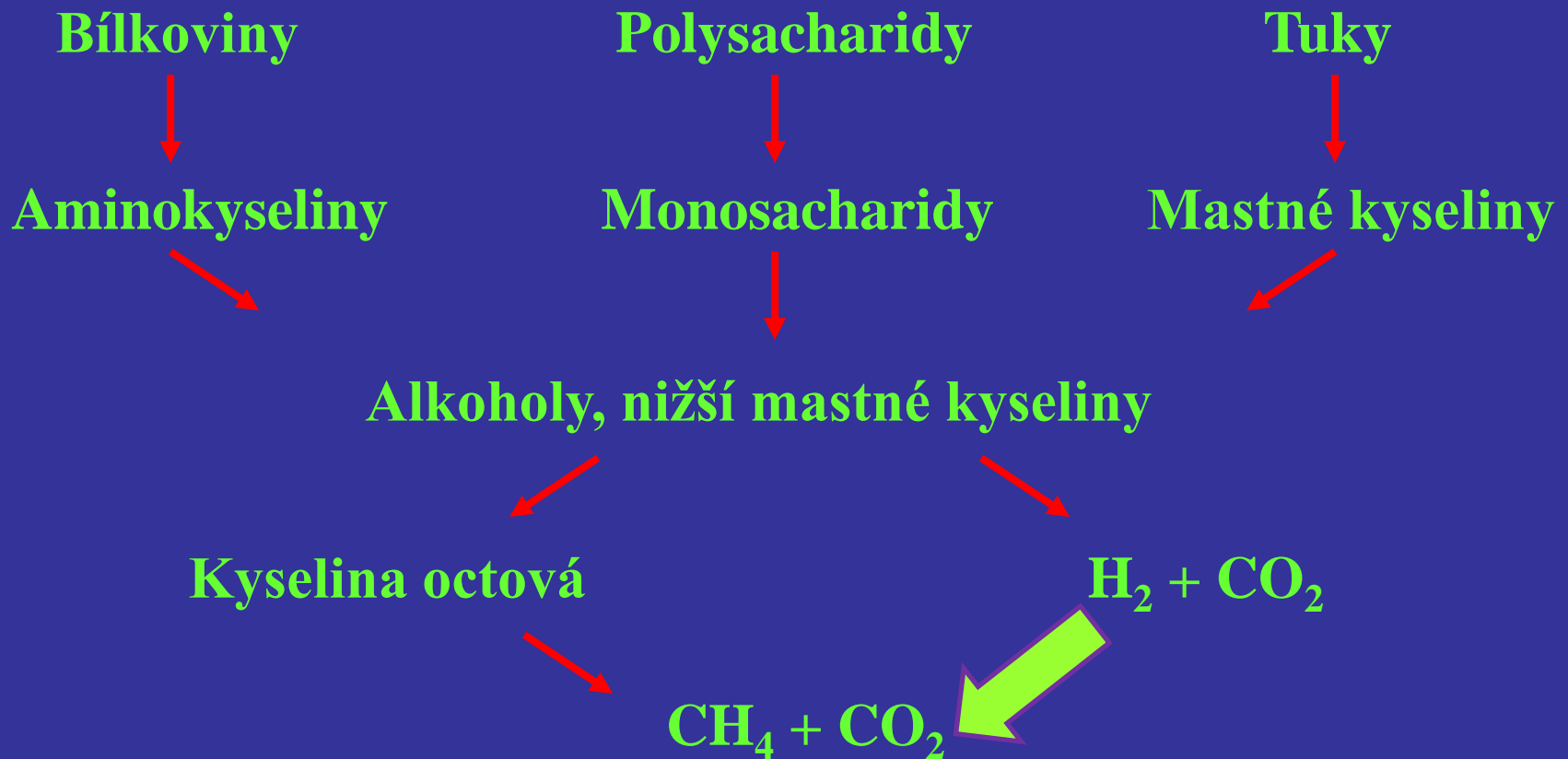
3) Homocetogenní bakterie

Anaerobní rozklad organických látek



4) Acetogenotrofní methanogeny

Anaerobní rozklad organických látek



5) Hydrogenotrofní methanogeny

Bioplyn

CH₄ 60 - 80 %

CO₂ 20 - 40 %

(H₂O, H₂, H₂S, N₂, vyšší uhlovodíky, ...)

Výhřevnost 17 – 25 MJ/m³

(1 m³ BP = 0,6 l LTO)

Anaerobní čistírenské technologie

- Čištění odpadních vod
- Stabilizace kalů

Výhody anaerobního čištění OV (v porovnání s aerobním)

