Universita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Ústav pro životní prostředí

Ústav pro hydrodynamiku AV ČR

OPTIMALIZACE ÚPRAVY VODY

S DVOUSTUPŇOVOU SEPARACÍ SUSPENZE

OPTIMIZATION OF DRINKING WATER TREATMENT

WITH DOUBLE-STAGE SEPARATION OF SUSPENSION

Radim Pařík

Vedoucí: RNDr. Martin Pivokonský, Ph.D.

srpen 2013

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně s využitím uvedené literatury a informací, na něž odkazuji. Svoluji k jejímu zapůjčení s tím, že veškeré (i přejaté) informace budou řádně citovány. Rovněž prohlašuji, že předložená diplomová práce je totožná s elektronickou verzí vloženou do SIS.

V Praze dne 13. srpna 2013

Radim Pařík

Děkuji všem, kteří mi byli nápomocni při tvorbě této práce. Jsem vděčný za výborné podmínky, které mi byly poskytnuty na Ústavu pro hydrodynamiku AV ČR, v. v. i.. Děkuji personálu úpravny U svaté Trojice za vstřícný přístup.

Obsah

Abstrakt 3

1. Úvod 5

2. Nežádoucí příměsi ve vodách 6

   2.1. Anorganické látky 6

      2.1.1. Hliník a jeho formy 6

      2.1.2. Železo a jeho formy 7

      2.1.3. Mangan a jeho formy 9

   2.2. Organické látky 10

      2.2.1. Huminové látky 10

      2.2.2. Látky nehuminového charakteru 12

   2.3. Povaha koloidních částic 14

      2.3.1. Původ povrchového náboje 14

      2.3.2. Interakce mezi částicemi 15

3. Úprava povrchových vod 17

   3.1. Technologické schéma úpravy povrchové vody 17

      3.1.1. Destabilizace 18

      3.1.2. Agregace 19

      3.1.3. Separace suspenze 23

      3.1.4. Odstraňování manganu 25

4. Úpravna U svaté Trojice 26

5. Metodika 28

   5.1. Sklenicová optimalizační zkouška 28

   5.2. Předúprava pH při sklenicové optimalizační zkoušce 28

   5.3. Test agregace 28

   5.4. Odběry na ÚV a jejich označení 30

5.5. Hodnocení účinnosti úpravy 31
5.6. Metody stanovení sledovaných parametrů 32
6. Výsledky a diskuze 34
6.1. Vlastnosti surové vody 34
6.2. Sklenicové optimalizační zkoušky 34
6.2.1. Předúprava 34
6.2.2. Výsledky sklenicových optimalizačních zkoušek 34
6.3. Hodnocení úpravy vody v provozu úpravny 39
6.3.1. Reakční pH 39
6.3.2. Odstraňování Al 40
6.3.3. Odstraňování DOC 44
6.3.4. Testy agregace 47
6.3.5. Filtrační cykly 49
7. Závěr 51
8. Literatura 53
9. Přílohy 58
9.1. Předúprava pH při sklenicových zkouškách 58
9.2. Filtrační cykly 63
9.3. Seznam použitých zkratek, symbolů a ukazatelů 67

Abstrakt

Diplomová práce se zabývá posouzením účinností jednotlivých technologických stupňů úpravy na úpravně vody U svaté Trojice (Kutná Hora, vodní nádrž Vrchlice). Úpravna používá technologii destabilizace nečistot síranem hlinitým, následnou tvorbu suspenze na děrovaných stěnách a dvoustupňovou separaci suspenze sedimentací a filtrací. V obdobích zvýšených koncentrací manganu v surové vodě je dávkován manganistan draselný a vápenná voda za účelem odstranění Mn. Byla analyzována kvalita surové vody. Pomocí sklenicových optimalizačních zkoušek byly stanoveny parametry pro optimální destabilizaci suspenze (reakční pH, dávka destabilizačního činidla). Pomocí testů agregace byl zhodnocen charakter vytvořené suspenze. Byla analyzována délka filtračních cyklů.

Měření probíhala v období září 2012 až únor 2013. Průměrné pH surové vody v tomto období bylo 7,3, průměrná hodnota $KNK_{4,5}$ byla rovna 1,64 mmol/l. Průměrná hodnota DOC v surové vodě v období září – říjen 2012 byla 6,7 mg/l, v období listopad 2012 – únor 2013byla 7,6 mg/l. Koncentrace hliníku byly v celém období pod mezí stanovitelnosti (< 0.02 mg/l). Na základě sklenicových optimalizačních zkoušek bylo stanoveno optimální reakční pH = 6,3 a optimální dávka destabilizačního činidla 50 mg/l. Dávka destabilizačního činidla v provozu byla 50, popř.60 mg/l v závislosti na kvalitě surové vody. Reakční pH v provozu dosahovalo průměrně hodnoty 6,7. Reakční pH pro odstraňování manganu bylo 7,2. Průměrné hodnoty DOC v upravené vodě byly 4,4 mg/l, účinnost odstranění DOC byla 41%. Průměrné hodnoty Al v upravené vodě byly 0,04 mg/l, účinnost odstranění DOC byla 99%. Nevhodným způsobem homogenizace destabilizačního činidla dochází k výraznému provzdušnění suspenze a agregáty tak vytváří na hladině silnou vrstvu a nesedimentují. Suspenze se hromadí na hladině mezi děrovanými stěnami a je odstraněna personálem úpravny ještě před vstupem do sedimentační nádrže, která tak pozbývá funkce. Kvůli provzdušnění a omezené sedimentaci částic bylo ztíženo využití testů agregace, zhodnocení účinnosti děrovaných stěn a sedimentační nádrže. Analýza filtračních cyklů prokázala, že filtry jsou schopny pracovat s minimální délkou cyklu zhruba 48 hodin, nedochází přitom k průniku hliníku do filtrátu. Přesto se na úpravně používá fixní délka filtračních cyklů 24 hodin.

Uvedená zjištění vedou k návrhům následujících opatření, která by měla mít za následek jak vyšší kvalitu pitné vody, tak pravděpodobně nižší náklady na její výrobu: snížení reakčního pH; zvýšení pH pro odstraňování Mn; zajištění lepšího způsobu homogenizace a agregace pro tvorbu suspenze vhodné k sedimentaci; prodloužení filtračních cyklů.

Abstract

This diploma thesis is aimed at the evaluation of the efficiency of surface water treatment technology in water treatment plant U svaté Trojice (Kutná Hora, Vrchlice reservoir). The plant performs destabilisation of impurities by coagulant aluminium sulphate ($Al_2(SO_4)_3$. 18 H_2O) followed by aggregation induced by mixing with perforated baffles. Suspension is removed by double-stage separation process by means of sedimentation and filtration. When increased concentrations of manganese occur in raw water, manganese is removed by means of oxidation by potassium permanganate. Firstly, the quality of raw water was analysed. Then, the reaction conditions for the effective destabilisation (pH, dose of coagulant) were set using the jar tests. Moreover, sedimentation analysis was used to evaluate the properties of formed suspension and the length of filter cycles was assessed.

Measurements were conducted between September 2012 and February 2013. Average value of raw water pH was 7.3, alkalinity was 1.64 mmol/l. DOC concentrations during September and October 2012 were equal to 6.7 mg/l and during November 2012 - February 2013 were 7.6 mg/l. Very low concentrations of aluminium (< 0.02 mg/l) were ascertained throughout the whole period investigated. Results of the jar tests showed that the optimum pH for destabilisation was 6.3 and the optimum dose of coagulant was 50 mg/l. To compare, the coagulant dose in the water treatment plant is 50 or 60 mg/l (depends on the quality of raw water), destabilisation pH is 6.7 and the pH value for manganese removal is 7.2.Average DOC concentration in treated water was 4.4 mg/l and treatment efficiency was 41%. Average Al concentration in treated water was 0.04 mg/l and treatment efficiency was 99%.Inappropriate homogenisation of coagulant after its dosing into raw water causes that formed aggregates has low density as they contain small bubbles of air and they create thick layer of suspension on the water surface. This layer is kept between the perforated baffles and is manually removed by plant staff before entering the sedimentation tank. This is the reason why the sedimentation analysis and the efficiency of perforated baffles and sedimentation tank were difficult to evaluate. The evaluation of filter cycles showed that the filters are able to work for at least 48 hours with no increase in aluminium concentration in the filtrate. Despite this fact the water treatment plant is used to end each filter cycle after 24 hours.

The findings of this diploma thesis lead to several suggestions which should result in higher removal efficiency and lower expenses. These are: reduction in destabilisation pH; increase in pH for manganese removal; better homogenisation of coagulant and mixing leading to formation of suspension suitable for sedimentation; and lengthening of filter cycles.

1. Úvod

Významná část úpraven vody v České republice využívá povrchové zdroje surové vody. V roce 2012 se jednalo o 50% (*ČSÚ, 2013*). Často používanou technologií je dvoustupňová separace suspenze sedimentací a filtrací. Pro efektivní fungování takto konstruované technologické linky je nutné, aby měly produkované agregáty vysokou hustotu a sedimentační rychlost. Toho je možné docílit správnými provozními parametry (dávka destabilizačního činidla, reakční pH, podmínky míchání suspenze). Problémem většiny úpraven je právě návrh těchto provozních parametrů.

Hlavním cílem diplomové práce je posouzení způsoby tvorby a separace suspenze na úpravně vody U svaté Trojice (Kutná Hora, vodní nádrž Vrchlice).

Dalšími cíli jsou:

- Optimalizace reakčního pH a dávky destabilizačního činidla $Al_2(SO_4)_3$. 18 H_2O a jejich srovnání s provozními hodnotami.
- Posouzení účinnosti jednotlivých technologických stupňů na úpravně (destabilizace síranem hlinitým, agregace na děrovaných stěnách, sedimentace a filtrace na otevřených pískových filtrech).
- Návrh opatření pro zefektivnění procesu úpravy.

2. Nežádoucí příměsi ve vodách

V přírodních vodách nalezneme široké spektrum látek různého původu s odlišnými chemickými a fyzikálními vlastnostmi. Protože látky ve vodě přítomné mohou být původu jak allochtonního tak autochtonního, závisí jejich složení (a množství) na celkovém charakteru povodí, typu vodního zdroje, antropogenní činnosti v povodí, klimatických podmínkách, roční době atd. (*Pitter, 1990; Gregory, 2006; Pivokonský a kol., 2011*).

Látky obsažené ve vodě můžeme popisovat podle různých kritérií – ať už podle chemického složení (látky organické, anorganické), stupně disperzity (analytické, koloidní, hrubé disperze) nebo afinity k rozpouštědlu (hydrofobní a hydrofilní) (*Polášek a Mutl, 1995*).

Následující kapitoly se zaměřují na popis nežádoucích příměsí dle chemického složení. Látky anorganické/minerální jsou nejčastěji zastupovány jílovými minerály, zeolity, živci a hydratovanými oxidy kovů (*Mutl, 1984; Polášek a Mutl, 1995; Gregory, 2006*). Organické látky pocházejí hlavně z rozkladu organické hmoty (*Gregory, 2006*). Vzhledem k tomu, že většina níže uvedených částic je v přírodních vodách ve velikostním rozmezí 10^{-6} – 10^{-8}, mluvíme při popisu systému voda-částice o koloidně disperzním systému (*Pivokonský a kol., 2011).*

2.1.Anorganické látky

Anorganickým látkám ve vodách dominují hlinitokřemičitany allochtonního původu (zdrojem je povrchový splach z povodí) a dále nerozpustné sraženiny, které vznikají reakcemi přímo v povrchových vodách. Nerozpustné sraženiny jsou v povrchových vodách tvořeny především hydratovanými oxidy kovů – hlavně železa a manganu (*Pitter, 1990; Gregory, 2006; Pivokonský a kol., 2011*). Tyto sraženiny jsou hlavním důvodem vzniku zákalu, jejich velikost se pohybuje v rozmezí 0,1 až 40 μm (*Polášek a Mutl, 1995).* V této kapitole proto budou popsány formy výskytu 3 kovů, které se v povrchových vodách vyskytují nejčastěji – formy hliníku, železa a manganu. Na úpravně U svaté Trojice navíc dochází k cílenému odstraňování manganu a jako činidlo při úpravě vody je používán síran hlinitý.

2.1.1. Hliník a jeho formy

V přírodě se hliník (Al) vyskytuje především ve formě hlinitokřemičitanů (např. albit $NaAlSi_3O_8$ nebo anortit $CaAl_2Si_2O_8$), slíd, kamencových břidlic a bauxitu AlO(OH). Do přírodních vod se uvolňuje zvětráváním výše uvedených minerálů a hornin.

Hliník se ve vodě vyskytuje v rozpuštěné nebo v koloidní formě. Rozpuštěný má podobu kationtu $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ a převažuje pouze při pH pod 4,5. S růstem pH a postupnou hydrolýzou se přeměňuje až

na anion $[Al(OH)_4]^-$, který dominuje nad pH = 8,5. Takto vzniklé hydroxokomplexy dále podléhají polymeračním reakcím (díky hydroxidovým můstkům mezi dvěma atomy Al) na polynukleární hydroxohlinitany rozmanitého složení. Podle molekulové hmotnosti mohou být tyto polyhydroxohlinitany ve formě rozpuštěné (nízkomolekulární) či koloidní (vysokomolekulární). Rovnováha mezi polyhydroxohlinitany se ustanovuje velmi pomalu. Postupně pak dochází k vylučování sraženiny hydratovaného oxidu hlinitého $Al_2O_3 . xH_2O$ (také amorfní $Al(OH)_3$). Ta má nejednotné složení, které se mění s časem – stárnutí vede ke vzniku 2 krystalických fází AlO(OH) a $Al(OH)_3$, každá navíc v modifikacích *α* a *γ*. Stáří sraženiny ovlivňuje také její rozpustnost, která se s časem snižuje. Rozpustnost sraženiny je minimální v poměrně úzké oblasti pH mezi 6 a 7, nízkých koncentrací rozpuštěného Al je tedy možno dosáhnout právě v tomto rozmezí pH (*Pitter, 1990; Pivokonský a kol., 2011*).

Vedle hydroxokomplexů a hydratovaných oxidů vytváří hliník také sulfatokomplexy, fosfatokomplexy a fluorokomplexy. Jejich tvorba probíhá převážně v neutrálním a kyselém pH, protože v alkalické oblasti dochází k výše popsané hydrolýze hliníku a vzniku málo rozpustných hydratovaných oxidů. Vedle těchto samostatných komplexů se mohou tvořit i smíšené komplexy, např. $[Al_3(OH)(PO_4)_2]^{2+}$. Tvorba komplexů zvyšuje množství dostupného rozpuštěného Al. V porovnání s ostatními kovy se Al liší tím, že netvoří komplexy s hydrogenuhličitany a chloridy (*Pitter, 1990; Stumm a Morgan, 1996*).

Rozpustnost Al je také zvyšována jeho schopností tvořit komplexy s huminovými látkami a metabolickými produkty planktonních sinic a řas (AOM – Algal Organic Matter). Tato schopnost roste s pH, protože ale v alkalickém pH dochází k tvorbě hydroxohlinitanů, maximální schopnost tvořit komplexy s huminovými látkami a AOM se vyskytuje kolem pH = 6 (*Pitter 1990; Pivokonský a kol., 2006*).

Hygienický limit pro hliník v pitné vodě je stanoven na 0,2 mg/l (mezní hodnota) (vyhláška Ministerstva zdravotnictví č. 252/2004 Sb.).

2.1.2. Železo a jeho formy

Nejvýznamnější a nejvíce rozšířenou železnou rudou je pyrit (FeS_2), dále jsou to minerály krevel (Fe_2O_3), magnetovec (Fe_3O_4), hnědel ($Fe_2O_3.H_2O$) a siderit ($FeCO_3$). Omezeně je železo přítomno i v hlinitokřemičitanech. Pronikání železa z rud do vod je usnadněno přítomností CO_2, humusových kyselin a kyseliny sírové. Z pyritu se do vody uvolňuje trojmocné železo za významné účasti chemolitotrofních bakterií rodů *Ferrobacillus* nebo *Thiobacillus,* dvojmocné železo pak v anoxických podmínkách a při zvýšených koncentracích CO_2 (*Pitter, 1990*). Ve vodách se železo objevuje v oxidačních stupních II a III. Formy výskytu a jejich distribuce jsou ovlivněny hodnotou pH, oxidačně-

redukčním potenciálem a komplexotvornými látkami (*Pitter, 1990; Stumm a Morgan, 1996; Pivokonský a kol., 2011*).

Železo v oxidačním stupni II se vyskytuje v případě povrchových vod u dna nádrží (hlavně eutrofních, kde se mohou vyskytovat anoxické podmínky), u podpovrchových vod v anoxickém redukčním prostředí. Jeho rozpustnost je limitována rozpustností $Fe(OH)_2$,$FeCO_3$ a FeS v závislosti na celkovém složení vody a okolních podmínkách. $Fe(OH)_2$ je ve vodě poměrně dobře rozpustný, především ve srovnání s $Fe(OH)_3$. Nejvyšší rozpustnosti dosahuje při kyselém pH, takže jeho odstraňování může probíhat pouze v silně alkalické oblasti (při pH >9) v podobě hydratovaného oxidu železnatého. V přírodních vodách s vysokým obsahem hydrogenuhličitanů je rozpustnost Fe^{II} dána rozpustností $FeCO_3$, jehož srážení probíhá velmi dlouhou dobu a vyžaduje značné přesycení. Pokud se ve vodách vyskytuje sulfan (a jeho iontové formy), může být rozpustnost Fe^{II} limitována v širokém rozmezí pH rozpustností FeS, která je menší než u $FeCO_3$.

