

# **OZON V MODERNÍCH TECHNOLOGIÍCH ÚPRAVY PITNÉ VODY**

Doc. RNDr. Jiří Dřimal, CSc.

LIFETECH s.r.o., Veveří 102, 659 10 Brno

T:05-41558441, F:05-41558442

## **ÚVOD**

V průběhu posledních dvou desetiletí se technologie úpravy pitné vody modernizovala v důsledku vlivu tří současně působících faktorů, kterými jsou:

- růst znečištění přírodních zdrojů vod;
- průběžné zvyšování citlivosti a přesnosti analytických metod;
- zpřísnování norem pro kvalitu pitných vod (Tabulka 1 udává některá z fyzikálně-chemických kritérií vyžadovaných různými řídicími orgány);

Již v minulosti se technologické celky značně odlišovaly v závislosti na charakteru zdroje pitné vody. Výše zmíněné faktory dále přispěly k jejich rozdílnosti a složitosti.

Technické trendy několika posledních let se vyznačovaly především:

- 1) odbouráváním chlorace v hlavním oxidačním stupni a zaváděním chlorace na konci technologického procesu za účelem profylaxe vody v rozvodné síti;
- 2) rozšířením použití ozonu a vývojem nových ozonizátorů. Tyto obvykle využívají zdroje se střední frekvencí (500 až 1000Hz) a kyslík jako pracovní plyn. Je produkován ozon o vysoké až velmi vysoké koncentraci. Tento trend vedl k postupnému zmenšování zařízení, zjednodušení pomocných zařízení, zvýšení koncentrace produkovaného ozonu a snížení investičních a provozních nákladů.
- 3) použitím ozonu na různých stupních technologického procesu.

## SOUČASNÉ PROBLÉMY ÚPRAVY VODY

Existují problémy spojené jak s biologickou, tak i chemickou charakteristikou vod, jejichž řešení je obtížné. Některé z nich se vyskytují především u povrchových vod, avšak mohou se objevit i u vod podzemních.

Tabulka 1: Normy pro základní fyzikálně-chemické charakteristiky pitné vody

Parametr	Norma EU <sup>1</sup>		WHO 1993
	Doporučená hodnota	Max. přípustná hodnota	
Teplota (°C)	12	25	akcept.
Zákal (NTU)	0,4	4	5
Barva (Hazen. jednotky)	1	20	15
Zápach (prahová hodnota)	0	12°C : 2	akcept.
Chuť (prahová hodnota)	0	25°C : 3	akcept.
pH	6,5 – 8,5	-	6,5 – 8,5
Chloridy (mg·l <sup>-1</sup> Cl)	25	-	250
Sírany (mg·l <sup>-1</sup> SO <sub>4</sub> )	25	250	250
Hliník (mg·l <sup>-1</sup> Al)	0,05	0,2	0,2
Odparek při 180°C (mg·l <sup>-1</sup> )	-	1500	1000
Dusičnany (mg·l <sup>-1</sup> NO <sub>3</sub> )	25	50	50
Dusitany (mg·l <sup>-1</sup> NO <sub>2</sub> )	-	0,1	3
Amonné ionty (mg·l <sup>-1</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	0,05	0,5	1,5
Oxidovatelnost (mg·l <sup>-1</sup> O <sub>2</sub> )	2	5	-
Uhlovodíky (mg·l <sup>-1</sup> )	-	0,01	0,001 – 1
Detergenty (mg·l <sup>-1</sup> )	-	0,2	-
Železo (mg·l <sup>-1</sup> )	0,05	0,2	0,3
Mangan (mg·l <sup>-1</sup> )	0,02	0,05	0,1
Fluor (mg·l <sup>-1</sup> )	-	0,7 – 1,5	1,5
Arzen (mg·l <sup>-1</sup> )	-	0,05	0,01
Pesticidy (μg·l <sup>-1</sup> )			
- jednotlivě	-	0,1	0,03 – 100
- suma	-	0,5	-

<sup>1</sup> Poznámka SZÚ: Jedná se Směrnicí Rady 80/778/EEC z 15.7.1980 o kvalitě vody určené pro lidskou spotřebu, která však byla nahrazena Směrnicí Rady 98/83/EC z 3.11.1998.

## Stopové anorganické kontaminanty

Jedním z těchto problémů je znečištění stopovými anorganickými kontaminanty, které se dostávají do přírody s průmyslovým odpadem [ 1,2] . Některé, jako například Ag, As, Cr(III), Sn a Zn, mohou být účinně (90 až 100 %) odstraněny užitím konvenčních čířicích procesů. Jiné, jako např. Cd, Co, Cr(VI), Cu, Hg, Ni a Pb, vyžadují dodatečnou úpravu včetně dočištění pomocí kombinace ozonu a granulovaného aktivního uhlí (GAU) nebo v některých případech dva následné čířicí stupně při odlišných hodnotách pH (Ni, Pb, Zn). Je třeba připomenout, že pro většinu těchto látek připouští normy koncentrace v rozmezí  $1 \mu\text{g l}^{-1}$  (Hg) až  $50 \mu\text{g l}^{-1}$  (As, Cr, Mn, Ni, Pb). Vyšší hodnoty přípustných koncentrací jsou uváděny pro železo, měď a zinek.

Rozpuštěný hliník se v surové vodě nachází zřídka ve zvýšených koncentracích. Zvýšená koncentrace hliníku se občas vyskytne ve vodách, které prošly úpravou využívající hlinitých solí, kde nebylo přesně kontrolováno pH flokulace (mezi 6 a 7.2). Tomuto problému se lze vyhnout přesnou kontrolou pH (tj. chemikálie upravující pH musí být přidávána společně s koagulantem) nebo nahrazením síranu hlinitého chloridem železitým nebo polymery.