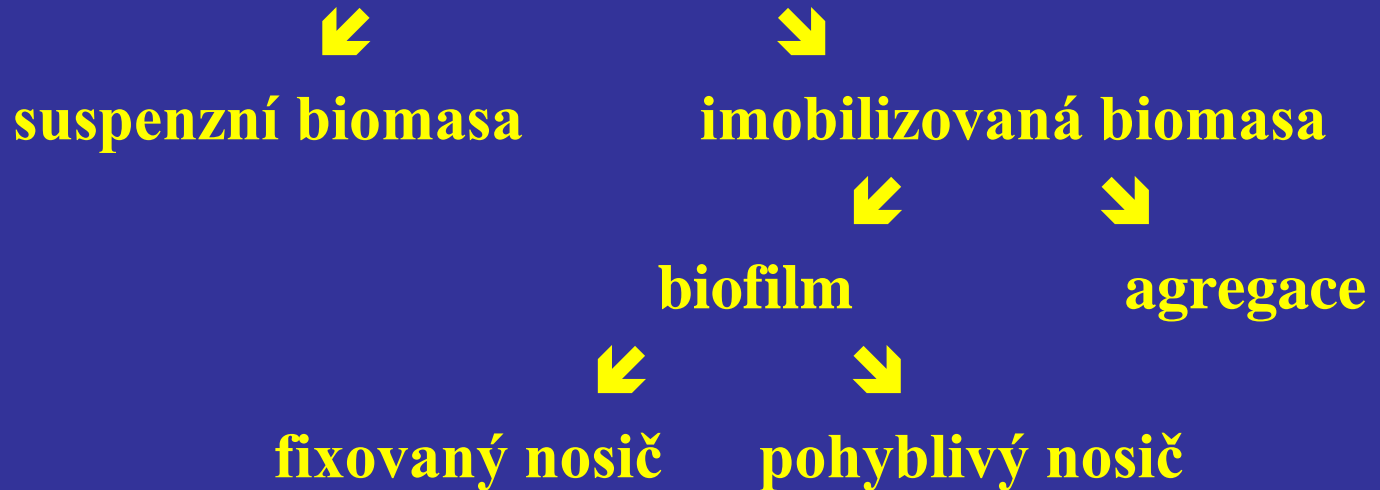
- **nízká spotřeba energie**
- **nízká produkce biomasy**
- **vysoká koncentrace biomasy**
- **vysoké objemové zatížení**
- **nízké požadavky na nutrienty**

Nevýhody anaerobního čištění OV

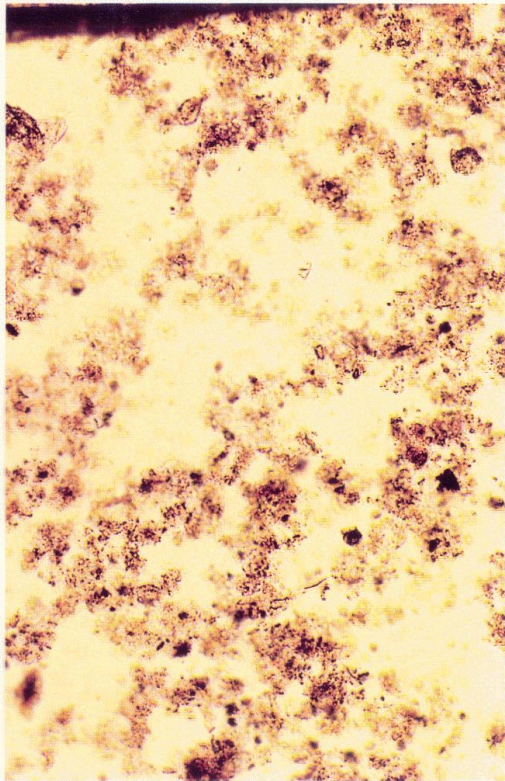
(v porovnání s aerobním)

- **delší doba zapracování**
- **vyšší citlivost na změny podmínek**
- **minimální odstranění nutrientů**
- **nutnost dočištění**

Anaerobní reaktory

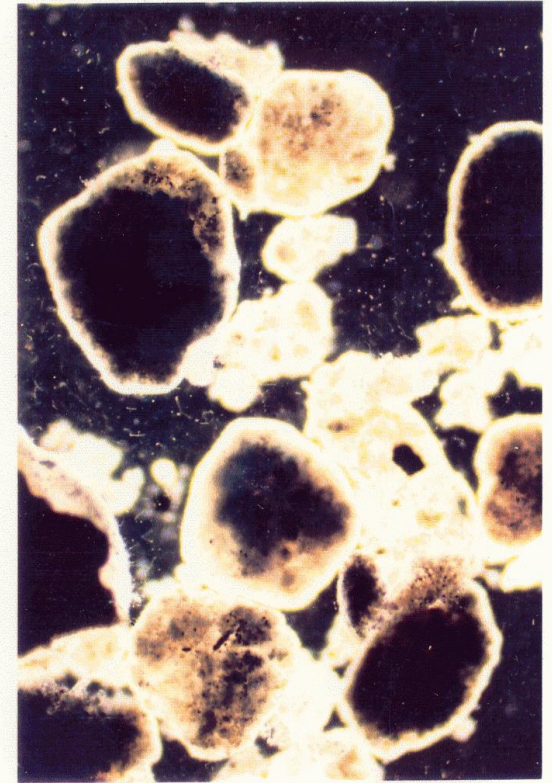
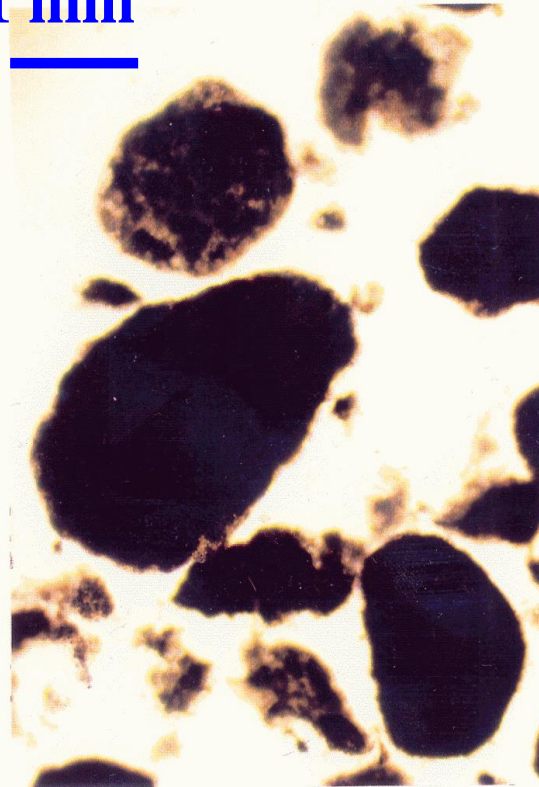