Ve vodách bez organických látek a s obsahem hydrogenuhličitanů (např. podzemní vody) jsou hlavní formou výskytu rozpuštěného dvojmocného Fe hydratované ionty Fe^{2+} nebo $[FeOH]^+$. Až v silně alkalické oblasti se tvoří asociáty $[Fe(OH)_2]^0$ a $[Fe(OH)_3]^-$. Komplexy s hydrogenuhličitany a uhličitany se téměř netvoří. V síranových vodách se může vyskytovat asociát$[FeSO_4]^0$ (*Pitter, 1990; Pivokonský a kol., 2011*).

Pokud je ve vodách přítomen rozpuštěný kyslík, vyskytuje se železo v trojmocné formě. V závislosti na pH se objevuje buď kationt Fe^{3+} nebo příslušné hydroxokomplexy analogické s hydroxokomplexy hliníku, jedná se o $[Fe(OH)]^{2+}$, $[Fe(OH)_2]^+$, $[Fe(OH)_3]^0$, $[Fe(OH)_4]^-$ a případně dimer $[Fe_2(OH)_2]^{4+}$. Samotný ion Fe^{3+} může převládat pouze při hodnotách pH < 2, v přírodních vodách se tedy neobjevuje. Aniontový hydroxokomplex převažuje při pH > 10.

Fe^{III} poutá především ligandy vázající se prostřednictvím kyslíku. Při zvýšených koncentracích síranů se tvoří $[FeSO_4]^+$, v přítomnosti fosforečnanů pak formy $[FeHPO_4]^+$ a $[Fe(H_2PO_4)]^{2+}$. Jsou-li ve vodě zvýšené koncentrace chloridů, najdeme zde komplexy $[FeCl]^{2+}$ až $[FeCl_4]^-$.

Rozpustnost Fe^{III} je dána rozpustností hydratovaného oxidu železitého. Červenohnědá sraženina vznikající srážením železitých solí zásadami se dá obecně popsat jako $Fe_2O_3.xH_2O$, amorfní FeO(OH) nebo amorfní $Fe(OH)_3$ (ten však pravděpodobně na rozdíl od $Al(OH)_3$ ve skutečnosti neexistuje). Hydratovaný oxid železitý je velmi málo rozpustný, proto najdeme ve vodách s oxickými podmínkami a bez komplexotvorných látek jen velice nízké koncentrace rozpuštěného železa. Vliv na dostupnost Fe^{III} může mít také přítomnost $FePO_4$, avšak pouze při pH < 5 a samozřejmě při přítomnosti fosforečnanů (*Stumm a Morgan, 1996*).

Hydrolýza Fe^{3+} iontů probíhá analogicky jako v případě hliníku, takže s přibývajícím pH se tvoří mononukleární hydroxokomplexy $[Fe(OH)]^{2+}$, $[Fe(OH)_2]^+$, $[Fe(OH)_3]^0$ až $[Fe(OH)_4]^-$. Pak následují polymerační reakce, nejsnáze vzniká dimer $[Fe_2(OH)_2]^{4+}$, z něj pak další polynukleární

hydroxokomplexy. Jejich distribuce je kromě pH ovlivněna také poměrem mezi koncentrací hydroxidových aniontů a počáteční koncentrací Fe^{III} – čím vyšší poměr, tím lépe se tvoří polynukleární hydroxokomplexy. Postupně dochází ke vzniku koloidních forem a sraženiny hydratovaného oxidu železitého, což je doprovázeno zvyšováním zákalu a změnou barvy ze žluté až na červenohnědou. Hydrolýza se při snižující se teplotě zpomaluje, což může činit potíže při koagulaci (při použití hlinitých solí je však toto zpomalení významnější) (*Pitter, 1990; Pivokonský a kol., 2011*).

Železo v obou oxidačních stavech může tvořit rozpustné komplexy s řadou organických látek, např. s huminovými látkami (*Stumm a Morgan, 1996*) nebo s peptidy a proteiny tvořenými sinicemi (*Pivokonský a kol., 2012; Barešová, 2012; Šafaříková a kol., 2013*).

2.1.3. Mangan a jeho formy

Mangan se běžně vyskytuje v zemské kůře a doprovází železné rudy. Mezi hlavní rudy patří burel/pyroluzit (MnO_2), braunit (Mn_2O_3), hausmanit (Mn_3O_4), manganit (MnO(OH)) a dialogit ($MnCO_3$). Do vod se může také dostat z půd, sedimentů a odumřelých částí rostlin. Ve vodách najdeme mangan v rozpuštěné i nerozpuštěné formě a to hlavně v oxidačních stupních II, III a IV (*Pitter, 1990*).

Mn^{II} je stabilní a převažující formou ve vodách bez rozpuštěného kyslíku a jiných oxidačních činidel. V kyselém, neutrálním i slabě alkalickém pH dominuje jednoduchý hydratovaný kation $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, až od pH zhruba 10,5 převažuje komplex $[MnOH]^+$. Dle dále rostoucího pH a složení vod se objevují komplexy $[Mn(OH)_3]^-$, $[MnHCO_3]^+$ nebo $[MnSO_4]^0$, v případě vyšších koncentrací chloridů i $[MnCl]^+$, $[MnCl_2]^0$ a $[MnCl_3]^-$. Koncentrace rozpuštěného Mn je v anoxických podmínkách limitována také rozpustností uhličitanů, hydroxidů a sulfidů, přičemž v přírodních vodách záleží většinou na rozpustnosti $MnCO_3$. Za přítomnosti sulfanu pak záleží i na rozpustnosti MnS (*Pitter, 1990; Stumm a Morgan, 1996*).

Mn^{II} je v porovnání s Fe^{II} odolnější vůči oxidaci, zvláště vyskytuje-li se ve formě komplexů (velmi stabilní jsou komplexy s organickými látkami). Naopak se ve srovnání s železem snáze redukuje. Oxidace probíhá dostatečně rychle až v alkalické oblasti pH. Významně se může uplatňovat i biochemická oxidace manganovými bakteriemi, která probíhá již při neutrálním pH (*Pitter, 1990*).

Je-li v přírodních vodách přítomen rozpuštěný kyslík, mangan se oxiduje na Mn^{III} a Mn^{IV}. Jak bylo řečeno výše, zvláště při vysokém pH je oxidace a následná hydrolýza rychlá. Produktem oxidace je směs látek nestechiometrického složení často obecně označovaných jako MnO_x zahrnující sloučeniny $Mn(OH)_2$, Mn_2O_3, Mn_3O_4, MnO(OH) a MnO_2, přičemž převažují vyšší oxidy. Konečné složení produktů oxidace závisí na hodnotě pH, oxidačně-redukčním potenciálu, teplotě a reakční době. V přítomnosti látek dobře tvořících stabilní komplexy s Mn^{III} (např. polyfosforečnany a fluoridy) se oxidace zastaví a

stupeň Mn^{IV} se již netvoří (*Pitter, 1990*). Uvedené hydratované oxidy se vyznačují schopností sorbovat mj. ionty Mn^{2+}, čímž se vysvětluje nestechiometrické složení produktů oxidace (*Faust a Aly, 1998*).

Rozpuštěné formy manganu se vyskytují, podobně jako v případě železa, v anoxických podmínkách např. u dna hlubokých nádrží nebo v podzemních vodách, kde dochází k redukci hydratovaných oxidů na Mn^{II}. Zvýšené koncentrace manganu obvykle doprovází zvýšené koncentrace železa, přičemž Mn bývá zastoupen v menším množství (*Pitter, 1990*).

2.2.Organické látky

Organické látky jsou běžnou součástí všech povrchových vod. Většinou je označujeme jako Natural Organic Matter – NOM. Jedná se o velmi heterogenní skupinu látek s rozmanitou chemickou strukturou a širokým rozmezím molekulových hmotností. Do přírodních vod se dostávají hlavně rozpadem organické hmoty (*Newcombe a Dixon, 2006*) a metabolickou činností mikroorganismů (planktonních sinic a řas) (*Pivokonský a kol., 2006*).

Organické látky se dělí na rozpuštěné (Dissolved Organic Matter – DOM) a nerozpuštěné (Particulate/Suspended Organic Matter – POM/SOM). Rozpuštěné organické látky projdou filtrem s velikostí pórů 0,45 μm, nerozpuštěné organické látky se na filtru zachytí. Z hlediska úpravy vody jsou důležitější DOM. Jedná se o směs aromatických a alifatických uhlovodíkových struktur s nejrůznějšími druhy funkčních skupin (karboxylové, hydroxylové, ketonické atd.) a rozdílnými fyzikálními i chemickými vlastnostmi (*Leenheer a Croué, 2003; Pivokonský a kol., 2011*). Dominantní skupinou DOM ve vodě jsou huminové látky, které představují zhruba 60 – 75% z celkového obsahu organických látek ve vodě. Zbytek tvoří látky nehuminového charakteru – především polysacharidy a peptidy/proteiny (*Leenheer a Croué, 2003; Pivokonský a kol., 2006; Henderson a kol., 2008*). Poměr huminových a nehuminových látek se mění během období masivního rozvoje fytoplanktonu, kdy dochází k uvolňování tzv. Algal Organic Matter – AOM (*Leenheer a Croué, 2003; Pivokonský a kol., 2006; Henderson a kol., 2008; Pivokonský a kol., 2011*).

Hygienický limit pro organické látky v pitné vodě je stanoven pomocí celkového organického uhlíku (TOC) na hodnotu 5 mg/l (mezní hodnota) (vyhláška Ministerstva zdravotnictví č. 252/2004 Sb.).

2.2.1. Huminové látky

Jedná se o vysokomolekulární polycyklické sloučeniny komplikovaného složení, přičemž se dají zařadit do skupiny polyfenolů a polykarboxylových kyselin. Relativní molekulová hmotnost se pohybuje v rozmezí od několika stovek až po desítky tisíc (*Leenheer a Croué, 2003*), někteří autoři mluví až o hodnotách 300 000 (*Piccolo, 2001*). V roztoku se mohou vyskytovat jako jednotlivé

molekuly, jako shluk molekul navzájem spojených slabými vazebnými interakcemi nebo jako micelární koloidy (hydrofobní část uvnitř je obklopena hydrofilními částmi na povrchu v kontaktu s rozpouštědlem) (*Pivokonský a kol., 2006*). Jsou sice hygienicky nezávadné, jejich význam však spočívá v negativním ovlivnění organoleptických vlastností vody (hnědé zabarvení) a také v tom, že při procesu chlorace vody představují potenciální zdroj trihalogenmetanů – THM (*Boyce a Hornig, 1983; Reckhow a kol., 1990*).

Huminové látky se skládají z uhlíku, vodíku, kyslíku, dusíku a síry (*Stumm a Morgan, 1996*). Tvoří je hlavně aromatická jádra pospojovaná alifatickými řetězci (*Nikolaou a Lekkas, 2001; Piccolo, 2001*), typickými funkčními skupinami jsou karboxylové, hydroxylové, fenolové, karbonylové nebo methoxylové skupiny (*Uyguner a Bekbolet, 2005*). Přítomnost funkčních skupin má za následek záporný náboj na povrchu huminových látek, stejně jako kyselý charakter vod s vysokým obsahem huminových látek (*Bolto a kol., 2004; Pivokonský a kol., 2011*).

Huminové látky dělíme na fulvokyseliny, huminové kyseliny a huminy. Strukturně se jedná o podobné sloučeniny lišící se molekulovou hmotností, poměrem prvků, obsahem funkčních skupin, kyselostí, komplexačními schopnostmi a rozpustností v určitých rozpouštědlech (*Stumm a Morgan, 1996*). Fulvokyseliny mají z výše zmíněných tří skupin huminových látek nejnižší molekulovou hmotnost. Obsah uhlíku je uváděn v rozmezí 46-55%, kyslíku v rozmezí 37-50%, vodíku 4-5% a dusíku a síry je méně než 1%. Karboxylových skupin je až dvojnásobné množství než v případě huminových kyselin, což má za následek vyšší kyselost fulvokyselin. Fulvokyseliny se vyznačují homogenní a kompaktní strukturou, menším stupněm aromaticity a větším počtem postranních alifatických řetězců než je tomu u huminových kyselin. Jednotlivé aromatické cykly jsou navzájem pospojovány vodíkovými můstky. Rozpustné jsou v kyselinách i zásadách a díky své relativně vysoké rozpustnosti (ve srovnání s huminovými kyselinami a huminy) v přírodních vodách převažují (*Stumma Morgan, 1996; Pivokonský a kol., 2010*).

Huminové kyseliny mají molekulovou hmotnost v řádech desítek tisíc (*Piccolo, 2001*). Obsah uhlíku je vyšší (50-57%) a obsah kyslíku nižší (34-38%) v porovnání s fulvokyselinami. Jsou rozpustné v zásadách a při hodnotě pH = 1 dochází k jejich vysrážení z roztoku. Jejich struktura je méně kompaktní a více rozpletená než u fulvokyselin, zvyšuje se podíl aromatických struktur a stoupá stupeň polymerace (*Pivokonský a kol., 2011*).

Huminy se vyznačují velmi malou rozpustností ve vodě a tedy i menší důležitostí z hlediska úpravy vody. Nerozpustné jsou jak v kyselinách, tak v zásadách. Obsah uhlíku opět ve srovnání s huminovými kyselinami roste a to až na 62%, obsah kyslíku klesá až na 30%. Zbarvení intenzivně tmavne až na černou barvu.

Huminové látky mají značnou schopnosti tvořit komplexy s nejrůznějšími příměsemi obsaženými ve vodě, zvláště pak s vícemocnými kationty. Tato schopnost vzrůstá s hodnotou pH. Rozpustnost

vzniklých komplexů je závislá na počátečním poměru složek – vyšší poměr kationt:huminová látka má za následek nižší rozpustnost komplexu (*Leenheer a kol., 2003; Pivokonský a kol., 2011*).

Vody s vysokým obsahem huminových látek se vyznačují nízkými hodnotami pH a $KNK_{4,5}$, nízkými koncentracemi vápníku, hořčíku, hydrogenuhličitanových iontů a zvýšenými koncentracemi rozpuštěného hliníku (*Pivokonský a kol., 2011*).

2.2.2. Látky nehuminového charakteru

Látky nehuminového charakteru představují v povrchových vodách nejčastěji AOM – Algal Organic Matter. Opět se jedná o rozmanitou skupinu sloučenin různorodého chemického složení, s různými funkcemi v živých organismech (stavební látky, produkty metabolismu, enzymy...). Přestože je v názvu použito slovo „algal“, jedná se obecně o látky produkované fytoplanktonem.

AOM můžeme rozdělit na dvě skupiny podle toho, jakým způsobem dojde k přestupu látek z organismu do vodního prostředí (*Hendersona kol., 2008; Pivokonský a kol., 2012*):

- EOM (Extracellular Organic Matter) jsou produkty metabolismu a do prostředí se uvolňují během života organismu.
- COM (Cellular Organic Matter, někdy také IOM – Intracellular Organic Matter) jsou především stavební látky (ale také enzymy, antibiotika, zásobní látky atd.), které se do vody dostanou až při odumírání a rozpadu buněk.

Negativní vliv AOM spočívá v nepříznivém ovlivnění organoleptických vlastností vody, v toxicitě některých sloučenin (cyanotoxiny), v možnosti vzniku trihalogenmethanů nebo halogenderivátů kyseliny octové (HAA) při chloraci vody a v negativním ovlivňování procesů při úpravě vody (především destabilizace a agregace) (*Nikolaou a Lekkas, 2001; Her a kol., 2004; Pivokonský a kol., 2006*).

Vliv na aktuální složení a produkci AOM v přírodních vodách má několik faktorů. Důležité je, jaké organismy jsou ve vodě přítomny, v jaké růstové fázi se zrovna nacházejí a jaké biotické a abiotické podmínky mají ke svému rozvoji k dispozici (*Hellebust, 1974*). Dle chemické povahy látek můžeme mezi AOM najít následující skupiny sloučenin: polysacharidy, dusíkaté látky (tj. aminokyseliny, peptidy, proteiny), organické kyseliny, tuky, mastné kyseliny, organické fosfáty, toxiny aj. (*Hellebust, 1974; Her a kol., 2004*).

Polysacharidy jsou součásti EOM i COM. Nejběžnějšími stavebními jednotkami polysacharidů jsou glukosa, galaktosa, mannosa, rhamnosa, fukosa, arabinosa, xylosa, popř. uronové kyseliny. Jednoduché sacharidy se jako součást AOM vyskytují v mnohem menší míře než polysacharidy.

Polypeptidy a proteiny se do vody uvolňují především při odumírání mikroorganismů (tedy COM), může se tak dít ve značném množství. Aminokyseliny (AK) a peptidy jsou v limitovaných koncentracích produkovány jako EOM činností zelených řas. Naopak sinice uvolňují do vody velké množství polypeptidů i jako EOM. Kromě proteinů, peptidů a AK sem patří i nukleové kyseliny, glykoproteiny, enzymy, vitaminy, inhibitory a stimulátory růstu (*Hellebust, 1974; Pivokonský a kol., 2006*).

Organické kyseliny zastupuje především kyselina glykolová. Ta se uvolňuje při fotosyntetické činnosti některých organismů za nižších koncentrací CO_2 jako sůl kyseliny glykolové. Anaerobní organismy produkují při fermentaci kys. mravenčí, octovou nebo mléčnou. Vyskytují se jako EOM i COM.

Tuky a mastné kyseliny se uvolňují především jako COM. Pouze některé druhy (např. *Chlamydomonas*, *Chlorela*) produkují nenasycené mastné kyseliny nebo jejich peroxidy jako EOM (*Hellebust, 1974*).