## Stopové organické kontaminanty

Většina těchto látek je účinně odstraněna úplnou technologickou linkou začínající preozonizací a končící kombinací ozonu a GAU. Zvláštní pozornost je třeba věnovat herbicidům a pesticidům, především atrazinu a dalším triazinům. Atrazin je:

- často přítomen v povrchových a někdy i v podzemních vodách;
- není příliš toxický (mnohem méně než dieldrin, parathion atd.), ale platí pro něj stejná limitní hodnota jako pro ostatní pesticidy, tj.  $0.1 \mu\text{g l}^{-1}$ .

Atrazin je pesticid, který lze jen velmi obtížně odstranit, což lze ukázat na efektivitě jednotlivých postupů:

- 0 až 15 % je odstraněno v čířicích (až 20 %, je-li aplikována předoxidace);
- 15 až 40 % po ozonizaci, v závislosti na dávce ozonu a kontaktní době;
- 25 až 45 % na pomalých pískových filtrech [ 3] ;
- 70 % po číření s práškovým aktivním uhlím (PAU) a ozonizaci [ 3] ;
- 90 až 100 % po filtraci na GAU, avšak při provozní době GAU obvykle kratší než jeden rok při obvyklých koncentracích atrazinu v surových vodách [ 4] .

Naopak kombinace ozonu a peroxidu vodíku ( $O_3 + H_2O_2$ ) produkuje hydroxylové radikály, které účinně rozkládají atrazin a další organické látky rezistentní vůči rozkladu samotným ozonem. Jedinou podmínkou je přidavek malého množství peroxidu vodíku, cca 0.4 g na gram ozonu. Ve spojení s následnou filtrací na GAU umožňuje tato technologie odstranit atrazin s účinností 70 až 85 %.

## Trihalomethany

Během úpravy vody reaguje chlór s určitými funkčními skupinami přirozeně se vyskytujícími organických látek (humínové kyseliny, metabolity řas atd.) a v důsledku toho vznikají organohalogeny, které zůstávají v upravené vodě [ 5,6] . Nejběžnějšími produkty jsou trihalomethany, které mají obecný vzorec  $CHX_3$  , kde  $X = Cl, Br$  atp. V tomto případě jsou stopové koncentrace organických kontaminantů produkovány během úpravy vody, což lze označit za "indukovanou kontaminaci".

K organohalogenům patří především:

- chloroform ( $CHCl_3$ ), který je převládajícím produktem;
- bromdichlormethan ( $CHBrCl_2$ );
- dibromchlormethan ( $CHBr_2Cl$ );
- bromoform ( $CHBr_3$ ).

Další významné organohalogeny jsou:

- tetrachlormethan ( $CCl_4$ );
- trichlorethylen ( $C_2HCl_3$ );
- chlorbrommethan ( $CH_2BrCl$ );
- tetrachlorethylen ( $C_2Cl_4$ );
- dichlorethan ( $CH_2Cl-CH_2Cl$ ).

Existují dvě vysvětlení přítomnosti sloučenin brómu. Bróm může být vnesen do vody jako nečistota přítomná v průmyslovém chlóru nebo častěji oxidací bromidů přítomných v surové vodě na  $HOBr$ , která je v přítomnosti organických látek velmi reaktivní.

## Terminologie

Pro trihalomethany se užívá zkratka THM a jejich koncentrace se pohybuje na úrovni desítek až stovek  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ .

- Suma všech trihalomethanů přítomných ve vodě se označuje jako celkové trihalomethany (TTHM);

- Termín "prekurzor" označuje organické látky schopné reagovat s chlórem za tvorby organohalogenů. Prekurzory jsou obvykle organické látky vyskytující se v přírodě, tj.:

- huminové a fulvinové kyseliny;

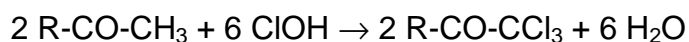
- intra- a extracelulární metabolity řas. Biomasa řas je podstatným zdrojem vzniku THM.

- Potenciál vzniku trihalomethanů (THMFP) označuje maximální množství THM, které vznikne v důsledku prekurzorů přítomných ve vodě, přičemž se berou v úvahu optimální podmínky pro tvorbu THM (nadbytek volného chlóru, kontaktní doba 3 až 5 dnů). Jedná se o nejpesimističtější hypotézu, avšak odráží podmínky, které se mohou vyskytnout v rozvodné síti. Stanovení tohoto parametru je proto velmi důležité.

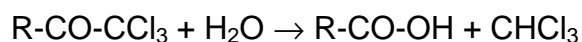
## Tvorba THM

Organické látky, které nejsnadněji reagují s chlórem a vytvářejí THM jsou polyhydroxybenzeny, především metadihydroxylované deriváty.

Ketony mohou rovněž vést ke stejnému typu reakce ale s méně příznivou reakční kinetikou. Tvorbu THM z ketonů lze popsat reakcí:



a po ní následující hydrolýzou:



Huminové kyseliny jsou primárně složeny z řetězců polyfenolových jader a alicyklických diketonů. S ohledem na výše uvedené tvoří huminové kyseliny společně s metabolity řas hlavní THM prekurzory nacházející se ve zdrojích vod. Kromě toho byla nalezena pozitivní korelace mezi barvou surové vody a množstvím THM vytvářených po chloraci.

Koncentrace THM v upravené vodě závisí na aplikované dávce chlóru a dosahuje maximální úrovně, jestliže dávka překročí určitou hranici. Koncentrace THM rovněž závisí na:

- pH (s maximální úrovní v alkalickém prostředí)
- kontaktní době (roste s prodlužováním kontaktní doby)
- teplotě (vzrůstá s teplotou)
- obsahu prekurzorů, o jejichž obsahu poskytuje informaci měření celkového organického uhlíku (TOC).