Typy anaerobní biomasy



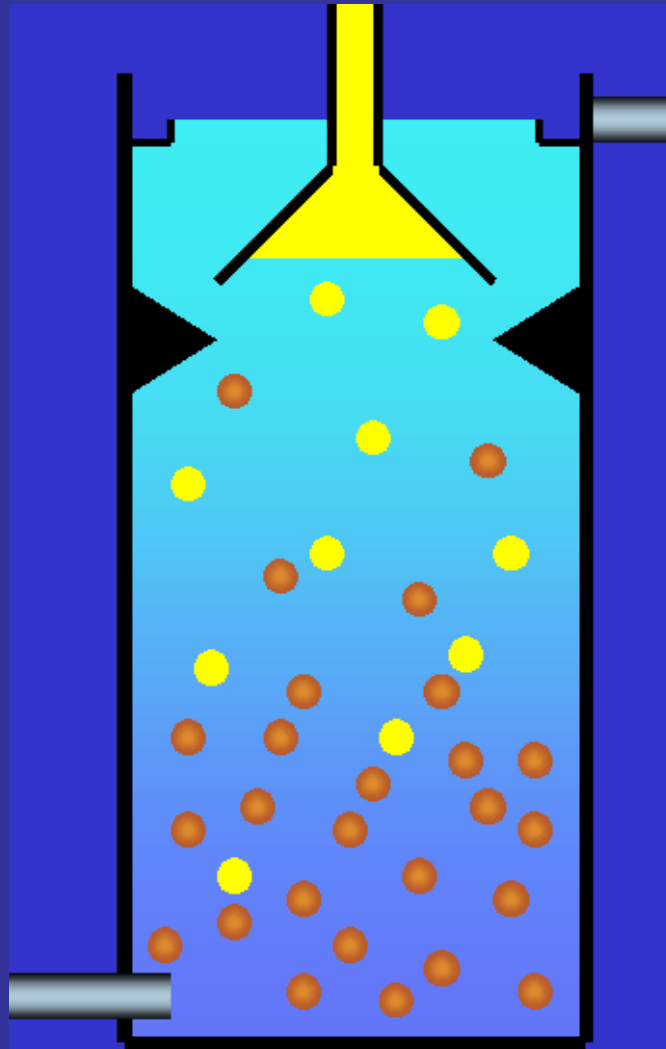
suspenzní

1 mm

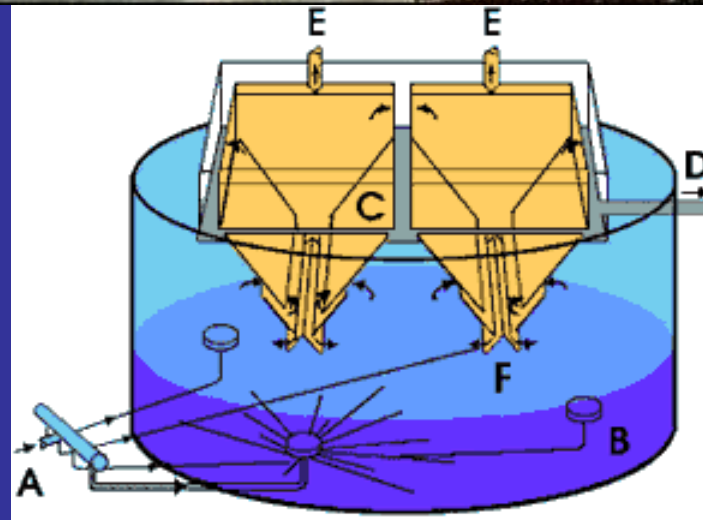


granulovaná

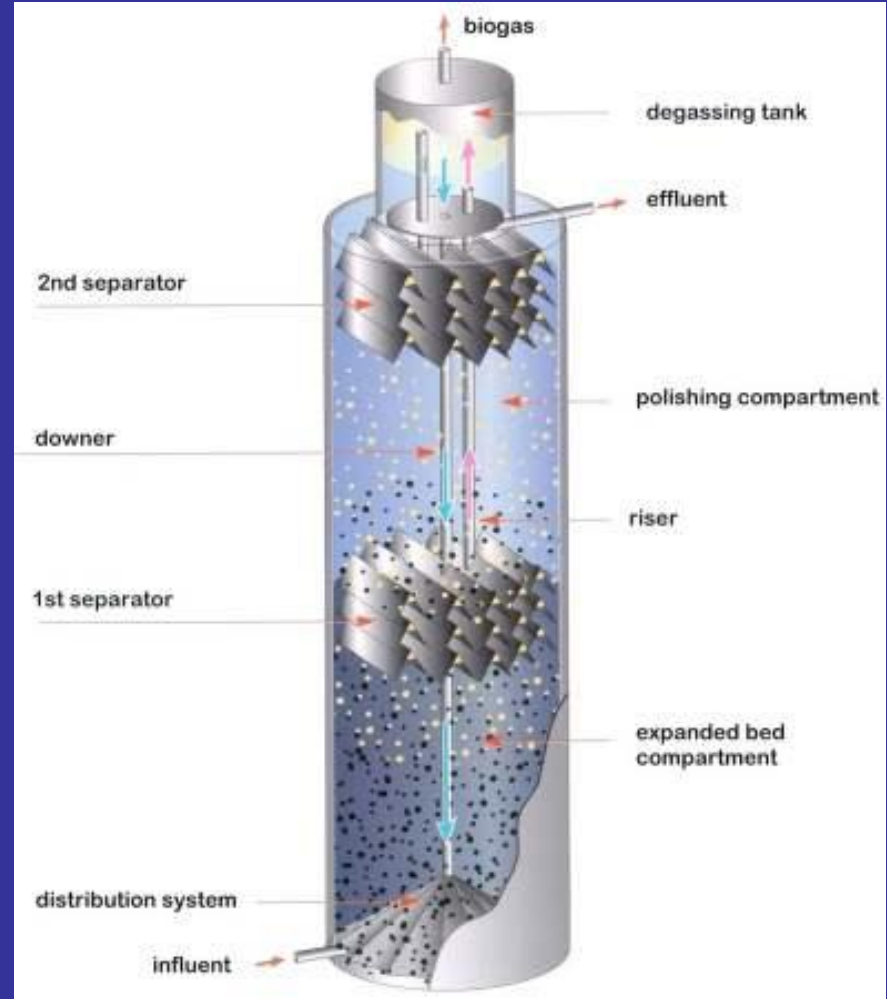
**Princip
reaktoru
UASB**



UASB reaktor



IC reaktor



Průmyslové odpadní vody

- vysoká koncentrace organického znečištění
- stabilní a vyšší teplota

⇒ *Výhodné pro anaerobní proces*

- až 90 % energie substrátu lze přeměnit na bioplyn

Kombinace anaerobního předčištění a aerobního dočištění OV

**umožňuje zvýraznit výhody a potlačit nevýhody
obou**

- **nízké provozní náklady**
- **vysoká kvalita odtoku včetně nutrientů**

Energetické důsledky

Díky produkci bioplynu může být čištění odpadních vod **energeticky soběstačné** – městské ČOV (anaerobní stabilizace kalů), nebo dokonce **energeticky aktivní** – prům. ČOV (anaerobní čištění odpadních vod).

Velké městské ČOV u nás s moderním kalovým hospodářstvím (Praha, Plzeň, České Budějovice, Liberec) si vyrobí 60-80 % potřebné energie.

Anaerobní čištění průmyslových OV

- **Anaerobní čištění průmyslových odpadních vod je dnes běžnou čistírenskou technologií.**