Organické fosfáty se uvolňují při odumírání organické hmoty (COM) a může se tak dít ve značných koncentracích (zvláště u druhů, které mají výraznou schopnost akumulovat P ve své biomase) (*Hellebust, 1974*).

Toxiny. Specifická skupina biologicky aktivních látek. Produkovány jsou především sinicemi (*cyanotoxiny*) jako sekundární produkty metabolismu. Uvolňují se většinou až při odumírání a rozpadu buněk (COM). Mohou se dále dělit např. podle místa účinku (neurotoxiny, hepatotoxiny, dermatotoxiny, imunotoxiny...) (*Hellebust, 1974*).

AOM je velmi různorodá skupina látek a je tak obtížné vystihnout jejich obecné fyzikálně-chemické vlastnosti. Pro úpravu vod je zásadní jejich velikost, struktura, rozpustnost a polarita (kterou ovlivňují především funkční skupiny), tedy vlastnosti určující stupeň disperze a možnosti odstranění z vody (*Hoyer a kol., 1985; Pivokonský a kol., 2011*).

2.3.Povaha koloidních částic

2.3.1. Původ povrchového náboje

Významnou vlastností částic z hlediska úpravy vody je jejich agregátní stabilita, tedy schopnost odolávat procesům, které vedou k vzájemnému spojování částic. Jsou-li částice ve vodě v tomto stavu přirozeně odolávajícím agregaci, říkáme, že jsou stabilizovány. Tato vlastnost je v reálných systémech způsobena různými mechanismy. Prvním z nich jsou odpudivé síly elektrostatické povahy, které jsou důsledkem existence náboje na povrchu koloidních částic. Tento náboj může mít různý původ (*Gregory, 2006; Cosgrove, 2010*):

- Rozpouštění iontů – uplatňuje se hlavně u málo rozpustných sloučenin, kdy jeden z iontů má větší tendenci přecházet do vodné fáze. V literatuře se často jako příklad používá AgI, Ag^+ je iontem, který ve větší míře vstupuje do rozpouštědla, ve sloučenině tak pozvolna převažuje ion I^- a částice získává záporný náboj.
- Povrchová ionizace – mnohé organické látky nesou na svém povrchu funkční skupiny, které jsou schopny v závislosti na pH přijmout nebo odevzdat proton. Takovými skupiny jsou například kyselá karboxylová (COOH) nebo zásaditá aminová (NH_2) skupina. Povrchová ionizace je možná i u oxidů kovů, kdy se na jejich povrchu tvoří amfoterní M – OH skupiny.
- Izomorfní substituce – některé materiály jsou schopny získat náboj „výměnou“ jednoho nabitého iontu ve své krystalové mřížce za jiný. Nejznámějším případem jsou jílové minerály, například kaolinit, kde se střídají vrstvy Si a vrstvy Al. Kationty Si^{4+} mohou být nahrazeny kationty Al^{3+} a ve vrstvě hliníku Al^{3+} např. iontem Mg^{2+}. Částice tak získá převahu záporného náboje, který musí být kompenzován kationty, které však nejsou v krystalové mřížce a zůstávají pohyblivé.
- Specifická adsorpce – koloidní částice může na svůj povrch naadsorbovat jinou částici pomocí jiných sil než elektrostatických. Jako příklad poslouží tenzidy, které se skládají z části hydrofobní, která se adsorbuje na povrch koloidní částice za účelem zmenšení svého povrchu, který je v kontaktu s vodou, a z části hydrofilní, která nese ionizovatelné funkční skupiny.

2.3.2. Interakce mezi částicemi

Kromě odpudivých sil elektrostatické povahy existují mezi částicemi ve vodě další stabilizační mechanismy. Pokud pomineme možnost vytvoření kovalentní vazby, uplatňují se při úpravě vody následující nekovalentní interakce (*Gregory, 2006; Bache a Gregory, 2007; Pivokonský a kol., 2011*):

- ***van der Waalsovy síly***

Jedná se o univerzální přitažlivé síly krátkého dosahu (energie interakce je nepřímo úměrná šesté mocnině vzdálenosti mezi částicemi/objekty) působící mezi všemi mikro- i makroskopickými objekty. Dělí se na tři typy, podle druhu dipólů (*Newcombe a Dixon, 2006*).

- Keesomovy-van der Waalsovy síly – interakce mezi dvěma permanentními dipóly, tedy mezi dvěma polárními molekulami.
- Debyeovy-van der Waalsovy síly – permanentní dipól jedné polární molekuly indukuje opačný dipól v druhé molekule.
- Londonovy-van der Waalsovy síly – existují mezi nepolárními částicemi, které však vykazují nenulový okamžitý dipólový moment v důsledku nerovnoměrné distribuce elektronů kolem atomových jader. Interakce mezi dvěma indukovanými dipóly.

- ***Elektrická dvojvrstva***

Náboj na povrchu koloidní částic je kompenzován pomocí iontů opačného náboje z roztoku. Tyto protiionty vytváří kolem nabité částice „obal“. Systém částice a obalu je navenek elektroneutrální a je nazýván elektrickou dvojvrstvou. Protiionty okolo koloidu jsou uspořádány do dvou vrstev – vrstva těsně přiléhající k částici, v níž se ionty pohybují s částicí (Sternova vrstva) a vrstva vzdálenější, kde jsou ionty volně pohyblivé (difúzní vrstva). Rozhraní těchto dvou vrstev vykazuje tzv. elektrokinetický potenciál (ζ-potenciál). Destabilizaci koloidních částic stabilizovaných elektrickou dvojvrstvou vysvětluje DLVO teorie pomocí působení indiferentních elektrolytů opačného náboje. Tato teorie také popisuje vzájemnou bilanci odpudivých elektrostatických a přitažlivých van der Waalsových sil (*Gregory, 2006; Newcombe a Dixon, 2006*).

- ***Hydrofobní efekt***

Pokud jsou vzdálenosti mezi koloidními částicemi dostatečné malé (několikanásobek molekulových průměrů), začíná se projevovat diskrétní charakter rozpouštědla a jeho molekuly se v blízkosti povrchu koloidní částice strukturně uspořádávají do tzv. solvatačních vrstev (vrstvy paralelní s povrchem). Při překrytí solvatačních vrstev dvou objektů dojde ke změně uspořádání vrstev a vzniku přitažlivých či odpudivých solvatačních sil. Povaha těchto sil závisí na chemických a fyzikálních vlastnostech povrchů a na vlastnostech rozpouštědla. Ke vzniku hydrofobního efektu, který se projevuje jako přitažlivá síla, dochází u hydrofobních částic neposkytujících na svém povrchu

vazebná místa pro tvorbu vodíkových můstků s molekulami vody. Přítomnost molekul vody u takového povrchu je pak energeticky nevýhodná, molekuly vody a koloidních částic se „snaží“ minimalizovat mezi sebou kontakt, což se projevuje vzájemným přitahováním koloidních částic (*Gregory, 2006; Cosgrove, 2010)*.

- ***Hydratační efekt***

Obsahuje-li povrch koloidní částice hydrofilní skupiny (-OH, -COOH…) schopné tvořit vodíkovou vazbu s molekulami vody (tedy je-li povrch hydrofilní), uplatní se efekt odpudivé hydratační síly. Její intenzita je určena energií potřebnou k porušení sítě vodíkových vazeb nebo k dehydrataci obou povrchů při vzájemném přiblížení (*Gregory, 2006; Cosgrove, 2010)*.

- ***Stérické interakce***

Tyto síly se uplatňují v případě, že v roztoku jsou přítomny polymery schopné se silně adsorbovat na koloidní částice. Jsou-li polymery navíc dobře rozpustné ve vodě, dochází ke stabilizaci částic, protože je preferován kontakt mezi polymery a molekulami rozpouštědla. Je-li naopak rozpouštědlo „špatné“, nastává agregace částic v důsledku upřednostňování kontaktu mezi polymery neadsorbovanými na povrchu částic (*Gregory, 2006; Bache a Gregory, 2007*).

- ***Tvorba polymerních můstků***

Polymer se absorbuje na více částic současně a spojuje je pomocí tzv. polymerního můstku (polymer bridging). Důležitými předpoklady jsou optimální koncentrace polymeru v roztoku, dostatečný volný povrch koloidní částice a vhodná délka polymerního řetězce (*Gregory, 2006; Bache a Gregory, 2007*).

- ***Depleční interakce***

Jedná se o dosud ne zcela objasněné síly, které se uplatňují v případě, že molekuly polymeru se na koloidní částice neadsorbují nebo jsou odpuzovány. V situaci, kdy se koloidní částice dostanou k sobě tak blízko, že vzdálenost mezi nimi je menší než průměr molekuly polymeru, nastává vytlačování molekul polymeru z prostoru mezi koloidními částicemi, v důsledku toho klesne pravděpodobně v prostoru mezi částicemi osmotický tlak na hodnotu nižší, než je v okolním prostředí, a z tohoto prostoru migrují molekuly rozpouštědla do volného objemu, což se projevuje jako přitažlivá síla mezi koloidními částicemi (*Li a kol., 2008; Pivokonský a kol., 2011*).

3. Úprava povrchových vod

Cílem úpravy vody je dosáhnout takové konečné jakosti vody, aby splňovala požadavky na kvalitu dané oblastí jejího dalšího použití. Nároky na kvalitu pitné vody jsou stanoveny vyhláškou č. 252/2004 Sb., stejně tak by pitná voda měla splňovat požadavky na jakost vody dopravované potrubím (dané normou *TNV 75 7121*).

Tak jako se od sebe významně liší povrchové a podzemní vody (obsahem organických látek, koncentrací kovů, mírou kolísání kvality v čase atd.), liší se i základní technologické postupy při jejich upravování. Základní typem znečištění u povrchových vod jsou anorganické koloidní disperze a organické látky (zvl. makromolekulární), klasická úprava povrchové vody je tedy zaměřena na jejich odstranění (*Newcombe a Dixon, 2006*). Dále mají povrchové vody ve srovnání s vodami podzemními zpravidla nižší mineralizaci, nižší obsah CO_2, vyšší obsah rozpuštěného kyslíku a výrazně větší oživení. Povrchové vody se vyznačují větší fluktuací vlastností (př. teplota, pH) než vody podzemní (*Polášek a Mutl, 1995*).

3.1. Technologické schéma úpravy povrchové vody

Samotná úprava povrchové surové vody je souborem několika na sebe navazujících procesů. V závislosti na její kvalitě mohou některé technologie a procesy chybět. Klasické schéma úpravy povrchové vody vypadá následovně:

Surová voda → Předúprava → Destabilizace → Agregace → Separace suspenze → Hygienické zabezpečení

Nutným předpokladem k odstranění znečišťujících příměsí obsažených v surové vodě je jejich spojení do dostatečně velkých agregátů, které je možné dále separovat sedimentací nebo filtrací. Aby došlo k agregaci částic, je nutné mícháním zajistit jejich vzájemný kontakt. Ale samotným kontaktem částic v surové vodě nedojde ke spojení, protože částice jsou stabilizovány. Prvním krokem tedy musí být odstranění (nebo aspoň minimalizace) energetické bariéry – částice je nutno destabilizovat.

Po destabilizaci a agregaci je nutné vzniklé agregáty separovat. Podle množství a charakteru vytvořené suspenze je separace realizována buď pouhou filtrací, nebo sedimentací a následnou filtrací. Po odstranění suspenze zpravidla následuje úprava vody do vápenato-uhličitanové rovnováhy a hygienické zabezpečení, těmito dvěma procesy se už práce nezabývá.

3.1.1. Destabilizace

Destabilizace částic ve vodě se dosahuje přidáním činidla, které způsobí minimalizaci energetické bariéry při kontaktu mezi částicemi a převahu přitažlivých sil. Tímto činidlem jsou nejčastěji soli hliníku nebo železa. Méně často se užívají polymery (aktivovaný oxid křemičitý, škroby, syntetické polymery…). Činidlo je potřeba po nadávkování co nejrychleji homogenizovat do celého objemu vody, protože prvotní hydrolýza iontů kovů je relativně rychlý proces (*Pivokonský a kol., 2011*).

Produkty hydrolýzy Al/Fe mohou (v závislosti na povaze surové vody, reakčních podmínkách atd.) při destabilizaci systému působit několika mechanismy (*Bratby, 2006; Gregory, 2006; Bache a Gregory, 2007*):

- ***Potlačení elektrické dvojvrstvy***

Přidání indiferentního elektrolytu do roztoku má za následek nárůst koncentrace iontů opačného náboje, než nese na svém povrchu koloidní částice stabilizovaná elektrickou dvojvrstvou. V takovém případe se protiionty ve zvýšené míře zabudovávají do Sternovy vrstvy. Roste tak její náboj, naopak klesá potřebný náboj a tloušťka difúzní vrstvy a tím pádem i mocnost celé elektrické dvojvrstvy. Je-li tento pokles mocnosti dostatečně velký, mohou se koloidní částice přiblížit na takovou vzdálenost, při které se začnou uplatňovat přitažlivé van der Waalsovy síly. Určujícím faktorem mechanismu jsou koncentrace a mocenství protiiontu. Taková koncentrace elektrolytu, která způsobí úplné potlačení dvojvrstvy, se nazývá kritická koagulační koncentrace. Výrazně se však liší v závislosti na mocenství použitých iontů, protože potřebné kritické koagulační koncentrace jedno-, dvoj- a trojmocných iontů jsou v poměru zhruba 1 : 0,016 : 0,0015. Je třeba zdůraznit, že hydrolytické produkty běžných destabilizačních činidel se nechovají jako indiferentní elektrolyty, destabilizace potlačením elektrické dvojvrstvy tedy při úpravě povrchové vody téměř nikdy neprobíhá (*Gregory, 2006; Bache a Gregory, 2007*).

- ***Adsorpce a nábojová neutralizace***

Koloidní částice v surové vodě nesou velmi často na svém povrchu záporný náboj. Přitahují tedy kladně nabité produkty hydrolýzy kovů destabilizačního činidla, dochází k tzv. specifické adsorpci a celkový náboj částice je postupně neutralizován. Je-li dávka činidla příliš vysoká, pokračuje adsorpce hydroxidů kovů a dochází tak k restabilizaci částice (*Gregory, 2006; Bache a Gregory, 2007*).

- ***Enmeshment***

Při použití vysokých dávek destabilizujícího činidla dochází k rychlé tvorbě sraženiny sestávající z hydrolytických produktů použitého kovu (Al/Fe). Tato sraženina má schopnost rychle a velice efektivně odstraňovat znečišťující částice. Další výhodou je, že jsou odstraňovány téměř všechny znečišťující příměsi bez ohledu na jejich složení nebo velikost. Vysoká rychlost tvorby sraženiny je

způsobena velkým počtem částic produktů hydrolýzy a tedy i vysokou rychlostí srážek. Mechanismus dosud nebyl uspokojivě objasněn. Částice v surové vodě jsou pravděpodobně přímo zabudovány do struktury rychle vznikající sraženiny. Nejedná se tedy o destabilizaci v pravém slova smyslu. Vznikající agregáty mají relativně nízkou hustotu, velký objem a dochází k jejich sedimentaci. Nevýhodou použití této metody jsou vysoké spotřeby destabilizujícího činidla a velké produkce kalu (*Gregory, 2006; Bache a Gregory, 2007*).

- ***Destabilizace polymery***

Za předpokladu, že dojde k adsorpci polymeru na povrch koloidní částice, mohou se v závislosti na vlastnostech polymeru uplatnit různé mechanismy destabilizace (*Gregory, 2006; Newcombe a Dixon, 2006*):

- Elektrostatický „patch" model – Při nízké koncentraci polymeru dojde k adsorpci polymeru pouze na část povrchu koloidní částice. Je-li nábojová hustota polymeru vyšší než nábojová hustota částice, získá místo s naadsorbovaným polymerem (tzv. patch) opačný náboj než zbytek povrchu částice. Toto opačně nabité místo pak může elektrostaticky interagovat s jinými koloidními částicemi.
- Nábojová neutralizace – Odpovídá-li stechiometrický poměr nábojů polymeru a koloidu, dojde k neutralizaci povrchového náboje koloidní částice.
- Polymer bridging – Tvorba polymerních můstků již byla popsána výše. Uplatňuje se hlavně v případě neiontových polymerů.

Účinnost destabilizace je důležitým parametrem pro konečnou kvalitu upravované vody, protože na ní závisí nejvyšší možná účinnost navazujících kroků. Nedestabilizované (nebo nedostatečně destabilizované) koloidní částice není možné dále agregovat do větších celků vhodných k odstranění.

3.1.2. Agregace

Destabilizované částice se mohou spojovat do větších celků (agregovat), převažují-li mezi nimi přitažlivé síly a je-li zajištěn jejich vzájemný kontakt. Rychlost agregace je závislá na frekvenci srážek a na jejich účinnosti, protože každá srážka nemusí skončit spojením částic. Účinnost srážek se vyjadřuje faktorem účinnosti srážek α, který nabývá hodnot od 0 do 1. Když je α = 0, k agregaci nedochází. Dosahuje-li α hodnoty 1, pak všechny srážky končí spojením částic. Agregace je zprostředkována pomocí přitažlivých van der Waalsových sil (působících na krátkou vzdálenost) a přitažlivých elektrostatických interakcí. Srážky samotné jsou pak důsledkem 3 níže popsaných mechanismů transportu částic (*Bratby, 2006; Gregory, 2006; Pivokonský a kol., 2011*):

- ***Perikinetická agregace***

Perikinetická agregace vzniká v důsledku Brownova pohybu částic, který je projevem tepelné energie molekul. Na Brownův pohyb se vztahují Fickovy zákony difůze a závisí na teplotě. Uplatňuje se pouze u částic menších než 1 μm. Jak částice narůstají a klesá počet těch, které jsou menší než 1 μm, přestává se účinně uplatňovat agregace perikinetická, protože rapidně klesá rychlost srážek. Kontaktu mezi částicemi je tak potřeba dosáhnout jiným způsobem. Tím je uvedení kapaliny do pohybu, aby se mohla uplatnit horizontální ortokinetická agregace (*Bratby, 2006; Gregory, 2006; Pivokonský a kol., 2011*).