## Regulace tvorby THM

### Jak minimalizovat potenciální rizika

Až do počátku 70-tých let nebyly analytické techniky, které jsou nyní používány k přesnému stanovení THM, běžně dostupné. To vysvětluje, proč nebyl až do r.1974 efekt THM pozorován. Není však žádných pochyb o tom, že se tento jev se vyskytoval od té doby, co se započalo s chlorací pitné vody [ 5] .

Podle toxikologických studií [ 6] , koncentrace THM ve vodě upravené chlórem (řádu  $100 \mu \text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ):

- není spojena s rizikem akutní toxicity;
- může mít za následek riziko dlouhodobé toxicity, především jako výsledek přítomnosti chloroformu, a to v důsledku jeho karcinogenních a mutagenních efektů. Zdá se však, že skutečně nebezpečná koncentrace leží nad koncentrací, se kterou se běžně setkáváme. Statistické analýzy se ukázaly v této oblasti jako dosti obtížné a vedly k mnoha nesrovnalostem.

V současnosti proto můžeme uvažovat pouze o potenciálních rizicích, která nesmí zastínit mnohem hmatatelnější rizika pro lidské zdraví, tj. především mikrobiální povahy. **Byl učiněn závěr, že dezinfekce vody má při její úpravě primární důležitost a že technologická linka musí být modifikována tak, aby minimalizovala výše popsaná rizika vyplývající z možnosti tvorby THM.**

Hlavní výsledky konkrétních opatření týkajících se THMs jsou následující:

- US EPA (Environmental Protection Agency) stanovila jako maximální přípustnou koncentraci (MPK) všech THM v pitné vodě hodnotu  $100 \mu \text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ . S ohledem na nové poznatky týkající se vedlejších produktů byla tato hodnota snížena na  $70 \mu \text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  a v roce 2002 bude dále redukována na  $40 \mu \text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ .
- Ve Francii, kde jsou příslušná nařízení ovlivněna evropskými normami pro pitnou vodu (leden '89), nebyl stanoven závazný limit. Nicméně politika veřejného zdraví byla deklarována v oběžníku z 16.5. 1989 doporučujícím stejné hodnoty maximálních koncentrací jako ty, které byly v r.1984 stanoveny WHO (Světovou zdravotnickou organizací) pro mnoho organohalogenových látek např. konkrétně pro chloroform  $30 \mu \text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  a to i přesto, že WHO v roce 1993 poněkud zmírnila svoje doporučení.

Když porovnáváme tyto závazné nebo doporučené limity, je třeba vzít v úvahu, že při aplikaci vysokých dávek chlóru některé městské zdroje pitné vody obsahovaly až  $300 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$   $\text{CHCl}_3$  vedle asi  $100 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  každého z dalších THM ( $\text{CHBrCl}_2$ ,  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CHBr}_3$ ). Ve Francii, kde je chlór aplikován v reziduálních dávkách řádově 1/10 dávky aplikované v USA, byly zaznamenány koncentrace THM mnohem nižší, přestože i tyto hodnoty dosud někdy překračují limit.

Dále je třeba uvážit, že THM jsou těkavé látky a reprezentují minoritní část všech organohalogenů, které by mohly vzniknout v důsledku chlorace. Další podíl sestává z méně těkavých sloučenin, které tvoří hlavní část všech organohalogenových látek.

Protože potenciální riziko spojené s těmito dalšími látkami není v současné době známo, THM slouží pouze jako indikátor. Proto, kromě jiných cílů, mají moderní úpravárenské technologie zamezovat tvorbě THM. Tento požadavek vedl k podstatným změnám v návrhu technologie úpravy pitné vody.

### Boj proti trihalomethanům

#### Odstranění nebo prevence?

Molekuly THM jsou relativně malé a v důsledku toho těžko odstranitelné konvenčními postupy. Čiření nemá prakticky žádný efekt a ozon má pouze omezenou účinnost. Pouze GAU je schopno zachytit molekuly THM, ale jeho kapacita pro tento typ molekul je rychle vyčerpána. Experimentální studie prováděné v reálných podmínkách úpraven vod na Loáře a SÉNĚ ukázaly, že mezi regeneračními cykly filtrů GAU je vhodné použít následující průtoky:

- 4 200 m<sup>3</sup> vody na m<sup>3</sup> GAU, pokud je GAU použito jako jediný filtrační stupeň, tj. místo pískového filtru. Při hodinovém průtoku sedminásobného objemu vody určitým objemem uhlí to odpovídá regeneračnímu intervalu kratšímu než 1 měsíc;
- 10 000 m<sup>3</sup> vody na m<sup>3</sup> GAU, pokud je GAU použito ve druhém filtračním stupni až za pískovou filtrací a případnou ozonizací. To odpovídá intervalu dva měsíce, což je z ekonomického hlediska stále nepřijatelné.

Jinou možností představuje provzdušňování, avšak při něm nemohou být netěkavé složky odstraněny, proces je nákladný a v mnoha případech s sebou přináší složité problémy spojené s uhlíčitanovou rovnováhou.

Protože chlorace je základní součástí úpravy vody, byl zvolen preventivní přístup spočívající ve dvou opatřeních:

1) eliminace předchlorace a posun jakýchkoli chlorací až na konec úpravárenského procesu. V tomto případě je nutno splnit následující požadavky:

- zakrytí sedimentačních a filtračních nádrží;
- nitrifikace amonových iontů na filtrech;

- nebo chlorace na konci úpravárenské linky do tzv. bodu zlomu.