- **Jednoznačná perspektivnost této technologie je dána její ekologickou, energetickou a ekonomickou výhodností.**
- **Anaerobní zpracování odpadních vod může pokrýt energetické potřeby na čištění vod včetně aerobního dočištění a ještě energeticky dotovat samotnou průmyslovou výrobu.**

Energetický potenciál odpadních vod

Typ OV	EP (m ³ /m ³)
splaškové	0,2
výroba antibiotik	4,2
cukrovarské	5,0
škrobářenské	7,6
melasové výpalky	25
výroba threoninu	32
výroba sirupů	60
výroba bionafty	80

Specifika farmaceutických OV

- **pestrost a variabilita vod**
 - **technologické,**
 - **chladící,**
 - **splaškové,**
 - **srážkové (ze znečištěných ploch)**

Specifika čištění farmaceutických OV

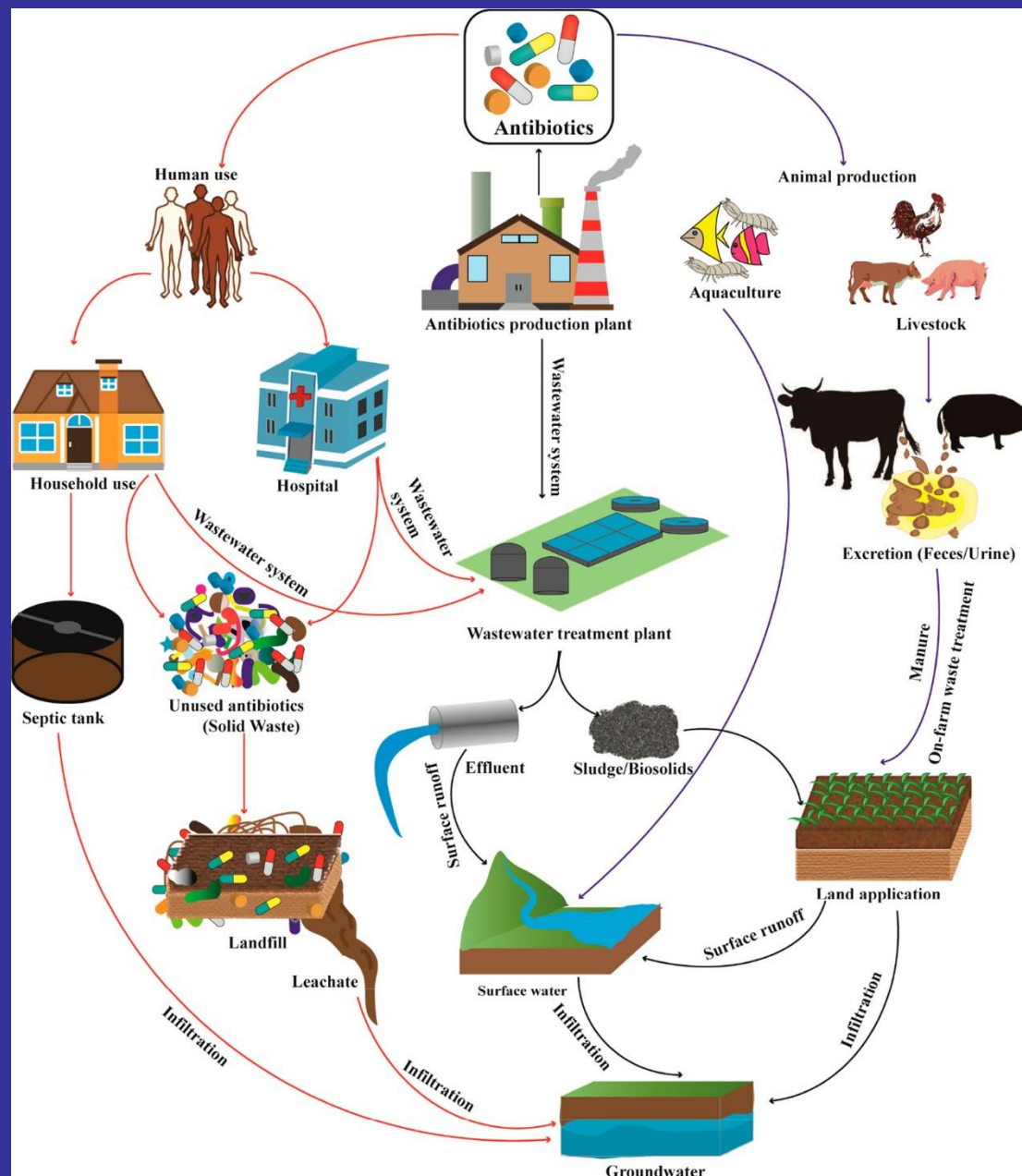
- **důraz na RRR** - minimalizace spotřeby
 - vytěžení cenných látek
 - recyklace
- **segregace vod**
 - vybrané proudy se čistí samostatně
- **biologické metody**
 - častý anaerobní způsob
- **časté fyzikálně-chemické metody**
- **výhodné předčištění v závodě + dočištění na městské ČOV**