- ***Horizontální ortokinetická agregace***

Molekuly kapaliny i destabilizované částice jsou vůči sobě uvedeny do pohybu a je tak umožněn vzájemný kontakt. Toho je dosaženo přínosem energie do systému buď mícháním, nebo vodním skokem. V kapalině vystavené smykovému napětí se projevují tangenciální síly, jejichž intenzita se vyjadřuje gradientem rychlosti *G*. Protože intenzita proudění a hodnota gradientu rychlosti není ve všech místech míchaného objemu stejná, vyjadřujeme intenzitu míchání pomocí tzv. středního gradientu rychlosti $\bar{G}$. Vztah pro výpočet $\bar{G}$ můžeme napsat jako (*Gregory, 2006; Pivokonský a kol., 2011*):

$$\bar{G} = \sqrt{\frac{<\varepsilon>}{\upsilon}} = \sqrt{\frac{P}{V\eta}}, \quad (1)$$

kde $<\varepsilon>$ je střední rychlost disipace kinetické energie, υ je kinematická viskozita, P je příkon míchadla, V je objem kapaliny a η dynamická viskozita.

Ortokinetická agregace se narozdíl od perikinetické agregace uplatňuje I přes nárůst velikosti částic a pokles počtu srážek. Podrobný výklad lze najít v literatuře (*Smoluchowski,1916; 1917).*

- ***Vertikální ortokinetická agregace***

Tento způsob agregace je vyvolán tíhovou silou. V důsledku různé sedimentační rychlosti větší částice nebo částice s vyšší hustotou klesají vodním sloupcem rychleji než částice menší/s nižší hustotou, dohánějí je a dochází tak ke kontaktu. Tento mechanismus se také označuje jako *diferenční sedimentace* (*Gregory, 2006; Pivokonský a kol., 2011*).

Růst a rozbíjení částic

Během agregace v reálném provozu nedochází pouze ke spojování částic, ale v závislosti na podmínkách míchání také k jejich rozbíjení. Proces rozbíjeni je určen bilancí adhezních sil a tečných sil. Poměr adhezních a tečných sil ovlivňuje také strukturu agregátů. Jsou-li adhezní síly výrazně větší než tečné, kolidující částice se spojí v místě prvního dotyku, vzniklé agregáty mají rozvolněnou strukturu a jsou náchylné k rozbíjení. Jsou-li obě síly přibližně stejně intenzivní, dojde k agregaci až poté, co částice zaujmou pevnou, kompaktní a energeticky výhodnou strukturu. Když převažují tečné síly nad adhezními, k agregaci nedochází (*Gregory, 2006; Mutl a kol., 2006; Pivokonský a kol., 2011*).

Protože míra adhezních sil je dána destabilizací a je po celou dobu agregace konstantní, je spojování, resp. rozbíjení částic ovlivněno gradientem rychlosti, dobou jeho působení a jeho distribucí v míchaném objemu (v reálných podmínkách nejsou hodnoty G ve všech místech míchaného objemu shodné, může tedy docházet k rozbíjení již spojených částic, pokud tyto vstoupí do oblasti s vyšším G). Takový gradient rychlosti, při kterém se částice s určitou distribucí přitažlivých sil ještě spojují do větších agregátů, se nazývá kritický gradient rychlosti G_{kr}. Je-li aplikované $G < G_{kr}$, agregáty se zvětšují. Je-li naopak $G > G_{kr}$, potom dochází k rozpadu již vzniklých agregátů. Závislost velikosti agregátů na G popisuje rovnice (*Bache a kol., 1999*):

$$d_{av/\max} = C.G^{-2\gamma}, \tag{2}$$

kde $d_{av/max}$ značí průměrnou nebo maximální velikost agregátů, C je konstanta pevnosti agregátů a γ je koeficient míry rozbíjení agregátů. Ze vztahu je zřejmé, že s rostoucím G klesá velikost produkovaných agregátů.

Při vysokých gradientech rychlosti (G > 100, někdy uváděné G > 150) a za předpokladu, že rychlostní pole je distribuováno rovnoměrně, mají vzniklé agregáty pevnější, pravidelnější a homogennější strukturu, menší velikost, jsou méně náchylné k rozbíjení a jejich velikostní distribuce je ve výrazně užším rozmezí, než při použití nízkých gradientů rychlosti (*Mutl a kol., 2006; Bubáková a kol., 2011; Bubáková a kol., 2013*).

Tvorba agregátů má daný průběh (závislý na G a délce jeho aplikace), při kterém jsou pozorovatelné změny v počtu částic a jejich velikosti. V první fázi dochází k růstu agregátů a poklesu jejich počtu (stádium růstu). Ve druhé fázi nastává rozbíjení části vytvořených agregátů a tedy vzrůst počtu částic (stádium rozbíjení). Poté dojde k ustálení počtu i velikosti agregátů (stádium velikostní homogenizace) a s dalším mícháním se již agregáty nemění. V závislosti na použitém G nastává fáze velikostní homogenizace zhruba do 15 minut po začátku míchání (*Mutla kol., 2006; Bubáková a kol., 2013*).

Mechanistický model agregace

V praxi a v reálných zařízeních je často potřeba popsat vlastnosti tvořených agregátů a změnu jejich vlastností v průběhu agregace. Za tímto účelem je možno použít několik přístupů (více viz *Pivokonský a kol., 2011*). Zde zmíníme tzv. mechanistický model agregace (*Hereit a kol., 1980*), který popisuje průběh agregace jako vývoj 4 na sebe navazujících stádií částic:

Neagregované částice (NA) → Primární agregáty (PR) → Mikro-agregáty (MI) → Makro-agregáty (MA)

Výhodou tohoto konkrétního modelu, resp. z něj vycházejícího praktického postupu „testu agregace“ (podrobně vysvětlen v kapitole 5.3, včetně vlastností jednotlivých skupin agregátů), je jeho přínos a aplikovatelnost v praxi. Umožňuje rozdělení agregátů do 4 skupin na základě jejich sedimentačních rychlostí a především s ohledem na jejich separovatelnost různými metodami. Představuje levnou a nenáročnou metodu, která umožňuje přímo v provozu hodnotit vlastnosti vznikající suspenze.

Míchání

Při úpravě vody se rozlišují dva druhy míchání – homogenizační a agregační. Účelem homogenizačního míchání je pouhé rovnoměrné rozptýlení destabilizačního činidla v upravované vodě. Nemá tedy agregační funkci. Musí proběhnout bezprostředně po nadávkování činidla.

Agregační míchání umožňuje tvorbu separovatelné suspenze. Podle charakteru vznikajících agregátů je můžeme rozdělit na pomalé a rychlé. Při přípravě suspenze vhodné pro dvoustupňovou separaci (sedimentace + filtrace) je nutné, aby byla co největší část agregátů vhodná pro odstranění sedimentací (agregáty velké, rychle sedimentující). Zbytek suspenze pak mají tvořit malé, kompaktní agregáty, které budou dobře zatěžovat filtrační lože v celé jeho výšce. Toho je možno dosáhnout správnou kombinací parametrů míchání (*Polášek a Mutl, 1995; Polášek, 2007; Pivokonský a kol., 2011)*.

Rychlé míchání má za účel tvorbu primárních agregátů a mikro-agregátů. Vysoké tečné síly v míchané vodě mají zajistit, že ke spojení částic dojde pouze v případě, že vytvoří pevnou a kompaktní strukturu. Obecně lze říci, že gradient rychlosti by měl mít hodnoty $G > 100\ s^{-1}$ a dobu působení takovou, aby bylo dosaženo stadia velikostní homogenizace (*Mutl a kol., 2006; Polášek, 2007; Pivokonský a kol., 2008*).

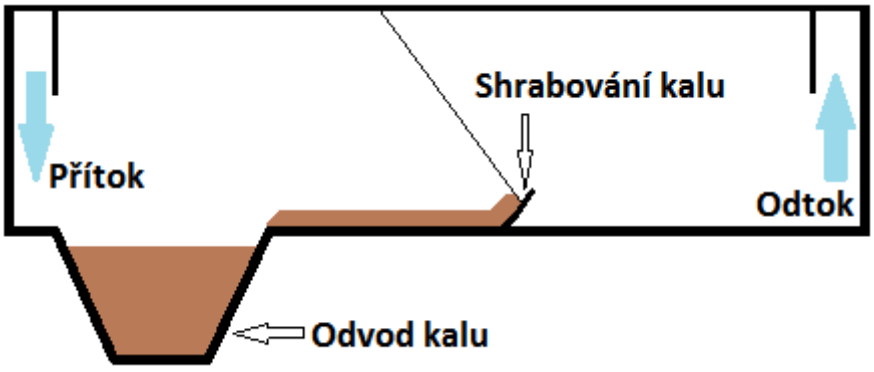
Pomalé míchání vede k produkci makro-agregátů z agregátů vzniklých během rychlého míchání. Hodnoty gradientu rychlosti by měli být v rozmezí 20 – 100 s^{-1}, doba zdržení mezi 5 a 30 min (*Polášek a Mutl, 1995; Polášek, 2007; Pivokonský a kol., 2011)*.

Správně navržená sekvence sestávající z homogenizačního, rychlého agregačního a pomalého agregačního míchání o vhodných parametrech vede k vytvoření velikostně homogenní suspenze, ve které má většina agregátů vysokou sedimentační rychlost a ve které jsou agregáty odolné vůči rozbíjení. Přesné parametry G i doby míchání je potřeba stanovit pro každý provoz zvlášť s ohledem na časovou proměnlivost kvality vody v průběhu roku (*Polášek, 2007; Pivokonský a kol., 2011*).

3.1.3. Separace suspenze

- ***Sedimentace***

Sedimentace je jednou z nejjednodušších a zároveň nejúčinnějších metod separace suspenze. Sedimentace v gravitačním poli je výsledkem působení 3 sil – gravitační, vztlakové a odporové síly. Konstrukčně rozlišujeme nádrže pravoúhlé a nádrže kruhové. Dále se dělí podle způsobu, jakým nádržemi protéká upravovaná voda. Kruhové nádrže mohou být protékány horizontálně i vertikálně, nádrže pravoúhlé jsou téměř výhradně protékány horizontálně (*Hlaváč a kol., 2005*). Při správně navrženém míchání suspenze je možné konstruovat prostorově nenáročné sedimentační nádrže, kdy většina suspenze sedimentuje v krátkém čase po vstupu do nádrže. Mají-li agregáty vytvořené ve fázi míchání nevhodné vlastnosti a dlouhou dobu sedimentace, je nutné provozovat sedimentační nádrže větší s dlouhou dobou zdržení. Úpravna U Svaté Trojice je vybavena horizontálně protékanými pravoúhlými nádržemi, podobnými té na obrázku 1. Tento typ zařízení pracuje kontinuálně.



Obrázek 1: Pravoúhlá sedimentační nádrž s horizontálním průtokem.

- ***Filtrace***

Při úpravě vody se nejčastěji využívá objemové filtrace, během které jsou agregáty odstraňovány v celém objemu filtrační náplně. K tomu, aby se částice nečistot zachytily na filtračních zrnech, je

potřeba, aby tečné síly transportující agregáty skrz filtrační lože nebyly větší než síly adhezní. Adhezi částic na filtrační zrna umožňují van der Waalsovy síly (*Hereit, 1973*). Existuje několik transportních mechanismů, pomocí kterých se agregáty dostávají do kontaktu s povrchem zrn (*Hereit, 1973*):

- Dotyk proudnice – Je-li částice unášena proudnicí, která vede v těsné blízkosti zrna, mohou se oba objekty dostat dostatečně blízko na to, aby se projevily adhezní síly krátkého dosahu.
- Difúze – Částice podléhající Brownovu pohybu se mohou náhodným pohybem dostat do kontaktu se zrnem.
- Setrvačnost sedimentace – Částice s dostatečnou hustotou mohou při změně směru proudnice opustit proudnici po tečné dráze.
- Hydrodynamické síly – V prostorech mezi filtračními zrny můžeme pozorovat podobný rychlostní profil, jaký najdeme v potrubí kruhového průřezu. Dostane-li se do takového prostředí částice nepravidelné tvaru, roztočí se a pohybem napříč proudnicemi se dostane do kontaktu s filtračními zrny.

V našich podmínkách jsou nejčastějším typem filtrů tzv. otevřené atmosférické (evropské) rychlofiltry. Vyznačují se hrubostí zrn v rozmezí 0,7 – 1,1 mm a jsou vybaveny mezidnem k odvádění upravené vody. Při proudění vody v prostorech mezi zrny vzniká tlaková ztráta. Aby voda filtrem proudila, je zapotřebí zajistit nad filtrem tlak vyšší, než jsou tlakové ztráty. U otevřených filtrů je tohoto tlaku dosaženo výškou sloupce vody nad filtrační náplní. V průběhu filtrace se na zrna adsorbují přiváděné agregáty, zmenšuje se tak prostor mezi zrny a roste tlaková ztráta. Filtry fungují cyklicky, protože po určitém čase dosáhne tlaková ztráta maxima (v nežádoucích případech může ve filtru vzniknout i podtlak) a končí první fáze filtračního cyklu. Konec této fáze může být způsoben i zvýšením koncentrace sledovaného parametru (zpravidla Al/Fe – podle použitého destabilizačního činidla) ve filtrátu (*Hereit, 1973*).

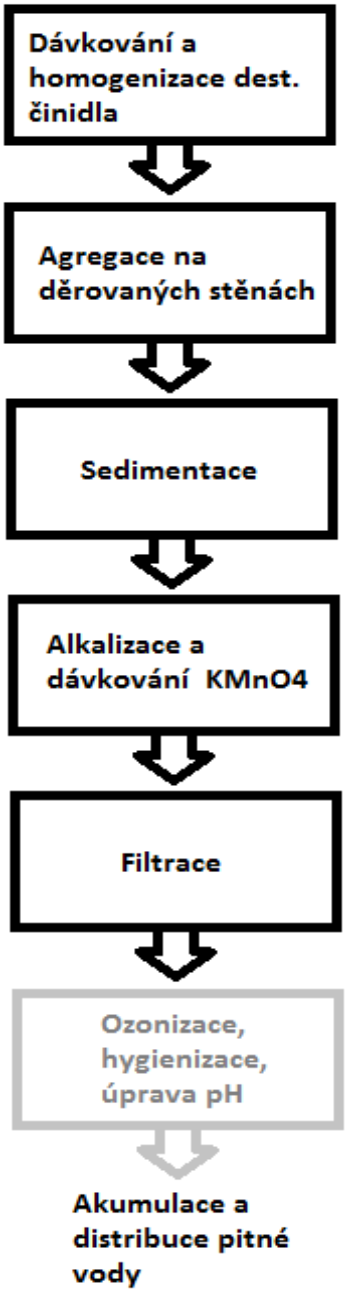
Po samotné filtraci nastává fáze praní, během které dojde k odstranění naadsorbované suspenze. K odstranění suspenze je třeba, aby dočasně tečné síly převážily nad silami adhezními. Toho je dosaženo zvýšením hydrodynamických sil – do filtru se zespodu přivádí prací voda, která uvede filtrační náplň do vznosu/expanze. Kromě účinku hydrodynamických sil je odstraňování suspenze z povrchu zrn způsobeno i jejich vzájemným odíráním. Protože v evropských rychlofiltrech se používá relativně hrubá náplň, pro jejíž expanzi by byla spotřeba vody příliš vysoká, používá se k praní navíc vzduch. Prací fáze je tak rozdělena do 3 částí – praní vzduchem, praní vodou a vzduchem (obě fáze slouží hlavně k uvolnění suspenze) a praní vodou (vyplavení uvolněné suspenze).

3.1.4. Odstraňování manganu

Nejběžnějším způsobem odstraňování manganu je jeho oxidace na nerozpustné formy a následná separace sraženiny, zpravidla na filtrech. Oxidace manganu je autokatalytická reakce, jejíž rychlost roste se zvyšující se koncentrací produktů oxidace. Oxidační rychlost je také významně ovlivněna hodnotou pH, viz kapitola 2.1.3. Vliv na průběh oxidace mají i organické látky, které mohou komplexovat mangan *(Pitter, 1990*).

Na ÚV U Svaté Trojice je používáno oxidační činidlo manganistan draselný $KMnO_4$ společně s alkalizací vápennou vodou. Dávkování $KMnO_4$ je realizováno před filtry. Voda s činidlem natéká na filtry, kde se na zrnech písku utváří vrstva MnO_2.Na tuto vrstvu se adsorbují ionty Mn^{2+}a adsorbovaný mangan oxiduje na málo rozpustnou směs oxidů a hydroxidů označovanou jako MnO_x (kap. 2.1.3). Zachycování Mn^{2+}je rychlé, probíhá hlavně ve svrchních vrstvách filtru a vede k rychlé produkci tlakové ztráty (*Stumm a Morgan, 1996; Šafaříková, 2010*).