Další alternativou je použití takové předoxidace, která nevede k tvorbě THM, např.:

- chloraminy (zřídka používány mimo USA);
- chlórdioxidem [ 5] , u něhož však také existují určité pochybnosti o neškodnosti vedlejších produktů vzniklých během úpravy [ 7] ;
- nebo aplikace preozonizace poskytující četné výhody včetně redukce THM prekurzorů [ 8] , která se stává hlavní předoxidační technikou;

2) optimalizace technologických procesů s ohledem na maximální odstranění prekurzorů před chlorací. Tento přístup může být rozdělen na dvě doplňující se strategie:

- zlepšení linek koagulace-flokulace-čiření-filtrace;
- dočištění s cílem odstranit zbytkové rozpuštěné organické látky v upravované vodě a v důsledku toho vytvořit v průběhu finální chlorace před distribucí co nejméně THM. Kombinovaná technologie [  $O_3 + GAU$ ] poskytuje nejlepší výsledky.

## **Chuť a zápach**

Znečištění může způsobit nepříjemnou chuť a zápach surové vody. Hlavní zdroj těchto problémů spočívá v metabolické aktivitě vodních organismů [ 9] ; hlavním zdrojem těchto hnilobných a silně zapáchajících látek jsou Actinomycetes a sinice (Cyanophyta, rovněž známé jako Cyanobacteria). Dominujícími metabolity jsou geosmin a 2-metylizoborneol, které dávají vznik zemitému plísňovému zápachu. Mnoho dalších látek je zřejmě produkováno jinými typy sinic, které jsou příčinou různých typů zápachu vody v období jejich rozrůstání: travnatý, rybí, plísňový, farmaceutický, fialkový, okurkový atd.

Aby se získala pitná voda bez zápachu a příchuti, mohou být tyto látky:

a) rozloženy oxidací

Ozon je obecně jediný oxidant, který je účinný pro tuto aplikaci, ačkoliv jeho účinek je omezen, protože někdy nastávají obtíže při atakování nasycených látek jako geosmin nebo 2-metylizoborneol. Druhá možnost, kombinace  $O_3 + H_2O_2$  může tyto látky úplně rozložit [ 10] ;

b) odstraněny adsorpcí na práškovém aktivním uhlí (PAU) nebo GAU.

Druhý způsob je neúčinnější, obzvláště když je použit jako druhý filtrační krok následující ozonizaci, aby se prodloužila doba používání GA [ 9] .



## Toxické metabolity produkované Cyanophyta (Cyanobacteria)

Četné sinice (*Microcystis aeruginosa*, *Anabaena flos-aquae* atd.) produkují toxické látky spadající do dvou kategorií:

- neurotoxiny, které jsou alkaloidy,
- hepatotoxiny, které jsou polypeptidy.

Přestože tyto látky mohou způsobit nepříjemné symptomy lidem koupajícím se v přírodních vodách (záněty kůže, spojivek atd.), je jen malé riziko, že by jejich koncentrace dosáhla nebezpečné toxické hladiny v dodávané vodě. Mohou být ovšem příčinou specifických symptomů chronické toxicity především v důsledku uvolnění metabolitů odumřelých řas do vody, ke kterému dochází při úpravě eutrofizované vody síranem měďnatým:

- hepatitické symptomy ve formě zvýšených hladin  $\gamma$ -glutamyltranspeptidázy v plazmě [ 11] byly zaznamenány u pacientů v nemocnici v Armidale (Austrálie), kde byl zdroj vody kontaminován *Microcystis aeruginosa*;
- pyrogenní reakce byly zaznamenány u pacientů v centru pro krevní dialýzu v koincidenci s velkým vzrůstem obsahu Cyanophyceae v surové vodě [ 12] .

*(Poznámka SZÚ: Toxické látky produkované sinicemi nespádají pouze do zmíněných kategorií, ale je pravda že hepatotoxiny a neurotoxiny jsou nejlépe prostudovanými toxiny sinic.*

*Podráždění kůže a spojivek není způsobeno přítomnými hepatotoxiny (neurotoxiny), ale jinými látkami, které také produkují sinice. Vážnější poškození při rekreaci hrozí při náhodném polknutí vody v místech, kde se sinice nahromadily (vodní květ). Při tom už hrají hlavní roli právě přítomné hepato- a neurotoxiny. Stejné problémy mohou nastat při zvýšeném výskytu planktonních sinic v surové vodě, v případě nedokonalé fungující vodárny. Použité spojení "..., je jen malé riziko, že by koncentrace dosáhla nebezpečné toxické hladiny v dodávané vodě." považujeme za diskutabilní. Nevíme však, co přesně se považuje za nebezpečnou toxickou hladinu. WHO (1998) stanovila na základě dlouhodobých toxikologických studií na myších a prasatech provizorní limit pro nejběžnější hepatotoxin microcystin-LR v pitné vodě na 1  $\mu\text{g/l}$  .*

*Případů poškození zdraví toxiny sinic z pitné vody bylo zaznamenáno mnohem více a rozhodně nelze tvrdit, že jsou spojeny především s algicidními zásahy (i když s nimi samozřejmě také). K uvolňování metabolitů nedochází totiž jenom po algicidním zásahu, ale i při přirozeném odumírání starších populací koncem vegetační sezóny a také během úpravy pokud se používá nevhodným způsobem předoxidace, při které se buňky sinic zničí a uvolní se tak v nich obsažený toxin do vody.*

Toxiny procházejí konvenčními čiřícími systémy, mohou však být rozloženy ozonem nebo odstraněny filtrací na GAU. Tato skutečnost je dalším argumentem pro systematické používání dočištění vody pomocí [  $\text{O}_3$  + GAU] především u vod s vyšším obsahem sinic.