Provozní příklad – farmaceutické OV

Přítok	(m³/d)	556
CHSK	(g/l)	8,54
Zatížení kalu	(kg/kg.d)	0,57
Účinnost - CHSK (anaerobní stupeň)	(%)	91,0
Produkce bioplynu	(m³/d)	2450
Podíl methanu	(%)	76,4

Provozní příklad – farmaceutické OV

		aerobie	anaerobie
Spotřeba el. energie	kWh/měsíc	130 000	28 000
Produkce bioplynu	m ³ /měsíc	0	69 000
Potřeba tepla pro ohřev	GJ/měsíc	69	340
Bioplyn využitelný mimo ČOV	m ³ /měsíc	0	56 700
Využitelná energie bioplynu	GJ/měsíc	0	14 300



Potenciální zdroje a osud léčiv v životním prostředí

(Oberoi et al. 2019)

Účinnost odstranění vybraných farmak na modelové ČOV v závislosti na ročním období

Aktivní látka		Míra odstranění [%]		
		zima	léto	
		medián rozpětí	medián rozpětí	
Amoxicillin	75	49-100	100	100
Bezafibrát	15	0-66	87	0-98
Ciprofloxacin	60	45-78	63	53-69
Ibuprofen	38	25-72	93	0-100
Hydrochlorothiazid	24	0-77	44	0-51
Ranitidin	39	0-76	84	72-89
Sulfamethoxazol	17	0-84	71	71

Mechanismus odstranění léčiv

- **sorpce**
- **abiotické degradace (fotolýza, oxidace)**
- **biotické transformace (mikrobiální rozklad)**

Antibiotická rezistence

- Světová zdravotnická organizace kvalifikovala vývoj rezistence vůči antibiotikům na hlavní globální hrozby pro společnost.
- Antibiotika jsou jedním z běžných kontaminantů v odpadních vodách. Zvýšená rezistence bakteriálních antibiotik je výsledkem šíření bakterií rezistentních na antibiotika a přenosu genů rezistence.