4. Úpravna U svaté Trojice



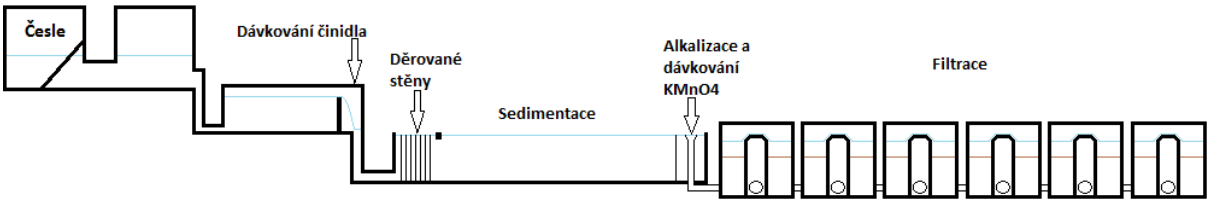
Obrázek 2: Zjednodušené schéma úpravny v Kutné Hoře

Úpravna se nachází na jihozápadním okraji Kutné Hory. Surovou vodu odebírá z VD Vrchlice ležící na stejnojmenném vodním toku. K úpravě vody se používá metoda destabilizace nečistot síranem hlinitým a následná tvorba agregátů na děrovaných stěnách, vzniklá suspenze se pak odstraňuje sedimentací a filtrací. V období, kdy se v surové vodě vyskytují zvýšené koncentrace manganu, se za sedimentací zvyšuje pH a dávkuje manganistan draselný. Takto upravená voda je poté hygienicky zabezpečena a je upraveno její pH do vápenato-uhličitanové rovnováhy.

Surová voda z akumulace nejprve protéká přes česle. Poté se voda hromadí v nádrži, odkud přepadá z výšky zhruba 1 metru do kanálu (tzv. vodní skok), kam zároveň bodově (do jednoho místa) přitéká destabilizační činidlo, kterým je $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$. Takto je zajištěno homogenizační míchání (HM). Díky pádu vody a intenzivnímu promíchávání dochází k silnému prokysličení, které má vliv na charakter vznikajících agregátů.

Voda pak pokračuje do 2 paralelních nádrží, které začínají děrovanými stěnami, na něž navazuje sedimentační prostor. Na hladině mezi děrovanými stěnami se utváří silná vrstva suspenze, neboť utvářené agregáty mají (díky způsobu homogenizace) silně porézní strukturu a obsahují viditelné bublinky vzduchu, díky čemuž je jejich hustota nižší než hustota vody. Jednou za 2 dny je vrstva agregátů z hladiny odstraňována, k první separaci suspenze tedy dochází ještě před sedimentací. Děrované stěny jsou na hladině od prostoru sedimentace odděleny přepadem, který brání šíření suspenze plující na hladině. Přepad slouží k odvádění suspenze z hladiny. Doba zdržení v sedimentační nádrži je 2 hodiny. Na konci sedimentačního prostoru je děrovaná stěna, za ní je voda sbírána do přepadu a odváděna na filtry. Do přepadu na konci sedimentační nádrže číslo 2 je rovněž zaveden přívod alkalizačního činidla (vápenná voda) a manganistanu draselného.

Úpravna provozuje 6 otevřených pískových filtrů a pere je zhruba po 24 hodinách. Výška filtrační náplně je 110 cm, zrnitost náplně je 1,8 – 2,3 mm. Plocha jednoho filtru činí 20 m^2. Od uvedení do provozu nebyla filtrační náplň měněna.



Obrázek 3: Schéma procesu úpravy vody na úpravně v Kutné Hoře (bez odpovídajících proporcí)

5. Metodika

5.1. Sklenicová optimalizační zkouška

Pro optimalizaci podmínek destabilizace (reakční pH, dávka destabilizačního činidla) byly provedeny sklenicové optimalizační zkoušky (SOZ) (*Bratby, 2006*). Ty umožňují jednoduchým způsobem modelovat úpravu vody v laboratorních podmínkách za použití odstupňovaných dávek destabilizačního činidla (DČ). Sklenicové optimalizační zkoušky byly prováděny ve dvoulitrových nádobách na osmimístné pádlové míchací koloně (LMK 8-03, Ústav pro hydrodynamiku AV ČR, v. v. i.). K surové vodě z úpravny byly dávkovány destabilizační činidlo ($Al_2(SO_4)_3 . 18 H_20$) a vápenná voda ($Ca(OH)_2$), popř. H_2SO_4 za účelem úpravy pH. Při každém jar testu obsahovaly sklenice destabilizační činidlo v odstupňovaných dávkách po 10 mg/l v rozmezí 10 – 80 mg/l. Jednotlivé jar testy se lišily reakčním pH v rozmezí 5,2 – 6,8.

Sklenicová optimalizační zkouška byla prováděna v pořadí: dávkování činidel pro úpravu pH, dávkování DČ, homogenizace, rychlé agregační míchání (G = 300 s^{-1}, t = 1 min), pomalé agregační míchání (G = 100 s^{-1}, t = 15 min), test agregace a odběry vzorků. Výsledky jar testů jsou uvedeny v příslušných kapitolách.

Více o provádění sklenicových optimalizačních zkoušek nabízí např. *Pivokonský a kol. (2011).*

5.2. Předúprava pH při sklenicové optimalizační zkoušce

Za účelem stanovení dávky alkalizačního nebo okyselujícího činidla pro sklenicové optimalizační zkoušky byly provedeny potenciometrické titrace surové vody s nadávkovaným destabilizačním činidlem vápennou vodou a kyselinou sírovou. Do 200 ml surové vody bylo nadávkováno DČ v množství odpovídající koncentracím 10 – 80 mg/l. Následně byla surová voda s DČ titrována vápennou vodou ($Ca(OH)_2$, c = 1,2 g/l), změny pH byly zaznamenávány. Stejný postup byl opakován při titraci kyselinou sírovou (0,1 M H_2SO_4). Mezi přidáním alkalizačního/okyselujícího činidla a odečtením hodnoty pH byla voda promíchána magnetickým míchadélkem.

5.3. Test agregace

K posouzení vhodnosti suspenze s ohledem na její separovatelnost se používá test agregace (TA), který umožňuje rozdělení analyzovaných agregátů do 4 skupin v závislosti na jejich sedimentační rychlosti. Jedná se o makro-agregáty (MA), mikro-agregáty (MI), primární agregáty (PR) a neagregovaný podíl (NA). Jednotlivé kategorie agregátů jsou definovány následovně (*Hereit a kol., 1980; Pivokonský a kol., 2011*):

Makro-agregáty – v_s = 1,54 * 10^{-2}cm/s; *t* = 5 min; *d*>1 mm; odstranění sedimentací,

Mikro-agregáty - v_s = 1,54 * 10^{-3} cm/s; *t* = 60 min; *d* = 0,05 - 1 mm; odstranění sedimentací,

Primární agregáty - v_s = 1,54 * 10^{-4} cm/s; *t* = 440 min; *d* = 0,005 – 0,05 mm; odstranění filtrací,

Neagregovaný podíl – částice neovlivněné tíhovým ani odstředivým polem; *d*<0,005 mm; neodstranitelný podíl,

v_s je sedimentační rychlost, *t* je doba sedimentace, *d* je velikost částic.

Jednotlivé podíly se stanovují následovně (*Pivokonský a kol., 2011*):

$$P_{MA}=\frac{C_0-C_5}{C_0}, \qquad P_{MI}=\frac{C_5-C_{60}}{C_0}, \qquad P_{PR}=\frac{C_{60}-C_{F(60)}}{C_0}, \qquad P_{NA}=\frac{C_{F(60)}}{C_0}, \qquad (3-6)$$

kde C_0 je hodnota sledovaného parametru v čase 0, C_5 hodnota sledovaného parametru po 5 minutách sedimentace, C_{60} hodnota sledovaného parametru po 60 minutách sedimentace, $C_{F(60)}$ hodnota sledovaného parametru v odstředěném vzorku po 60 minutách sedimentace a P_{MA}, P_{MI}, P_{PR} a P_{NA} jsou podíly jednotlivých skupin agregátů. Součet P_{MA}, P_{MI}, P_{PR} a P_{NA} je roven 1.

Tam, kde probíhá usazování v tíhovém poli relativně krátkou dobu, jsou vzorky pro analytické zpracování odebírány z hloubky 40 mm pod hladinou (vyloučení vlivu vertikální agregace) automatickou pipetou. Tam, kde by doba sedimentace v tíhovém poli trvala neúměrně dlouho, je nahrazena sedimentací v poli odstředivém (3500 rpm, 20 min) a pro analytické stanovení je odebírán vzorek po odstředění (*Pivokonský a kol., 2011*).

K zachycení změn v charakteru agregátů byly TA provedeny v klíčových fázích úpravy: po homogenizačním míchání (HM), agregačním míchání na děrovaných stěnách (AM) a po sedimentaci (S). Testy agregace byly provedeny i v nátoku na analyzované filtry za účelem zjištění rozdílů v charakteru přiváděné suspenze. Dále byly TA použity k hodnocení vzniklé suspenze při každé sklenicové optimalizační zkoušce. TA byly prováděny v dvoulitrových nádobách používaných na míchací koloně při sklenicové zkoušce. Měřeným parametrem byl hliník.

TA byly prováděny ve 3 opakováních. Všechna stanovení byla provedena třikrát s chybou stanovení jednotlivých podílů agregátů do 5%.

5.4.Odběry na ÚV a jejich označení

Odběry pro TA byly provedeny na 3 místech úpravny:

- za homogenizačním mícháním (TA HM) – z přívodního potrubí do nádrže s děrovanými stěnami
- za agregačním mícháním na děrovaných stěnách (TA AM) – odběr přímo do nádoby z prostoru za poslední děrovanou stěnou
- za sedimentační nádrží (TA S) – odběr přímo do nádoby ve sběrném kanálu

Testy agregace byly za účelem zjištění rozdílů v charakteru přiváděné suspenze provedeny i v nátoku na analyzované filtry.

Odběry pro analýzu TOC/DOC a Al byly prováděny na více místech:

- na přívodu surové vody (Sur.1.)
- před homogenizačním mícháním (Sur.2.)
- za homogenizačním mícháním (HM) – z přívodního potrubí do nádrže s děrovanými stěnami
- za agregačním mícháním na děrovaných stěnách (AM1, AM2) – odběr přímo z prostoru za poslední děrovanou stěnou, prováděno u obou paralelních nádrží
- na začátku sedimentační nádrže (ZS1, ZS2) – odběr za přepadem na konci děrovaných stěn, prováděno u obou paralelních nádrží
- na konci sedimentační nádrže (KS1, KS2) – odběr v přepadu, provedeno u obou paralelních nádrží
- po sedimentaci a dávkování $KmnO_4$ (S)
- po filtraci (F)

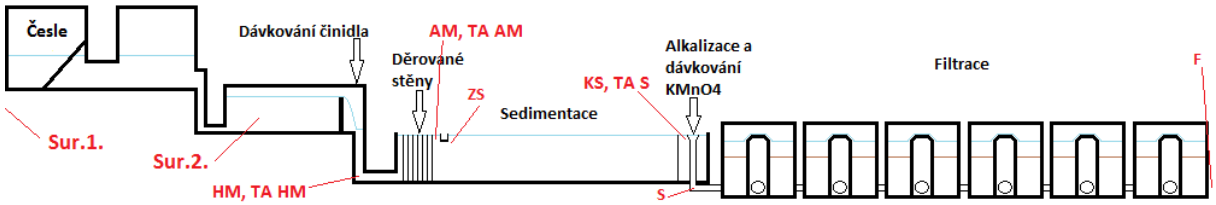
Analýza filtračních cyklů byla realizována u filtrů č. 1 (F1) a 6 (F6). Odebíralo se na odtoku z filtru. Hodnoceným parametrem byl hliník.

Vzorky pro měření pH byly odebírány ve 4 fázích provozu:

- z nádrže před homogenizačním mícháním (Sur.2.)
- za homogenizačním mícháním (HM) – z přívodního potrubí do nádrže s děrovanými stěnami
- za agregačním mícháním na děrovaných stěnách (AM) – odběr z prostoru za poslední děrovanou stěnou

- za sedimentační nádrží a dávkováním $KmnO_4$ (S)

Všechna odběrná místa jsou schematicky znázorněna na obr. 4.



Obrázek 4: Schematický nákres úpravny a odběrová místa.

Výše uvedené zkratky jsou používány dále v textu k identifikaci konkrétního odběru. Je-li např. uvedeno, že pro výpočet hodnoty byly použity hodnoty hliníku TA AM C_5, jedná se o koncentraci Al v čase t= 5 minut během testu agregace provedeného po agregačním míchání.

5.5.Hodnocení účinnosti úpravy

Účinnost destabilizace byla vyhodnocena pomocí tzv. stupně destabilizace α_D, který vyjadřuje poměr nedestabilizovaných částic k celkovému počtu částic dle vzorce (*Pivokonský a kol., 2011*)

$$\alpha_D = \frac{C_0 - C_{F(HM)}}{C_0}, \tag{7}$$

kde C_0 je počáteční koncentrace sledovaného parametru (u DOC jde o koncentraci v surové vodě, u Al o hodnotu po nadávkování destabilizačního činidla – hodnotu TA HM C_0) a $C_{F(HM)}$ koncentrace sledovaného parametru v odstředěném vzorku po homogenizačním míchání (v případě Al jde o TA HM $C_{0\,odst.}$).

Podobně lze určit i stupeň agregace α_A (*Pivokonský a kol., 2011*),

$$\alpha_A = \frac{C_0 - C_{F(A)}}{C_0}, \tag{8}$$

kde C_0 je opět počáteční koncentrace sledovaného parametru (u DOC jde o koncentraci v surové vodě, u Al o hodnotu po nadávkování destabilizačního činidla – hodnotu TA HM C_0) a $C_{F(A)}$

koncentrace sledovaného parametru v odstředěném vzorku po agregačním míchání (v případě Al jde o TA AM $C_{0\ odst.}$).

Posouzení účinnosti obou separačních stupňů (sedimentace i filtrace) bylo vyhodnoceno následovně (*Polášek a Mutl, 1995*):

$$\varphi_S = 1 - \left(\frac{C_s}{C_0}\right) \quad \text{resp.} \quad \varphi_f = 1 - \left(\frac{C_f}{C_0}\right), \tag{9, 10}$$

kde φ_S je účinnost sedimentace, φ_f účinnost filtrace, C_S a C_f jsou hodnoty měřeného parametru na konci sedimentační nádrže, resp. za filtrací, a C_0 je počáteční hodnota sledovaného parametru (u DOC jde o koncentraci v surové vodě, u Al o hodnotu po nadávkování destabilizačního činidla – hodnotu TA HM C_0).

Celková účinnost odstranění α_{Al} nebo α_{DOC} byla vypočtena podle (*Pivokonský a kol., 2011*):

$$\alpha = 1 - \left(\frac{C_{\text{odst.}}}{C_0}\right), \tag{11}$$

kde α je účinnost odstranění, $C_{odst.}$ je koncentrace sledovaného parametru v upravené vodě po odstředění a C_0 je počáteční hodnota sledovaného parametru (u DOC jde o koncentraci v surové vodě, u Al o hodnotu po nadávkování destabilizačního činidla – hodnotu TA HM C_0).

Všechny sledované ukazatele účinnosti úpravy byly stanoveny ve 3 opakováních s chybou stanovení do 3%.

5.6.Metody stanovení sledovaných parametrů

K určení koncentrace Al byla použita metoda spektrofotometrického stanovení komplexů hliníku po reakci s pyrokatecholovou violetí. Při stanovení bylo používáno plastové laboratorní nádobí. Všechna stanovení byla provedena ve 3 opakováních s chybou stanovení do 3% *(Horáková a kol., 2003*).

Chemická spotřeba kyslíku manganistanem draselným ($CHSK_{Mn}$) byla stanovena Kubelovou metodou popsanou v literatuře *(Horáková a kol., 2003*). Všechna stanovení byla provedena ve 3 opakováních s chybou stanovení do 5%.

Stanovení rozpuštěného organického uhlíku (DOC – dissolved organic carbon) a celkového organického uhlíku (TOC – total organic carbon) bylo provedeno pomocí analyzátoru Shimadzu TOC-V_{CPH} (Shimadzu Corporation, Japonsko). Hodnota DOC, resp. TOC byla spočítána jako rozdíl celkového

uhlíku (TC – total carbon) a anorganického uhlíku (IC – inorganic carbon). Vzorky na stanovení DOC byly filtrovány přes 0,45 μm membránový filtr (Millipore, USA). Ke kalibraci byl použit hydrogenftalan draselný jako TC standard a uhličitan sodný jako IC standard v koncentracích od 0 do 100 mg/l. Stejné standardy byly v koncentracích 10 mg/l a 50 mg/l použity jako kontrolní vzorky. Všechny vzorky byly měřeny třikrát s chybou stanovení do 2%.

Hodnota pH byla stanovena potenciometricky na pH metru. Měření pH při sklenicových optimalizačních zkouškách a předúpravě probíhalo (stejně jako všechna ostatní stanovení) v laboratoři Ústavu pro hydrodynamiku AV ČR, v.v.i.. Měření pH v provozu úpravny bylo realizováno akreditovanou laboratoří v areálu U Svaté Trojice.