## Dezinfekce

V posledním období byl pozorován návrat starověkých chorob (např. cholery v některých tropických oblastech) a objev nových (jako gastroenteritida způsobená prvky *Giardia* a *Cryptosporidium*). Proto všichni specialisté na úpravu vody souhlasí s tím, že **dezinfekce musí mít při výrobě pitné vody vrcholnou prioritu.**

Dobrá fyzikálně-chemická dezinfekce je založena na tzv. "C.T." faktoru, tj. součinu zbytkové koncentrace dezinfektantu C ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) a kontaktní doby T (minuty). Hodnota C.T. faktoru je tak vyjádřena v jednotkách  $\text{mg}\cdot\text{min}\cdot\text{l}^{-1}$  nebo  $\text{g}\cdot\text{min}\cdot\text{m}^{-3}$ . T musí být uvažována jako skutečná kontaktní doba v kontaktní nádrži, stanovená (pomocí indikátoru) jako retenční čas při 10 % průtoku vody. V tomto čase  $T_{10}$ , je 90 % vody stále v kontaktní nádrži, ale kritérium je vztaženo na tu část, která měla nejkratší kontaktní dobu.

Je-li  $T_h$  teoretická hydraulická kontaktní doba, vypočtená jako podíl objemu a průtoku, poměr  $T_{10}/T_h$  je velmi variabilní a mění se od hodnot menších než 0.2 pro nádrže bez norných stěn až po hodnotu 0.7 pro nádrže s nornými stěnami.

V tabulce 2 jsou uvedeny hodnoty faktoru C.T. pro dosažení 99 % inaktivace (nebo log 2) hlavních patogenních organizmů. Tyto hodnoty jasně ukazují, že **ozon je zdaleka nejúčinnějším dezinfektantem** a především, že je jediným dezinfektantem zaručujícím účinnou inaktivaci cyst a oocyst parazitujících prvků.

Tabulka 2: C.T. faktor nutný pro 99 % (nebo 2 log) inaktivaci v teplotním rozsahu 5 - 25°C (čím nižší teplota, tím vyšší C.T.)

Mikroorganismus	Ozon pH 6 až 7	Chlór pH 6 až 7	Chloramin pH 8 až 9	Chlordioxid pH 6 až 7
E. coli	0,02	0,03 – 0,05	95 – 180	0,4 – 180
Poliovirus 1	0,1 – 0,2	1,1 – 2,5	770 - 3500	0,2 – 6,7
Rotavirus	0,006 – 0,06	0,01 – 0,05	2810 - 6480	0,2 – 2,1
cysty Giardia lamblia	0,5 – 1,6	30 - 150	750 - 2200	10 - 36
oocysty Cryptosporidia	2,5 – 18,4	7200	7200 (1 log)	78 (1 log)

## Optimalizace použití ozonu při úpravě pitné vody

Je velmi pravděpodobné, že budou nalezeny nové indikátory účinnosti dezinfekce, ozonizace bude využívána v širším měřítku a bude zlepšena kombinace dezinfekce s čišněním.

Další směry v odstraňování mikropolutantů se budou především zaměřovat na pokročilé oxidační technologie založené především na zvýšení účinnosti působení ozonu jeho kombinací s:

- dalším oxidantem (především  $\text{H}_2\text{O}_2$ )
- katalyzátorem (např.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ )
- fotokatalyzátorem (např. UV, UV +  $\text{TiO}_2$ )

Nejlepších výsledků je také zde dosahováno kombinací ozonu s peroxidem vodíku [ $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ ]. Tato kombinace produkuje volné  $\text{OH}\bullet$  radikály, které jsou extrémně účinné při odstranění stopových organických látek i nepříjemné pachuti a zápachu. Použití  $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  má však i svůj nedostatek. Nezanedbává žádný zbytkový ozon, čímž vzniká problém, pokud je požadována i dezinfekce. Tento problém je možno vyřešit použitím tříkomorové kontaktní nádrže, která

- uspokojí chemickou spotřebu ozonu v první komoře,
- ve druhé komoře vodu dezinfikuje a
- ve třetí komoře provede radikálovou oxidaci stopových kontaminantů aplikací peroxidu vodíku v dávce 0.4g na 1g ozonu.

Častěji používána bude rovněž preozonizace. Výhody nahrazení předchlorace preozonizací jsou následující:

- úspora koagulantů;
- zlepšení flokulace;
- lepší odstranění TOC (celkový organický uhlík);
- odstranění řas na stejnou úroveň jako při předchloraci;
- nevytváření žádných THM;
- efektivnější snížení možnosti vzniku THM;
- oxidace  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$ , pokud jsou přítomny;
- částečné odstranění barvy a zápachu;
- degradace amoniaku pro následnou filtraci.

(Pozn. SZÚ: mohou však vznikat specifické toxické vedlejší produkty ozonizace.)

## **VLIV NA NÁVRHY TECHNOLOGICKÝCH LINEK PRO ÚPRAVU POVRCHOVÝCH VOD**

V šedesátých a začátkem sedmdesátých let byly úpravny povrchové vody (řeky, jezera a rezervoáry) navrhovány podle schématu uvedeného na obr.1.

Je patrné, že se systematicky používala předchlorace. Čiřiče a filtry proto pracovaly v prostředí obsahujícím chlór, které zabraňovalo jakékoli biologické aktivitě. Např. amonné ionty byly odstraňovány fyzikálně-chemickým procesem (chlorace do bodu zlomu).