<https://repares.vscht.cz/repares-about>

Selection and Transfer of Antibiotic Resistance in Waste Water

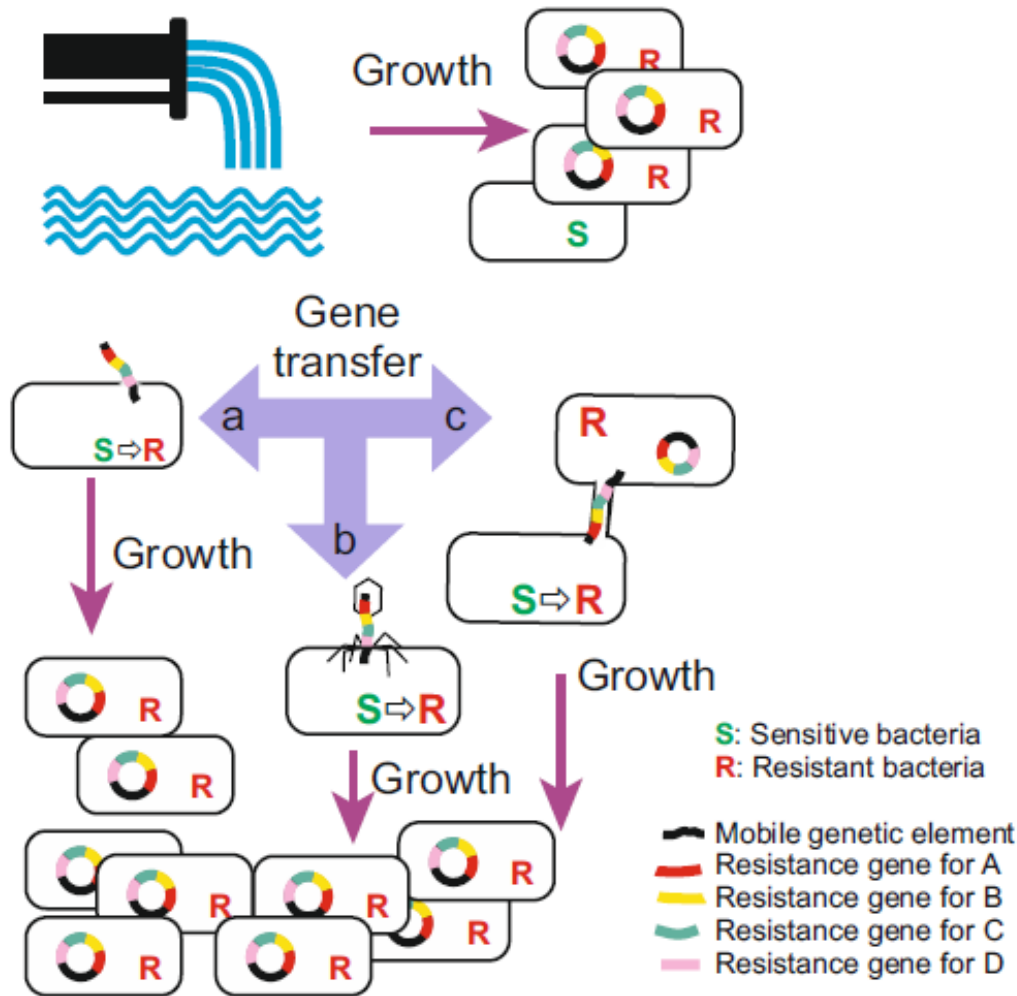


Figure 1. When there is selection pressure for antibiotic-resistant bacteria (ARB) (R), they overgrow the sensitive bacteria (S). The sensitive bacteria can become resistant by acquiring a resistance gene by transformation (a), transduction (b), or conjugation (c). Selection pressure can be caused by antibiotics, metals, or biocides present in the waste water. Selection pressure against one resistance gene can select other resistance genes also by coselection, as indicated by different resistance genes.

Trends in Microbiology

ČOV a zbytky léčiv

- optimalizace stávajících technologií
(*optimalizace stáří kalu, kombinace aerobních a anaerobních procesů*)
- vylepšení čištění na ČOV přidáním dalšího čistícího stupně (*membránové procesy, sorpce/biosorpce, oxidační procesy*)
- kontrola a separace zdrojů

Zpracování čistírenských kalů a odpadní biomasy

primární kal

- Kal zachycený v usazovacích nádržích

přebytečný aktivovaný kal

- Biomasa vznikající při aerobním čištění OV

kaly z výrobní technologie

- Biomasa vznikající při fermentační výrobě léčiv apod.