6. Výsledky a diskuze

6.1.Vlastnosti surové vody

Průměrná hodnota pH surové vody ve sledovaném období (září 2012 - únor 2013) byla 7,3 ± 0,2. Průměrná hodnota $KNK_{4,5}$ v surové vodě použité na SOZ (září – říjen) činila 1,64 ± 0,10mmol/l.Během období jarního a podzimního míchání obsahuje zdroj vysoké hodnoty manganu (až 1 mg/l). Koncentrace hliníku se pohybovaly na hraně meze stanovitelnosti (0,02 mg/l). Průměrná hodnota DOC v surové vodě použité pro SOZ (září – říjen) byla 6,7 ± 0,4 mg/l, při měření v provozu (listopad – únor) byla 7,6 ± 0,6 mg/l. *Pivokonská a Pivokonský* (*2008*) popsali organické látky vyskytující se ve VN Vrchlice jako směs huminových i nehuminových látek obsahující 37% hydrofilní neutrální frakce – NEU (zejména polysacharidy), 34% silně hydrofobní kyselé frakce - VHA (huminové látky, zejména huminové kyseliny), 15% slabě hydrofobní frakce – SHA (huminové látky s převahou fulvokyselin) a 14% hydrofilní nabité frakce – CHA (nehuminové látky, peptidy, proteiny, hydroxykyseliny). Odstraňování hydrofilní neutrální frakce je problematické a probíhá s nízkou účinností, naopak odstraňování huminových kyselin nečiní, za předpokladu správné volby provozních parametrů (reakční pH, dávka destabilizačního činidla, doba a intenzita míchání atd.), obtíže (*Tomášková a kol., 2008*).

6.2.Sklenicové optimalizační zkoušky

6.2.1. Předúprava

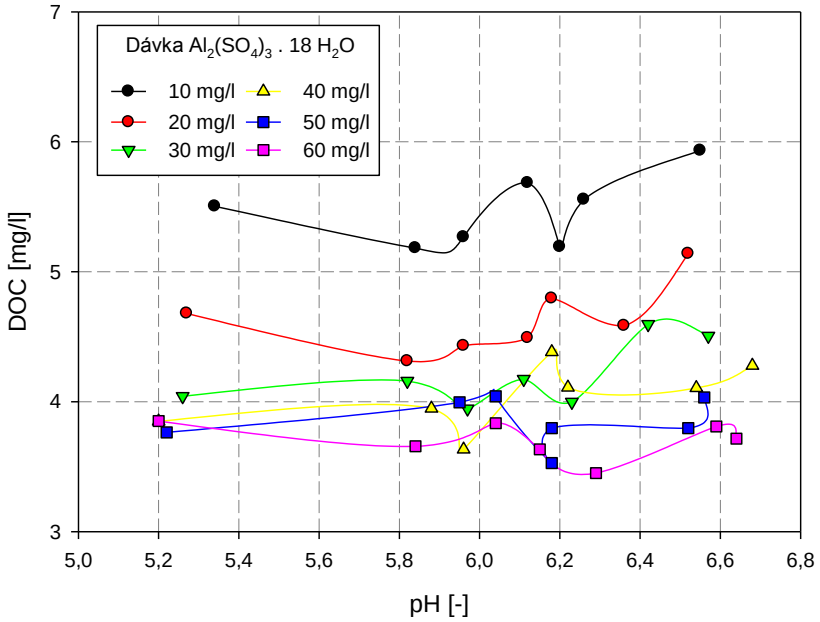
Grafy s naměřenými hodnotami pH v závislosti na dávce alkalizačního/okyselujícího činidla jsou uvedeny v příloze (kap. 9.1). Pomocí zjištěných hodnot byly určovány dávky alkalizačního/okyselujícího činidla při SOZ k zajištění požadovaných hodnot reakčního pH.

6.2.2. Výsledky sklenicových optimalizačních zkoušek

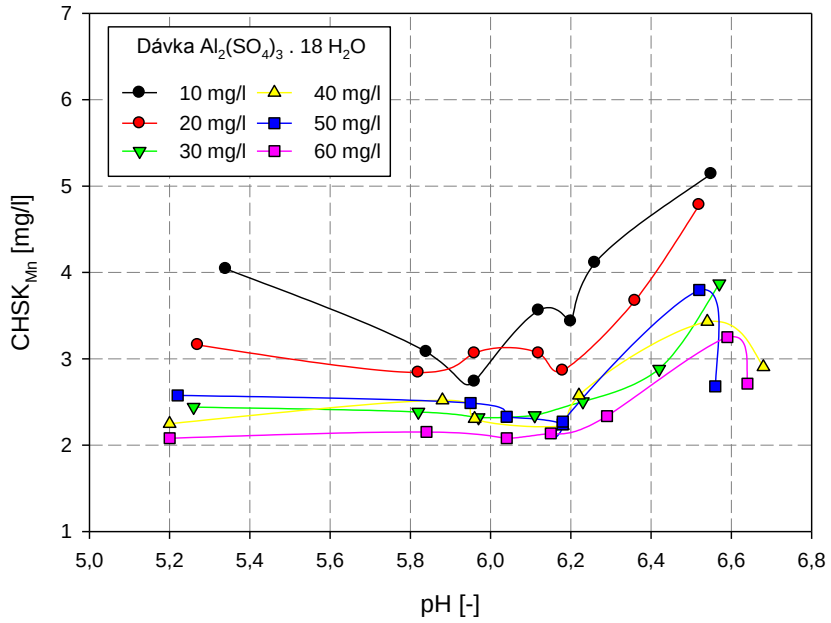
Pomocí SOZ bylo stanoveno optimální reakční pH a optimální dávka síranu hlinitého k zajištění minimálních koncentrací DOC a Al v upravené vodě. Na obr. 5 jsou zobrazeny hodnoty DOC v upravené vodě po SOZ v testovaném rozmezí hodnot pH, obdobně jsou na obr. 6 zobrazeny hodnoty $CHSK_{Mn}$. Do grafů nejsou pro přehlednost zahrnuty dávky DČ 70 a 80 mg/l, při nichž byly výsledné hodnoty DOC a $CHSK_{Mn}$ prakticky shodné s hodnotami dosaženými při dávkách DČ 50 a 60 mg/l. Na základě těchto grafů bylo pro odstranění organických látek určeno ideální reakční pH = 6,3 a nižší. V této oblasti pH se začínají disociovat karboxylové skupiny na povrchu organických látek (*Stumm a Morgan, 1996; Piccolo, 2001; Leenheer a kol., 2003*). Je tak pravděpodobně umožněna

elektrostatická adsorpce produktů hydrolýzy hliníku a nábojová neutralizace organických látek (*Gregory, 2006; Pivokonský a kol., 2011*).

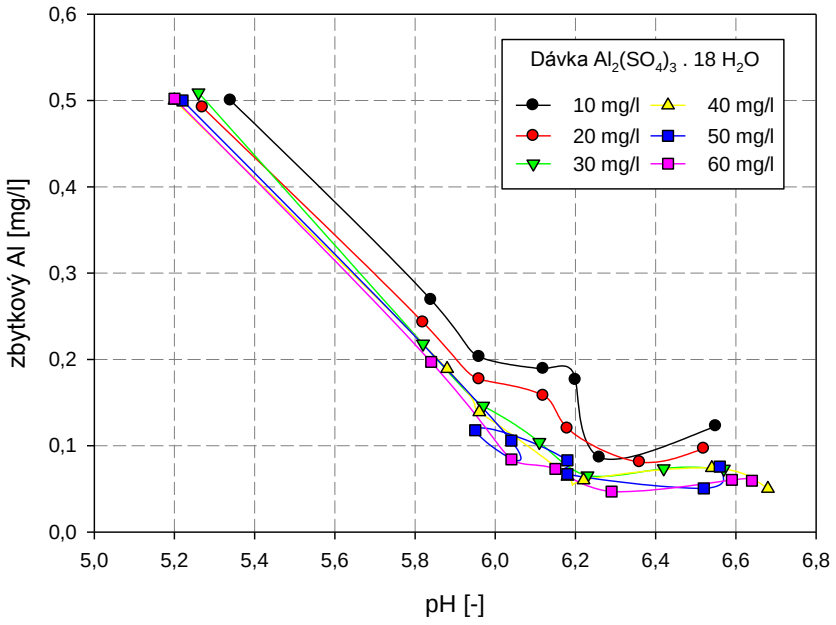
Na obr. 7 jsou obdobným způsobem zobrazeny hodnoty zbytkového hliníku, pro tento ukazatel se pohybuje optimální reakční pH mezi hodnotami 6,3 a 6,7. Při hodnotách pH zhruba 6,2 a nižší množství zbytkového Al v upravené vodě prudce stoupá v důsledku přítomnosti rozpuštěných forem hliníku, konkrétně kationtu $[Al(H_2O)_6]^{3+}$a monohydroxokomplexů (*Pitter, 1990*).



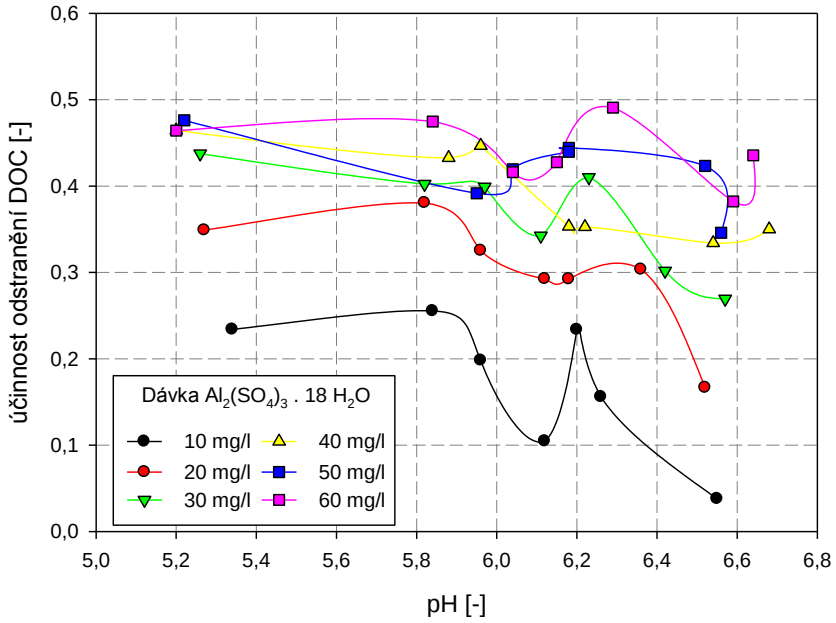
Obrázek 5: Závislost koncentrace DOC na dávce DČ a reakčním pH.



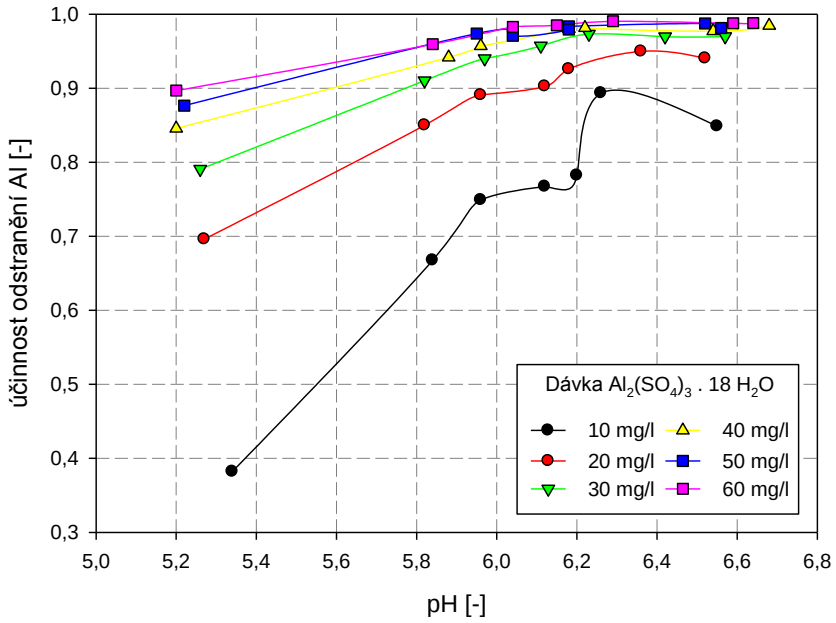
Obrázek 6: Závislost $CHSK_{Mn}$ na dávce DČ a reakčním pH.



Obrázek 7: Závislost zbytkového Al na dávce DČ a reakčním pH.



Obrázek 8: Závislost účinnosti odstranění DOC na dávce DČ a reakčním pH.



Obrázek 9: Závislost účinnosti odstranění Al na dávce DČ a reakčním pH.

K zajištění minimálních koncentrací obou sledovaných ukazatelů (DOC a Al) v upravené vodě bylo stanoveno optimální reakční pH na hodnotu 6,3. Hodnota byla získána jako průnik hodnot optimálního reakčního pH pro DOC (< 6,3) a Al (6,3 – 6,7). Z obr. 5 – 7 byla odečtena také provozní dávka DČ, ta byla stanovena na 50 mg/l hydratovaného síranu hlinitého. *Pivokonská a Pivokonský (2008)* stanovili optimální reakční pH na hodnotu 5,9 – 6,0 a optimální dávku síranu hlinitého na hodnotu 23 mg/l. V případě této diplomové práce bylo během SOZ při dávce DČ = 20 mg/l také dosaženo snížení hodnot DOC a Al pod hygienické limity (hodnoty $CHSK_{Mn}$ se pohybovaly na hraně hyg. limitu), ale vyšší dávky DČ zajišťovaly nižší koncentrace DOC a Al a bezpečnější dodržování hyg. limitů.

Průměrná účinnost odstranění DOC (α_{DOC}) při optimální dávce DČ = 50 mg/l byla 42%, nejvyšší účinnosti odstranění DOC (48%) bylo při této dávce dosaženo při pH = 5,2. Při kombinaci optimální dávky DČ = 50 mg/l a pH = 6,3 bylo dosaženo hodnoty α_{DOC} = 44%. Nejvyšší hodnoty α_{DOC} = 50% bylo dosaženo při dávce DČ = 80 mg/l a pH = 5,3, viz obr. 8. *Pivokonská a Pivokonský (2008)* dosáhli podobné nejvyšší hodnoty α_{DOC} = 49% při pH = 6,0 a dávce DČ = 23 mg/l.

Účinnost odstranění Al (α_{Al}) se při SOZ v optimálním pH pohybovala vysoko nad 90%, maximální hodnota 99,5% byla dosažena při dávce DČ = 80 mg/l a pH = 6,5. Při optimální dávce 50 mg/l činila průměrná hodnota α_{Al}= 97%, přičemž nejvyšší hodnota α_{Al}= 99% byla při stejné dávce DČ dosažena při pH = 6,5, viz obr. 9. *Pivokonská a Pivokonský (2008)* dosáhli nejvyšší hodnoty α_{Al} = 94%.

6.3.Hodnocení úpravy vody v provozu úpravny

6.3.1. Reakční pH

V období hodnocení úpravy vody v provozu úpravny (prosinec 2012 - únor 2013) byly naměřeny hodnoty pH uvedené v tab. 1. Měřeno bylo ve 4 fázích úpravy: u surové vody, po homogenizačním míchání (HM), po agregačním míchání (AM) a za sedimentací (S). Pro výpočet průměrného pH po sedimentaci (S) nebyly použity 2 údaje z prosince, kdy ještě probíhalo dávkování $KMnO_4$ a vápenné vody a hodnoty pH byly výrazně vyšší, než ve zbytku období.

Tabulka 1: Naměřené hodnoty pH v jednotlivých fázích úpravy.

Datum	Surová	HM	AM	S
12.12.2012	7,7	6,9	6,8	7,7[1]
19.12.2012	7,5	6,7	6,7	7,4[1]
24.1.2013	7,2	6,6	6,6	6,5
25.1.2013	7,0	6,6	6,6	6,7
26.1.2013	7,1	6,6	6,7	6,6
31.1.2013	7,4	6,8	6,8	6,7
1.2.2013	7,3	6,7	6,7	6,8
2.2.2013	7,5	6,9	6,9	6,8
21.2.2013	7,4	6,7	6,6	6,6
22.2.2013	7,0	6,5	6,5	6,4
Průměr	7,3	6,7	6,7	6,6[2]

[1]Období alkalizace a odstraňování Mn.

[2]Do průměru nezahrnuty hodnoty označené [1], z důvodu odlišných podmínek úpravy.

Z uvedených dat je zřejmé, že reakční pH při destabilizaci (HM) o hodnotě 6,7 je vyšší, než experimentálně zjištěné optimální reakční pH, které bylo stanoveno na 6,3. Je tak sice omezeno riziko vysokých zbytkových koncentrací hliníku v upravené vodě, ale reakční pH se ani neblíží hornímu okraji optima pro odstranění organických látek, které bylo stanoveno v kap. 6.2.2 (srov. obr. 5, 6 a 8).