Předešlá část vysvětluje, proč se technologický proces během posledních dvou desetiletí značně zkvalitnil a proč jsou (uvážíme-li nejnovější technické úspěchy) neúčinnějšími procesy úpravy povrchové vody kontaminované THM nebo obsahující vysokou koncentraci THM prekurzorů ty, které kombinují preozonizaci s dočištěním pomocí  $O_3 + GAU$ .

Technologický proces pracující zčásti na fyzikálně-chemickém, zčásti biologickém principu, je znázorněn na obr.2.

Moderní úpravárenské technologie produkující kvalitnější a ze zdravotního hlediska bezpečnější vodu jsou bezpochyby mnohem komplikovanější než technologie používané převážně v 60. a 70. letech (obr.1). Avšak pokrok v oblasti ozonizátorů v posledním desetiletí (středněfrekvenční napájení, vysoká koncentrace ozonu, kyslík jako pracovní plyn) a pokles cen GAU změnilo představu, že musí být spojeny rovněž s vyššími náklady.

Náklady na ozonizaci nebyly radikálně sníženy pouze zavedením kyslíku jako pracovního plynu místo vzduchu, který byl používán v 70-tých letech, ale rovněž revolučními změnami v konstrukci ozonizátorů. V současné době pracují úpravny vody s koncentrací ozonu přesahující 10 % hm.. Tomu odpovídá 40 %-ní úspora ve spotřebě kyslíku ve srovnání s výkonem 6 % hm. obvyklým ke konci osmdesátých let. Protože energetická náročnost je stejná a zvýšila se spolehlivost zařízení, provozní náklady se dramaticky snížily.

## **ÚSPORY SPOJENÉ S APLIKACÍ OZONU**

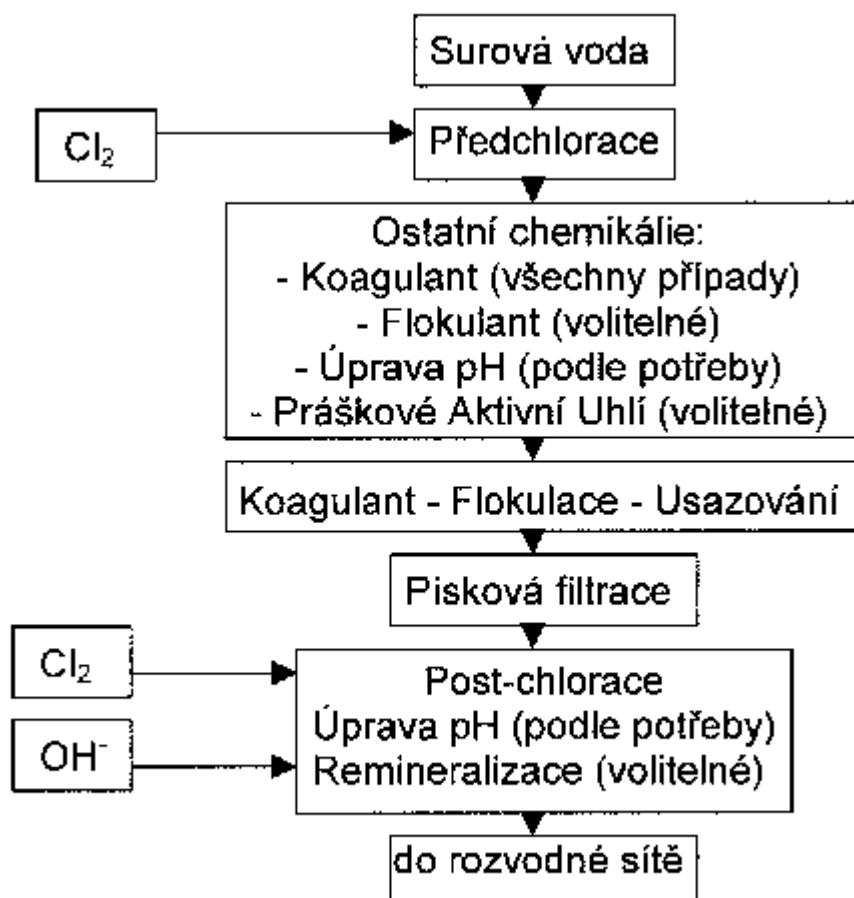
V důsledku zvýšeného mikroflokulačního efektu ozonu může být zvýšena filtrační rychlost, použito menší filtrační lože a dokonce snížena spotřeba chemikálií. Protože oxidační potenciál ozonu je vyšší, je možno snížit kontaktní dobu, pokud to ovšem není žádoucí pro zvýšení biologického efektu na GAU. Skutečnost, že některé látky mohou být atakovány pouze ozonem, upřednostňuje použití ozonu ještě více. Například *Cryptosporidium parvum* může být ekonomicky a účinně inaktivováno

ozonem (Tab.2). Všechny ostatní ekonomicky použitelné metody působí pouze jako obrana proti oocystám, ale ve skutečnosti je neatakují.