Stabilizace + hygienizace kalů

stabilizovaný kal

- nepodléhá samovolnému rozkladu

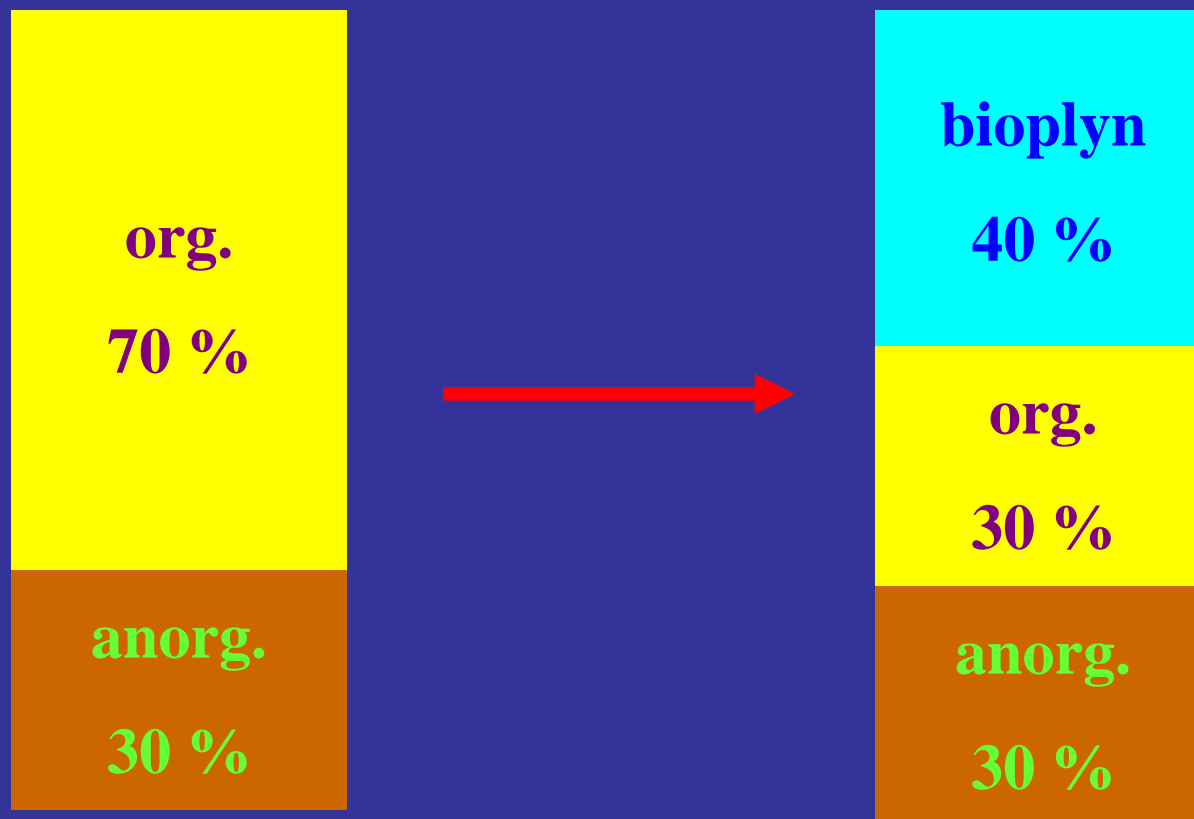
hygienizovaný kal

- koncentrace pathogenních mikroorganismů pod stanoveným limitem

Stabilizace

- anaerobní
- aerobní
- chemická

Látková bilance při anaerobní stabilizaci





Methanizační nádrže – ÚČOV Praha

Methanizační nádrž

ČOV Halle (SRN)

vejcovitý tvar

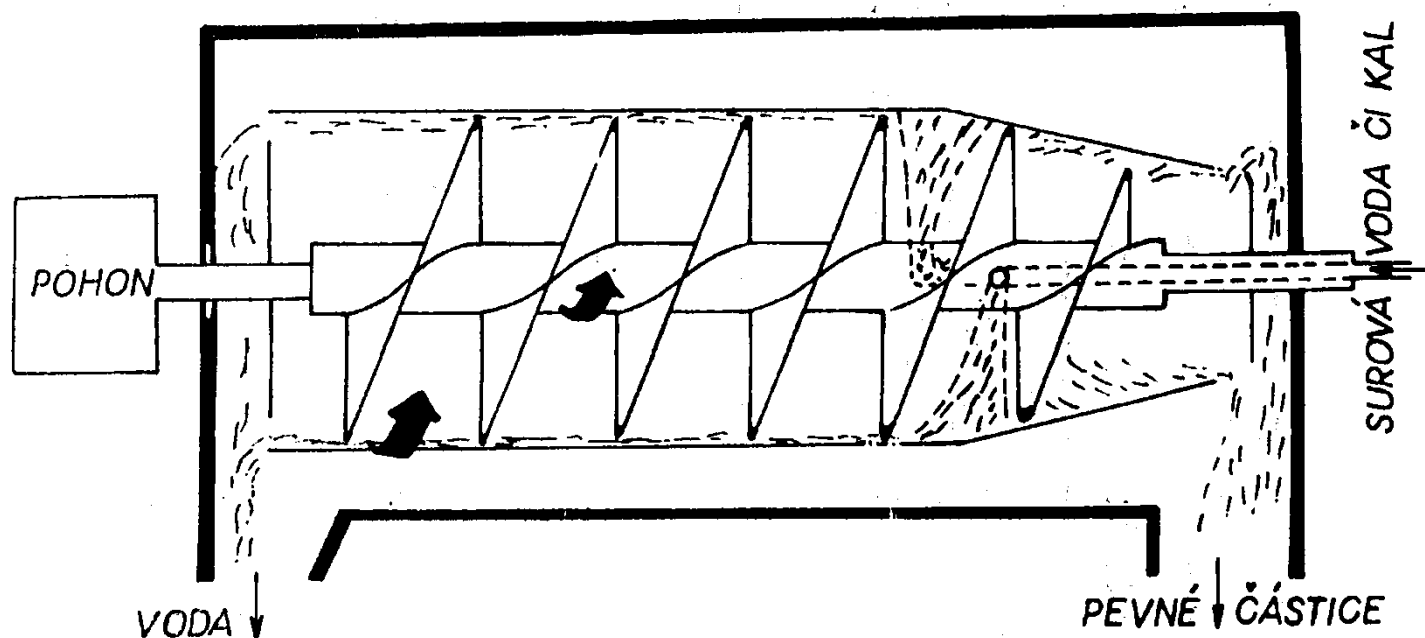




**Biotika Slovenská Lupča – anaerobní zpracování
odpadní biomasy a čistírenských kalů**

Zahušťování a odvodňování kalu

Odstředivka (centrifuga)