V období dávkování $KMnO_4$ a vápenné vody (listopad – prosinec 2012) se průměrné reakční pH pro autokatalytickou oxidaci manganu pohybovalo okolo hodnoty 7,2 (max. 7,7; min. 6,9). V literatuře se uvádí, že minimální pH nutné pro dostatečně rychlý průběh oxidace je 8 – 8,5 (*Pitter, 1990; Stumm a Morgan, 1996*). Při nízkém pH lze prakticky provést oxidaci Mn na nerozpustné formy zvýšením dávky $KMnO_4$ nad stechiometrickou úroveň. Při vyšším pH by bylo možné dosáhnout stejné koncentrace Mn v upravené vodě při nižší spotřebě $KMnO_4$ (*Šafaříková, 2010*). K odstranění Mn tedy dochází, ale pravděpodobně za cenu vyšší spotřeby oxidačního činidla ($KMnO_4$), vyšší produkce kalu,

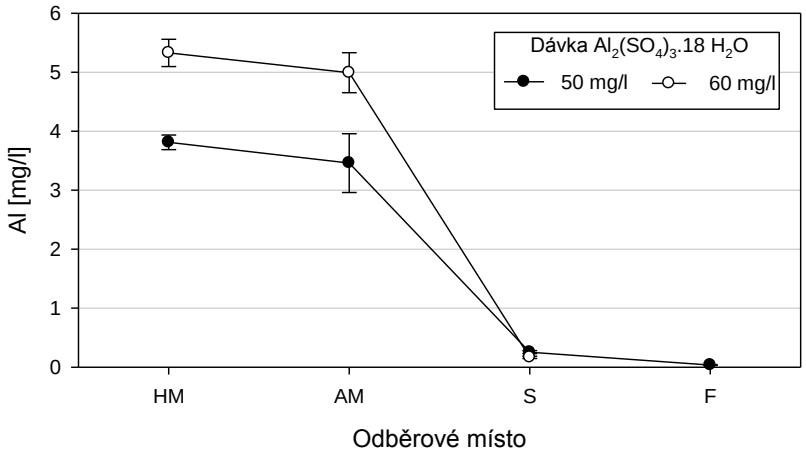
zkrácení filtračních cyklů a vyšší spotřeby prací vody a energie. Podobné závěry učinila *Šafaříková (2010*).

6.3.2. Odstraňování Al

V tab. 2 jsou uvedeny koncentrace hliníku naměřené za jednotlivými kroky úpravy. Z průměrných koncentrací Al po homogenizačním míchání (HM) byly ověřeny dávky destabilizačního činidla ve 2 různých obdobích. Dle údajů vedení úpravny bylo v listopadu 2012 dávkováno 60 mg/l hydratovaného síranu hlinitého, naměřená průměrná koncentrace 5,3 mg/l Al odpovídá cca 66,8 mg/l hydratovaného síranu hlinitého. V lednu 2012 – únoru 2013, kdy mělo být dávkováno 50 mg/l, byla průměrná koncentrace Al = 3,8 mg/l, což odpovídá zhruba 47,1 mg/l hydratovaného síranu hlinitého. Rozdíly v plánované a reálné dávce DČ jsou způsobeny nepřesným nastavením průtoku síranu hlinitého na čerpadle. Z tab. 2 a obr. 10 (konkrétně pokles koncentrací mezi HM a AM) je možno dále vypozorovat, že k odstranění části suspenze dochází už na děrovaných stěnách (v listopadu 6,3%, v lednu – únoru 9,2%). Tento jev je způsoben (1) sedimentací některých makro-agregátů v prostoru děrovaných stěn, (2) charakterem vznikající suspenze, kdy mnohé agregáty mají nižší hustotu než voda, stoupají k hladině a zůstávají na ní v prostoru mezi stěnami (více viz kap. 6.3.4.).

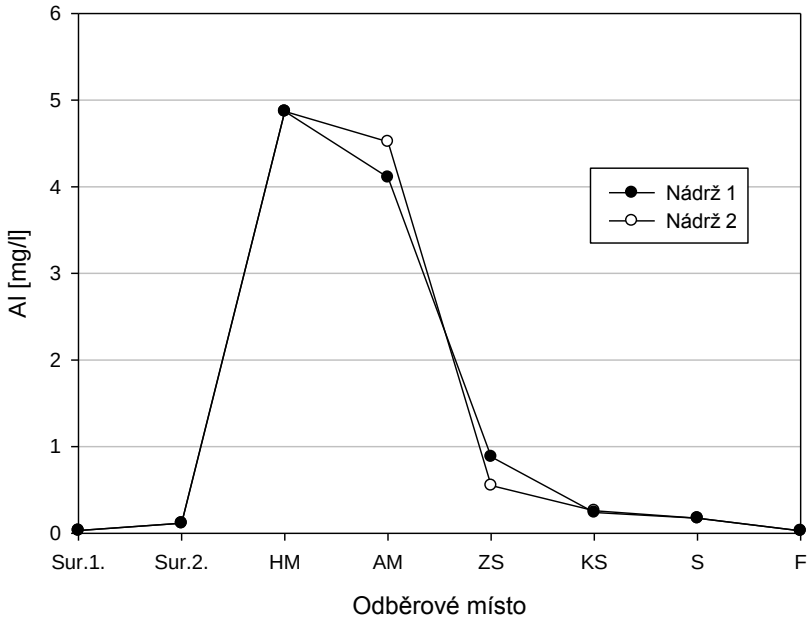
Tabulka 2: Koncentrace hliníku [mg/l] za jednotlivými technologickými stupni při dávkách DČ 50 a 60 mg/l.

	Odběrové místo	**24.1.**	**25.1.**	**26.1.**	**31.1.**	**1.2.**	**2.2.**	**Průměr**	**SD**
DČ = 50 mg/l	HM	3,8	3,8	4,0	3,8	3,7	3,9	3,8	0,1
	AM	2,8	3,2	3,0	3,8	4,00	3,9	3,5	0,5
	S	0,29	0,26	0,24	0,21	0,27	0,26	0,25	0,03
	F	0,04	0,03	0,03		0,03	0,05	0,04	0,01
DČ = 60 mg/l	**Odběrové místo**	**14.11.(1)**	**14.11.(2)**	**14.11.(3)**	**21.11.(1)**	**21.11.(2)**		**Průměr**	**SD**
	HM	5,1	5,3	5,7	5,4	5,1		5,3	0,2
	AM	5,3	5,3	5,0	4,7	4,6		5,0	0,3
	S	0,17	0,19	0,18	0,15	0,14		0,17	0,02
	F	Pod mezí stanovitelnosti 0,02 mg/l							



Obrázek 10: Vývoj koncentrací hliníku za jednotlivými technologickými stupni při dávkách DČ 50 a 60 mg/l.

Uvedené hodnoty z tab. 2 a obr. 10 dále indikují, že k odstranění většiny vytvořené suspenze dochází ve fázi sedimentace. Při dávce DČ 60 mg/l DČ dosahoval odstraněný podíl hodnot zhruba 91%, při dávce 50 mg/l DČ činil 84%. Obrázek 11 ale ukazuje, že k odstranění většiny suspenze ve skutečnosti dojde ještě před vstupem do prostoru sedimentace. Obr. 11 zobrazuje měření koncentrací Al 19.12. 2012 na více místech úpravny (popis odběrových míst viz kap. 5.4). Je vidět, že k výraznému poklesu koncentrace Al dochází hned na začátku sedimentační nádrže (rozdíl AM a ZS). Odběrová místa AM a ZS (obr. 4) jsou od sebe vzdálena zhruba metr a prostor mezi nimi je přerušen pouze přepadem na hladině, zbytek vodního sloupce je prostupný. Právě přepad pro odvod suspenze z hladiny brání šíření vzplývajících/plovoucích agregátů z prostoru děrovaných stěn dále do vlastního prostoru sedimentace. Většina agregátů tedy nesedimentuje, naopak zůstává na hladině a je odstraněna ještě před vstupem do sedimentační nádrže, sedimentační nádrž se tak jeví jako zbytečná. Odstraňování suspenze z hladiny probíhá třikrát týdně (Po, St, Pá), uzavře se odtok z nádrže, zvýší se tak hladina v nádrži a vrstva agregátů je proudem vody „spláchnuta“ do zmiňovaného přepadu.



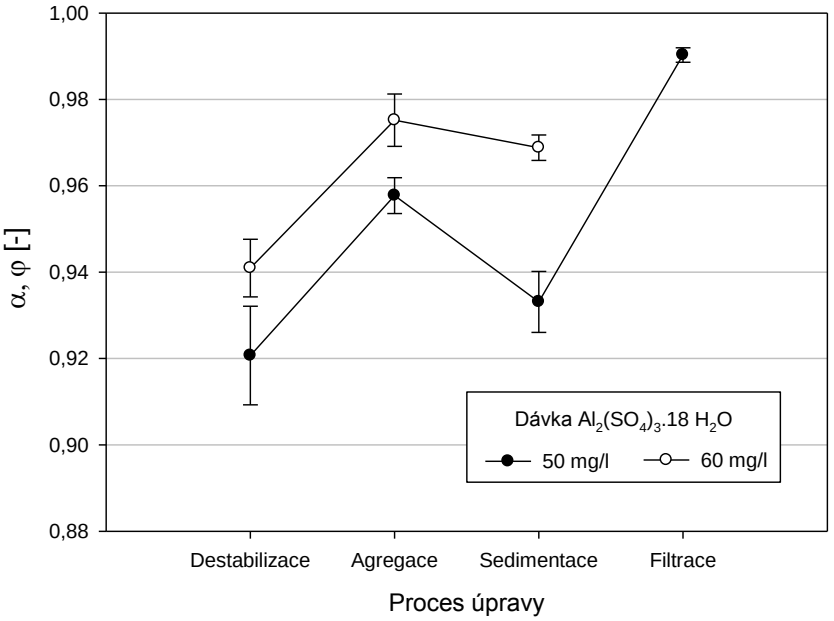
Obrázek 11: Koncentrace Al 19.12.2012 v různých místech ÚV.

Koncentrace Al po sedimentaci se již blíží hygienickému limitu 0,2 mg/l danému vyhláškou Ministerstva zdravotnictví *č. 252/2004 Sb.* (při dávce DČ 60 mg/l DČ byla mírně pod touto hodnotou), filtry tak nejsou zatěžovány zbytečně vysokými hodnotami koncentrací hliníku. Za filtry jsou hodnoty Al o řád nižší (0,04 mg/l), než je hyg. limit, popř. nižší než mez stanovitelnosti (0,02 mg/l). V laboratoři při sklenicových optimalizačních zkouškách bylo při podobném pH (= 6,6) a dávkách DČ 50 a 60 mg/l dosaženo koncentrací Al v upravené vodě 0,08 mg/l, resp. 0,06 mg/l.

V tab. 3 jsou uvedeny naměřené koncentrace odstředěných vzorků z jednotlivých stupňů úpravy pro dávky DČ 50 a 60 mg/l a z nich vypočtené hodnoty stupně destabilizace α_D, stupně agregace α_A, separační účinnosti sedimentace φ_S a separační účinnosti filtrace φ_F. Na obr. 12 jsou hodnoty α_D, α_A, φ_S a φ_F pro dávky DČ 50 a 60 mg/l. Účinnost odstranění Al v žádné z fází úpravy neklesá pod 92%. Je zřejmé, že prakticky všechny destabilizované částice agregují do větších celků a jsou následně odstraněny. Při SOZ a optimální dávce DČ 50 mg/l činila průměrná účinnost odstranění hliníku α_{Al}= 97%. Při stejné dávce a pH = 6,5 byla dosažena hodnota α_{Al} = 99%. *Pivokonská a Pivokonský (2008)* dosáhli nejvyšší hodnoty α_{Al} = 94%. Odstraňování hliníku tedy na úpravně probíhá přibližně se stejnou účinností jako v laboratorních podmínkách.

Tabulka 3: Koncentrace Al [mg/l] za jednotlivými stupni úpravy (odstředěné vzorky) a účinnosti odstranění.

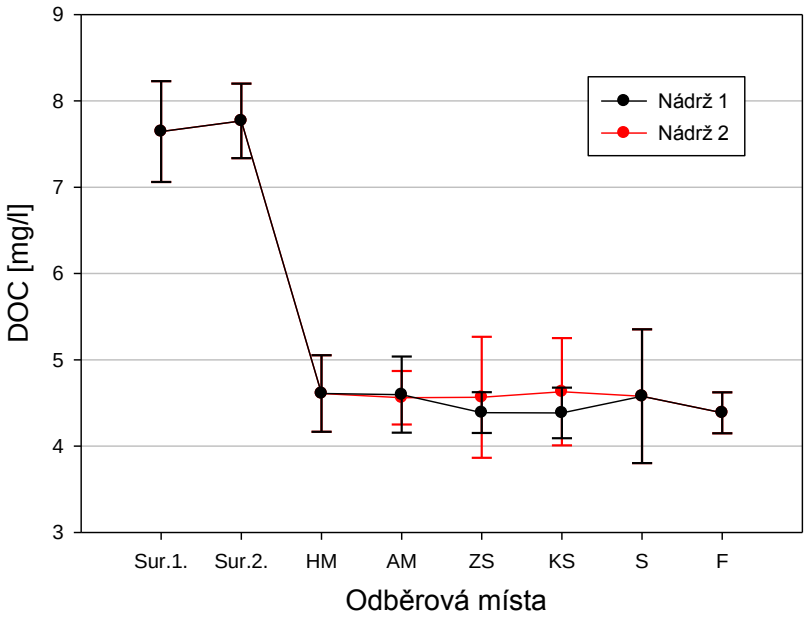
	Odběr	24.1.	25.1.	26.1.	31.1.	1.2.	2.2.	Průměr	SD
Dávka DČ = 50 mg/l	C_0 [mg/l]	3,8	3,8	4,0	3,8	3,7	3,9	3,8	0,1
	C_F (HM) [mg/l]	0,23	0,30	0,35	0,26	0,32	0,36	0,30	0,05
	C_F (A) [mg/l]	0,16	0,16	0,16	0,13	0,18	0,17	0,16	0,01
	C_S [mg/l]	0,29	0,26	0,24	0,21	0,27	0,26	0,25	0,02
	CF [mg/l]	0,04	0,03	0,03		0,03	0,05	0,04	0,01
	Ukazatel účinnosti	**24.1.**	**25.1.**	**26.1.**	**31.1.**	**1.2.**	**2.2.**	**Průměr**	**SD**
	α_D [-]	0,94	0,92	0,91	0,93	0,91	0,91	0,92	0,01
	α_A [-]	0,96	0,96	0,96	0,96	0,95	0,95	0,96	0,00
	φ_S [-]	0,92	0,93	0,94	0,94	0,93	0,93	0,93	0,01
	φ_F [-]	0,99	0,99	0,99		0,99	0,99	0,99	0,00
Dávka DČ = 60 mg/l	**Odběr**	**14.11. (1)**	**14.11. (2)**	**14.11. (3)**	**21.11. (1)**	**21.11. (2)**		**Průměr**	**SD**
	C_0 [mg/l]	5,1	5,3	5,7	5,4	5,1		5,3	0,2
	C_F (HM) [mg/l]	0,35	0,32	0,35	0,27	0,28		0,31	0,04
	C_F (A) [mg/l]	0,15	0,16	0,17	0,08	0,10		0,13	0,03
	C_S [mg/l]	0,17	0,19	0,18	0,15	0,14		0,17	0,02
	Ukazatel účinnosti	**14.11. (1)**	**14.11. (2)**	**14.11. (3)**	**21.11. (1)**	**21.11. (2)**		**Průměr**	**SD**
	α_D [-]	0,93	0,94	0,94	0,95	0,95		0,94	0,01
	α_A [-]	0,97	0,97	0,97	0,98	0,98		0,98	0,01
	φ_S [-]	0,97	0,96	0,97	0,97	0,97		0,97	0,00



Obrázek 12: Průměrné účinnosti jednotlivých technologických stupňů (α_D, α_A, φ_S, φ_F) při dávkách DČ 50 a 60 mg/l.

6.3.3. Odstraňování DOC

Odběry pro stanovení DOC byly prováděny v období listopad 2012 – únor 2013. Jako počáteční koncentrace DOC byla použita data z odběrů označených jako Sur.2., tedy surové vody z nádrže těsně před nadávkováním destabilizačního činidla. Naměřené průměrné hodnoty jsou zobrazeny na obr. 13.

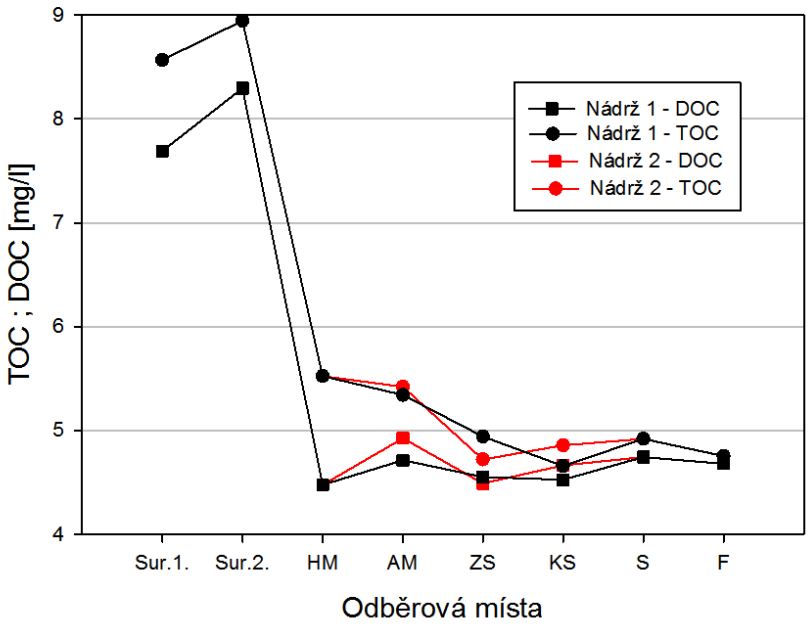


Obrázek 13: Průměrné hodnoty DOC na jednotlivých stupních úpravy (listopad 2012 – únor 2013).