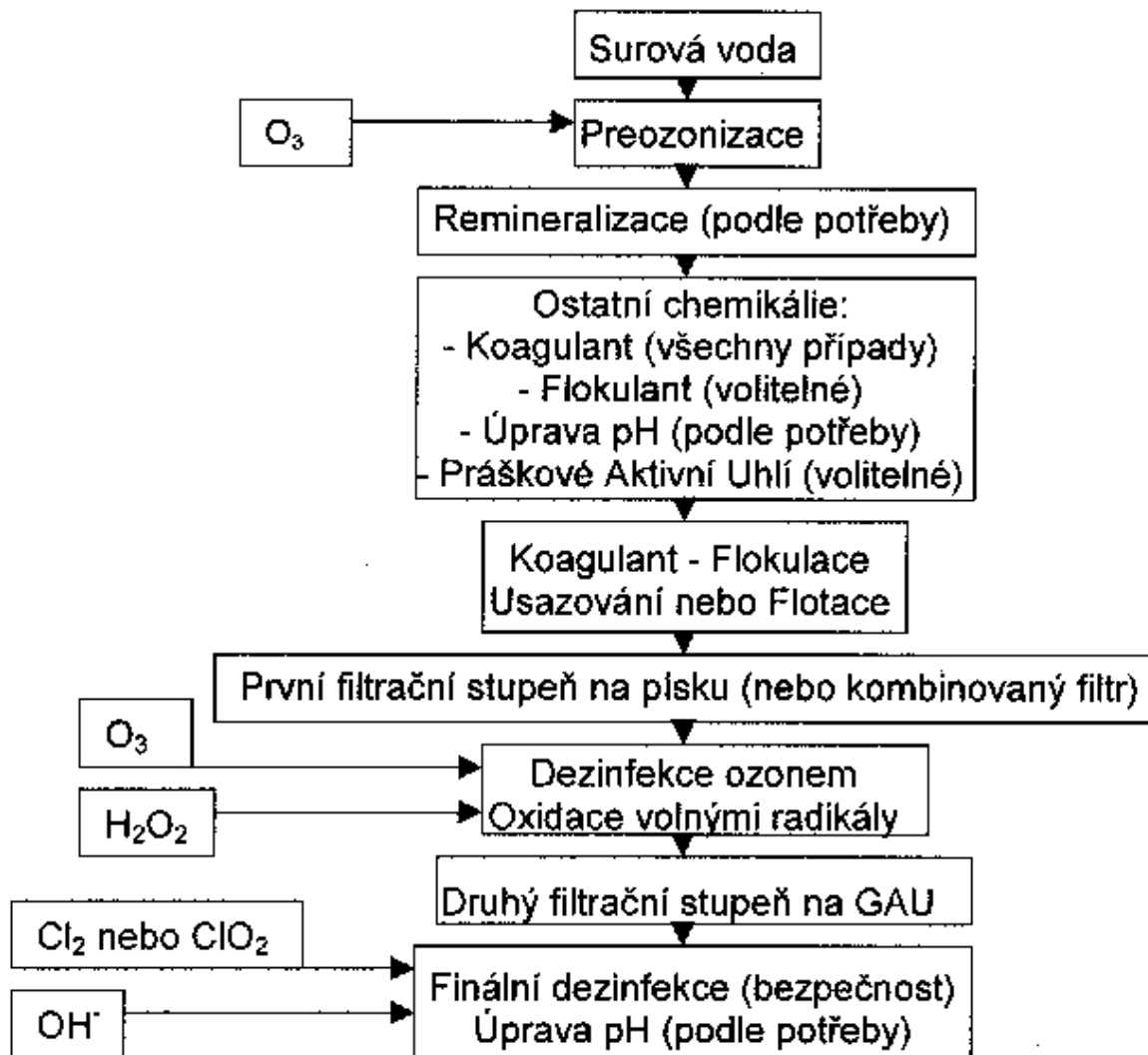
Jak již bylo dříve uvedeno, ozon nemá pozitivní efekt na odstranění CHSK pouze tím, že odbourává jinak těžko rozložitelné látky na látky dále biologicky rozložitelné, ale že rovněž prodlužuje dobu použitelnosti GAU. Již toto samotné dělá ozon ekonomicky přijatelným, pokud je potřeba GAU.

Ozon může úplně nahradit chlór, chloramin nebo chlordioxid v předoxidaci a hlavním oxidačním stupni. Navíc, přestože většinou je požadována určitá forma zbytkového chlóru v distribuční síti, ozon může radikálně snížit jeho spotřebu, současně zvýšit kvalitu vody a stále být ekonomicky výhodnější než ostatní oxidanty. V současné době mají nové úpravní vod upravující kontaminované vody a navržené v souladu s novou koncepcí (obr.2) nižší investiční i provozní náklady. Tyto úspory byly prokázány v mnoha městech ve světě, například v Los Angeles, Barceloně, Singapuru, Paříži a Zürichu a jsou ještě výraznější při použití nových ozonových technologií.

Obr.1: Konvenční úpravárenský proces používaný k úpravě povrchové vody v 60-tých a 70-tých letech.



Obr.2 Typický úpravárenský proces pro povrchovou vodu v 90-tých letech.