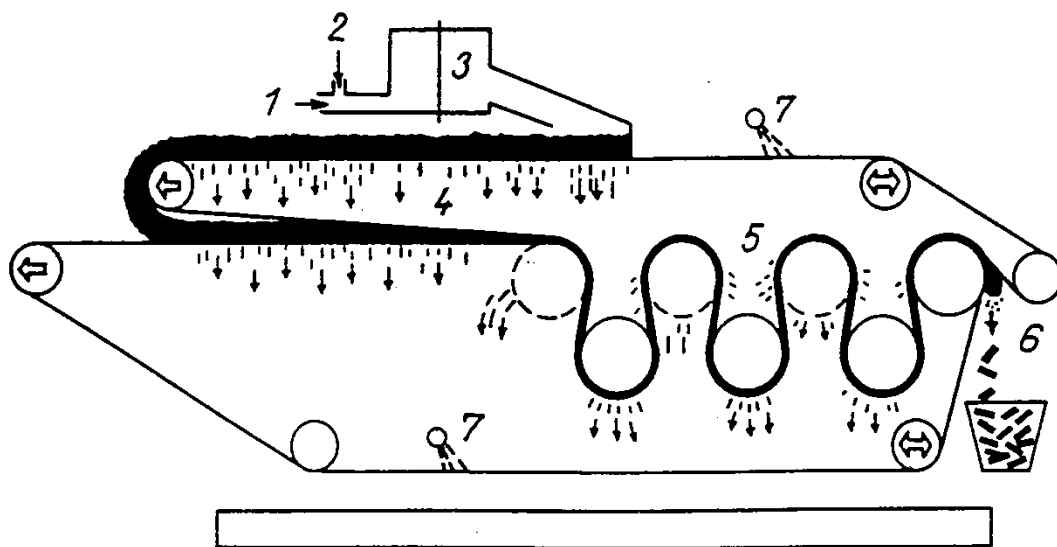




odvodňovací centrifuga

Zahušťování a odvodňování kalu

Sítopásový lis



- 1 – přívod kalu, 2 – přívod flokulantu, 3 – mísicí komora, 4 – horizontální předodvodňovací zóna, 5 – odvodňovací zóna, 6 – odvodněný kal, 7 – ostříkování plachetky

Zahušťování a odvodňování kalu

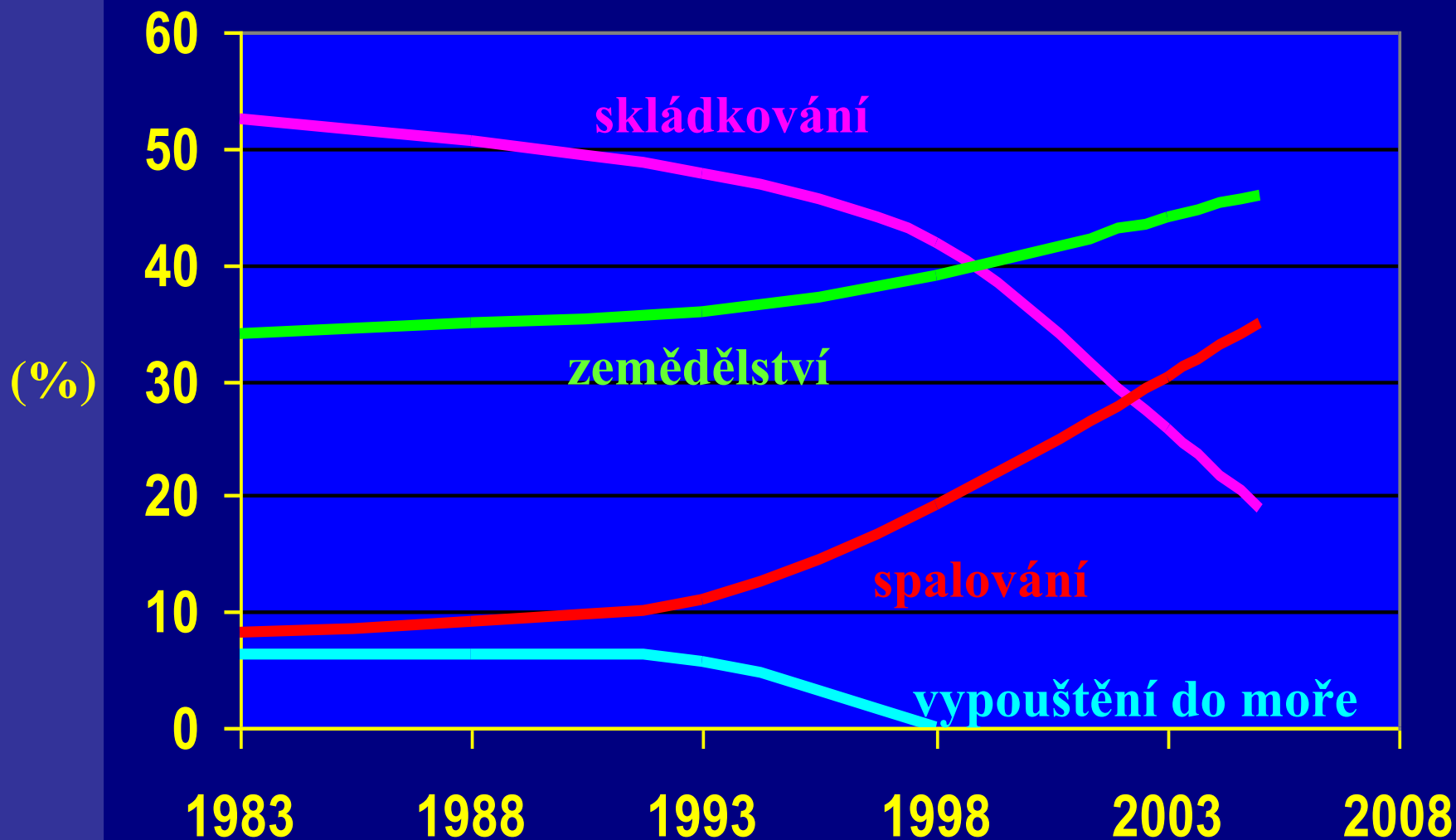


Sítopásový lis – odvodňovací zóna

Stabilizovaný odvodněný kal



Zpracování kalů v zemích EU



Voda ve farmacii

část „odpadní vody“

Prof. Pavel JENÍČEK

(budova B, 1.p. 117, tel. 3155, jenicekp@vscht.cz)

Ústav technologie vody a prostředí

materiály budou v pdf souborech na
<http://web.vscht.cz/jenicekp>