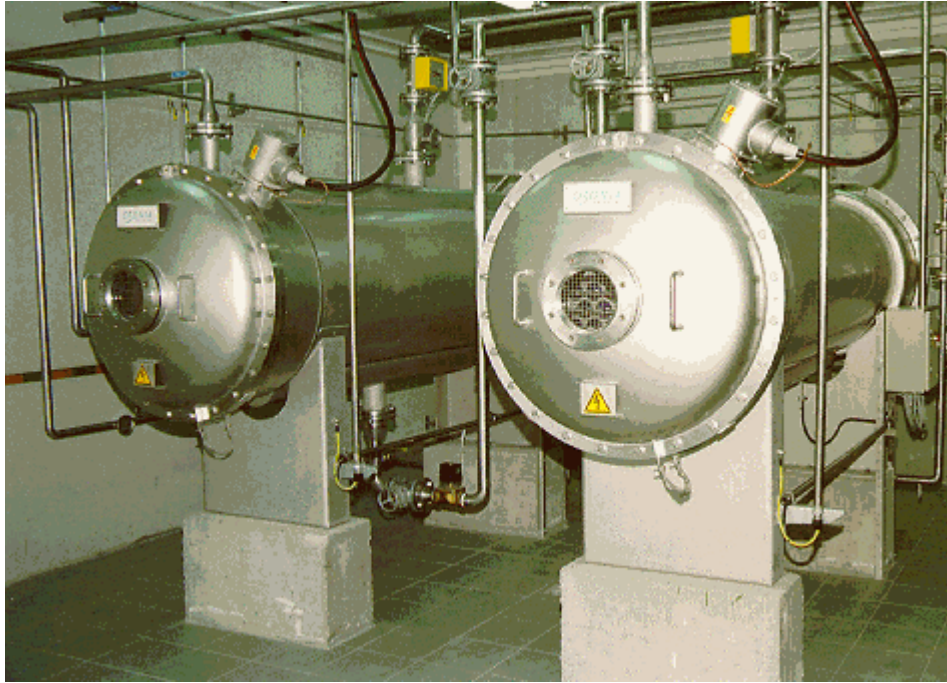
## Úpravna vody Los Angeles

V roce 1987 instalovala naše firma 185 kgO<sub>3</sub>/h na největší úpravně vody na světě v Los Angeles (dle průtočného množství). Této instalaci předcházel detailní ekonomický a technologický rozbor. Výsledek tohoto rozboru lze shrnout do následující tabulky investičních nákladů v miliónech amerických dolarů:

Úpravárenský systém	s ozonizací	bez ozonizace
Ozonizační systém	13.4	---
Filtry	17.0	25.5
Flokulátory	6.1	11.7
Systém zpětného praní	3.5	4.7
<b>Celkové náklady</b>	<b>40.0</b>	<b>41.9</b>

Je tedy vidět, že pokud se díváme na celou úpravnu, a ne pouze na ozonizační stupeň, vychází v tomto případě technologie využívající ozonizaci o 1.9 mil. US\$ levněji. Navíc, v době, kdy se prováděla tato studie, ještě nebyl dostatek informací o prodloužení životnosti aktivního uhlí ve spojení s ozonizačním stupněm. Pokud by se vzal do úvahy i tento fakt, vycházel by ekonomický rozbor ještě příznivěji ve prospěch ozonizace.

Na této úpravně se v důsledku snížení potřeby chlorace v upravené vodě ročně ušetří kolem 200 000 US\$ na nákupu chlóru. Díky ozonizaci se rovněž sníží finanční náklady na manipulaci s kalem o 100 000 US\$ ročně. Co je ovšem ze všeho nejdůležitější a těžko finančně vyčíslitelné, je dosažená kvalita vody.



Ozonizátory OZONIA Switzerland na ÚV Csepel – Budapešť – kapacita 8 kgO<sub>3</sub>/h – použití ozonizace pro odstranění železa a manganu

#### **Použití ozonu při úpravě pitné vody:**

- dezinfekce ( CT rovno 1.6 )
- odželezování a odmanganování
- oxidace organických látek
  - zlepšení organoleptických vlastností (barva, chuť, pach)
  - odstranění mutagenních a karcinogenních sloučenin
- prodloužení životnosti aktivního uhlí

#### ***Poznámka SZÚ k aktuální hygienické legislativě pitné vody ve vztahu k ozonu:***

- **Vyhláška MZ č. 37/2001 Sb. "o hygienických požadavcích na výrobky přicházející do přímého styku s vodou a na úpravu vody" uvádí ozon mezi schválenými technologiemi na úpravu vod (§ 13 (2g)).**
- **Každá konkrétní aplikace na úpravě vody musí být schválena místním orgánem ochrany veřejného zdraví (zákon č. 258/2000 Sb. o ochraně veřejného zdraví, § 4(3)).**
- **Vyhláška MZ č. 376/2000 Sb., "kterou se stanoví požadavky na pitnou vodu a rozsah a četnost její kontroly" stanovuje meznou hodnotu ozonu v upravené pitné vodě max. 0,05 mg/l.**



### **Použití ozonu při úpravě odpadních vod:**

- dezinfekce
- snížení hodnot CHSK, AOX
- zvýšení biodegradability
- odstranění pachů, odbarvení
- odstranění kyanidů a fenolů

• **Pokud budeme posuzovat celou technologii úpravy vody, včetně například kalového hospodářství, problémů s nárůstem bakterií v distribučním řádu, prodloužení životnosti granulovaného aktivního uhlí, menší spotřeba chemikálií, prodloužení doby mezi pracími cykly filtrů, atd., vychází technologie s ozonizačním stupněm nebo stupni ekonomicky velice příznivě, v mnoha případech levněji než bez jejího využití. Mnohem důležitější je ovšem dosažení výrazně vyšší kvality vody a především zaručení její dokonalé dezinfekce.**

### **Reference:**

- [ 1] Richard Y. (1979): Journal Francais d'Hydrologie, 10(3), 30,173-178
- [ 2] Montiel A. (1984): Journal Francais d'Hydrologie, 15(2), 119-129
- [ 3] Montiel A. (1989): Water Supply, 7(4), 213-223
- [ 4] Richard Y. (1991): l'Industrie, les Nuisances, 144, 44-46
- [ 5] Vilagines R. (1977): 96<sup>th</sup> Annual AWWA Conference
- [ 6] Hartemann P. (1977): TSM-L'Eau, 72(7), 317-322
- [ 7] Lykins B.W. (1990): Aqua, 39(6), 376-386
- [ 8] Richard Y. (1989): 9e Congres Mondial IOA, New York, 13p.
- [ 9] Mouchet P. (1978): TSM-L'Eau, 73(3), 145-153
- [ 10] Duguet J.P.: Water Supply, 7(4), 115-124
- [ 11] Falconer I.R. (1983): Med. J.Austr., 1, 511-514

[ 12] Hindman S.H. (1975): The Lancet, 2, 7938, 732-734

[ 13] Firemní literatura OZONIA Switzerland