V nádrži, odkud jsou odebírány vzorky pro stanovení Sur.2., dochází pravděpodobně k hromadění organických látek a proto je průměrná koncentrace DOC Sur.2. (7,8mg/l) mírně vyšší než Sur.1. (7,6 mg/l). Mezi Sur.2. a HM dochází k prudkému poklesu hodnot až na 4,6 mg/l. V této fázi nemá docházet k žádnému odstraňování nečistot, jedná se o odběr z potrubí mezi homogenizací činidla a děrovanými stěnami. První hypotéza k vysvětlení tohoto stavu byla taková, že již ve fázi homogenizace se pravděpodobně tvoří agregáty, které jsou pak zachyceny na 0,45 µm filtru, a tím dojde k odstranění organických látek před vlastním měřením. Proto bylo proveden jeden odběr (19.12.2012), u kterého byly změřeny hodnoty DOC i TOC (obr. 14). I v případě hodnot TOC je vidět, že mezi Sur.2. a HM poklesnou hodnoty zhruba z 9 mg/l na 5,6 mg/l. Dalším možným vysvětlením tohoto jevu tedy je, že v potrubí mezi homogenizací a odběrným místem dochází k usazování suspenze. V tom případě by bylo potrubí pravidelně zanášeno, k tomu ale nedochází. Navíc by

v takovém případě byly naměřeny nižší koncentrace Al, než odpovídají dávkám destabilizačního činidla. Dále je možné, že agregované organické látky nejsou na TOC analyzátoru stanoveny, k tomu může docházet dvěma způsoby: (1) i přes důkladnou homogenizaci vzorků mohou vzorky v kyvetách v době mezi přípravou vzorků a vlastní analýzou sedimentovat a automatické odběrné zařízení odebírá již jen vodu ochuzenou o odsedimentované částice obsahující organické látky, (2) agregáty obsahující organické látky mohou ulpět na stěnách hadiček a dalších prostorů uvnitř analyzátoru ještě před tím, než doputují do spalovací komory. V tom případě jsou takto ovlivněny všechny vzorky, které obsahují agregované nečistoty.

Hodnoty DOC se po HM znatelně nemění. K mírnému odstranění dochází až ve fázi filtrace (pokles z S = 4,6 mg/l na F = 4,4 mg/l), kdy jsou odstraněny primární agregáty. Hodnoty TOC z 19.12.2012 ukazují mírný pokles koncentrace mezi HM a AM a mezi AM a ZS, který je stejně jako v případě Al způsoben (1) zachycováním plovoucí suspenze mezi děrovanými stěnami a na přepadu před sedimentačním prostorem, (2) sedimentací agregátů v prostoru děrovaných stěn.

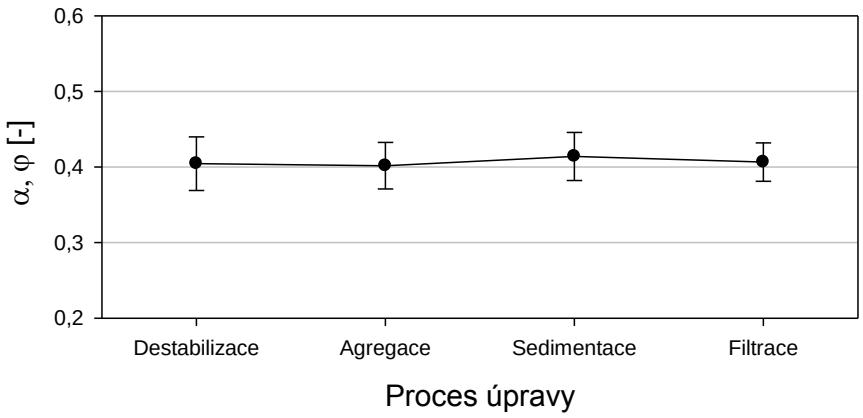


Obrázek 14: Srovnání hodnot TOC a DOC na jednotlivých stupních úpravy (19.12.2012).

V tab. 4 jsou uvedeny koncentrace DOC odstředěných vzorků po jednotlivých stupních úpravy vody a z nich vypočtené účinnosti α_D, α_A, φ_S a φ_F pro DOC. Hodnoty účinnosti jsou také zobrazeny na obr. 15. Je možné učinit podobný závěr jako v případě hliníku, že prakticky všechny destabilizované částice se spojí do agregátů a odstraní se na separačních stupních. Účinnost odstranění DOC je 41%. Při SOZ s kombinací optimální dávky DČ = 50 mg/l a pH = 6,3 bylo dosaženo hodnoty α_{DOC} = 44%. *Pivokonská a Pivokonský (2008)* dosáhli s jinými reakčními podmínkami hodnoty α_{DOC} = 49%.

Tabulka 4: Koncentrace DOC za jednotlivými stupni úpravy (odstředěné vzorky) a účinnosti odstranění.

Odběr	**14.11.**	**13.12.**	**19.12.**	**24.1.**	**25.1.**	**26.1.**	**31.1.**	**1.2.**	**2.2.**	**21.2.**	**22.2.**	**23.2.**	**Průměr**	**SD**
C_0 [mg/l]	8,3	8,4	7,7	7,6	8,2	8,0	7,7	7,6	7,3	7,6	7,2	7,5	7,7	0,4
C_F (HM) [mg/l]	4,3	5,2	4,5	4,8	4,6	4,6	4,4	4,3	4,6	4,5	4,6	4,7	4,6	0,2
C_F (A) [mg/l]	4,6	5,4	4,7	4,6	4,8	4,6	4,2	4,3	4,3	4,7	4,6	4,6	4,6	0,3
C_S [mg/l]	4,3	4,8	4,7	4,6	4,5	4,6	4,3	4,5	4,4	4,5	4,6	4,5	4,5	0,2
C_F [mg/l]		4,8	4,7	4,6	4,6	4,6	4,3	4,5	4,3	4,6	4,6	4,7	4,6	0,2
Ukazatel účinnosti	**14.11.**	**13.12.**	**19.12.**	**24.1.**	**25.1.**	**26.1.**	**31.1.**	**1.2.**	**2.2.**	**21.2.**	**22.2.**	**23.2.**	**Průměr**	**SD**
α_D [-]	0,48	0,37	0,42	0,36	0,43	0,42	0,42	0,43	0,37	0,41	0,35	0,37	0,40	0,04
α_A [-]	0,45	0,35	0,39	0,39	0,42	0,42	0,45	0,43	0,40	0,38	0,36	0,38	0,40	0,03
φ_S [-]	0,48	0,42	0,38	0,40	0,45	0,42	0,45	0,40	0,40	0,40	0,36	0,40	0,41	0,03
φ_F [-]		0,43	0,39	0,39	0,44	0,42	0,45	0,41	0,42	0,40	0,36	0,38	0,41	0,03



Obrázek 15: Účinnosti jednotlivých technologických stupňů při odstraňování DOC.

6.3.4. Testy agregace

V období dávkování 60 mg/l DČ bylo provedeno 5 sad testů agregace (každá sada/skupina obsahovala testy agregace po HM, po AM a po S), v období dávkování 50 mg/l DČ bylo provedeno 7 sad testů agregace. Výsledné zprůměrované podíly všech 4 skupin agregátů (viz kap. 5.3) z obou období a ze všech 3 odběrných míst jsou shrnuty na obr. 16 a v tab. 5.

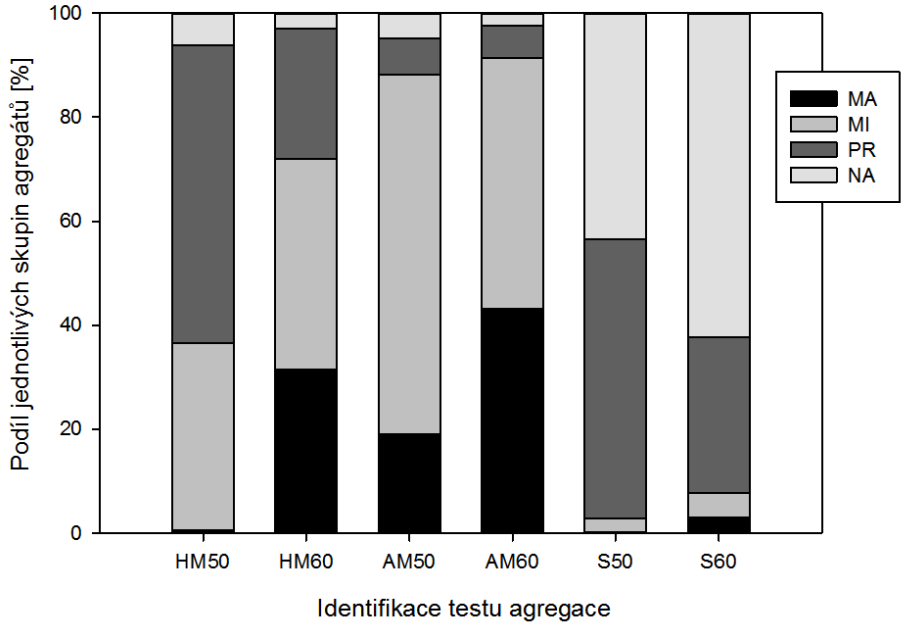
Tabulka 5: Průměrné podíly agregátů při dávkách DČ 50 a 60 mg/l.

	Dávka DČ = 60 mg/l					Dávka DČ = 50 mg/l				
Homogenizace		MA	MI	PR	NA		MA	MI	PR	NA
	Podíl (%)	31,4	40,7	24,9	3,0	Podíl (%)	0,5	36,0	57,3	6,2
Agregace		MA	MI	PR	NA		MA	MI	PR	NA
	Podíl (%)	43,2	48,3	6,2	2,4	Podíl (%)	19,1	69,1	6,9	4,9
Sedimentace		MA	MI	PR	NA		MA	MI	PR	NA
	Podíl (%)	3,0	4,7	30,0	62,3	Podíl (%)	0,0	2,7	53,8	46,9

Ze srovnání TA z obou období je patrné, že při dávkování 60 mg/l DČ vznikalo výrazně více MA. Po agregačním míchání při vyšší dávce DČ vznikalo 43,2% MA, při nižší dávce DČ naopak jen 19,1% MA. Tento nárůst lze jednoduše vysvětlit vyšší koncentrací destabilizačního činidla. Díky vyšší koncentraci produktů hydrolýzy Al a jejich větší vzájemné blízkosti vzrůstá pravděpodobnost kontaktu a spojení do větších agregátů (*Smoluchowski,1916; 1917; Gregory, 2006*). Vyšší podíl MA byl zaznamenán na úkor MI, kterých bylo při nižší dávce 69,1% v porovnání s 48,3% při dávce vyšší. V laboratoři během SOZ bylo podíl makroagregátů při pH = 6,5 a 6,6 a použité dávce DČ = 50 mg/l, resp. 60 mg/l v obou případech nad 97%. Zastoupení primárních agregátů na úpravně bylo po agregačním míchání u obou dávek DČ stejné (6,9%, resp. 6,2%). Neagregovaného podílu bylo při dávce 50 mg/l DČ zhruba dvakrát více (4,9%) než při dávce nižší (2,4%).

Podobný jev je možné pozorovat i po homogenizačním míchání: při dávce 50 mg/l DČ byl podíl NA = 6,2% a při dávce 60 mg/l činil podíl NA = 3%. Při TA HM a dávce DČ = 50 mg/l nebyly zaznamenány prakticky žádné makro-agregáty, při vyšší koncentraci DČ už docházelo i v této rané fázi k tvorbě makro-agregátů (31,4%). Tyto rychle sedimentující částice se na úpravně vyznačují volnou a nekompaktní strukturou (dle vizuálního posouzení při TA) a v potrubí může docházet k jejich kontinuálnímu rozbíjení. Více než dvojnásobné množství primárních agregátů při nižší dávce DČ oproti období s vyšší dávkou DČ je opět možno vysvětlit tak, že při vyšší koncentraci dávkovaného destabilizačního činidla a tedy vyšší koncentraci produktů hydrolýzy Al dochází k častějším srážkám částic a ty tak narůstají do větších agregátů (*Smoluchowski,1916; 1917; Gregory, 2006*).

Po sedimentaci byla většina makro-agregátů a mikro-agregátů odstraněna, byla ale zaznamenána výrazná změna v poměru NA (62,3%) a PR (30%) při dávce DČ = 60 mg/l. Při dávce DČ = 50 mg/l přitom zůstal poměr NA a PR zhruba zachován. Při srovnání průměrných koncentrací Al mezi TA AM a TA S (u obou dávek DČ) bylo zjištěno, že při použité dávce DČ 60 mg/l došlo mezi TA AM a TA S v čase t = 60 min. k výraznému poklesu koncentrace Al. Jinými slovy při TA S bylo po 60 minutách sedimentace zaznamenáno méně částic, než při TA AM po stejné době. Muselo se tedy zvýšit množství částic schopných odsedimentovat do 60 minut. Možným vysvětlením je, že v sedimentační nádrži probíhala v důsledku vertikální ortokinetické agregace přeměna PR na MI (*Gregory, 2006; Pivokonský a kol., 2011*). Růst částic PR na částice MI mohl probíhat i na děrované stěně (resp. za děrovanou stěnou), která je umístěna na konci sedimentační nádrže, těsně před sběrným přepadem. Víme-li, že zastoupení neagregovaných částic NA zůstalo stejné, můžeme poklesem množství primárních agregátů PR vysvětlit vzrůst poměru NA:PR. Otázkou zůstává, proč tomu tak nebylo i při dávce DČ = 50 mg/l.



Obrázek 16: Průměrné podíly agregátů při dávkách DČ 50 a 60 mg/l.

Jak bylo řečeno výše, zhodnocení TA je ztíženo tím, že vznikající agregáty mají silně porézní charakter, obsahují drobné bublinky vzduchu a mají nižší hustotu než voda, v důsledku čehož nesedimentují, ale utvářejí vrstvu suspenze na hladině. Tato skutečnost je způsobena metodou homogenizace destabilizačního činidla pomocí vysokého vodního skoku, při kterém dochází k intenzivnímu prokysličení. Při interpretaci výsledků je tak třeba mít na paměti, že relativní zastoupení částic MA nebo částic MI (rovnice 3 a 4), které má být důsledkem sedimentace, je ve

skutečnosti projevem snížení koncentrace Al v odběrové hloubce 4 cm pod hladinou částečně v důsledku sedimentace a částečně v důsledku vystoupání částic k hladině.

6.3.5. Filtrační cykly

V období od listopadu 2012 do února 2013 bylo provedeno celkem 12 měření filtračních cyklů na 2 filtrech. Cílem bylo objasnit vliv suspenze přitékající na filtr na délku filtračních cyklů. Konec filtrační fáze cyklu byl určen nárůstem tlakové ztráty. Byly také stanoveny koncentrace Al ve filtrátu v závislosti na délce filtračního cyklu. Tlaková ztráta na filtrech není v současnosti kvantitativně měřena, pro účely měření byl její nárůst posuzován změnou výšky hladiny vody nad filtry. Pro měření byly vybrány krajní filtry č. 1 a 6 (F1 a F6). Grafy závislosti koncentrace hliníku na délce cyklu jsou pro všechna měření uvedeny v příloze, kap. 9.2. Délky filtračních cyklů jsou uvedeny v tab. 6.

Tabulka 6: Délka filtračních cyklů (v hodinách) s údajem, byl-li cyklus ukončen nárůstem tlakové ztráty (a = ano, n = ne).

	14.11.	Ukončen	21.11.	Ukončen	10.12.	Ukončen	24.1.	Ukončen	31.1.	Ukončen	20.2.	Ukončen
F1	24	n	41	n	48	a	47	a	48	a	34	a
F6	24	n	41	n	66	a	76	n	99	n	148	n

Na úpravně pracují s fixní délkou filtračních cyklů zhruba 24 hodin. Z výsledků prvního měření (14.11.) bylo patrné, že po 24 hodinách nedojde k nárůstu tlakové ztráty ani k průniku Al do filtrátu. Další měření ukázala, že F1 dokáže pracovat s délkou cyklu až 48 hodin, přičemž nedochází k průniku Al do filtrátu. Koncentrace Al ve filtrátu za filtrem č. 1 prakticky nepřekročily 0,05 mg/l, často se pohybovaly na hraně meze stanovitelnosti (0,02 mg/l). Filtr č. 6 se choval o poznání zajímavěji. Koncentrace Al ve filtrátu se pohybovaly na stejných hodnotách, jako u F1. Rovněž nedocházelo k průniku Al do filtrátu. Výrazně se však lišily délky cyklů. Ze 6 měření se jednou podařilo zachytit konec cyklu po 66 hodinách, ve zbývajících případech nedošlo k nárůstu tlakové ztráty (zvýšením hladiny) a to ani 20.2., kdy bylo měřeno 148 hodin. V první polovině března 2013 tedy byla získána data uvedená v tab. 7, kdy bylo všech 6 filtrů ponecháno bez praní až do nárůstu tlakové ztráty.

Tabulka 7: Délky filtračních cyklů z první poloviny března 2013.

	Délka cyklu [h]
Filtr 1	61:25:00
Filtr 2	100:20:00
Filtr 3	61:25:00
Filtr 5	59:15:00
Filtr 5	111:30:00
Filtr 6	182:00:00

Přestože mezi filtry 1 až 5 existují téměř dvojnásobné rozdíly v délce cyklu, filtr 6 se délkou svého filtračního cyklu ostatním filtrům vymyká. Tento rozdíl je pravděpodobně způsoben atypickým přívodním potrubím k filtru, který se liší od filtrů ostatních. Na filtr je tak pravděpodobně přiváděna suspenze odlišného charakteru. Za účelem analýzy přiváděné suspenze byly na každém z filtrů 1 a 6 provedeny 25.2.2013 2 testy agregace. Výsledné hodnoty jsou uvedeny v tab. 8. Suspenze přiváděná na F1 se vyznačovala vyšším stupněm agregace (obsahovala více agregovaných částic, které se mohou adsorbovat na filtrační zrna nebo mechanicky zachytit ve svrchních vrstvách filtračního lože), než v případě F6, a naopak obsahovala méně neodstranitelného podílu. Proto je filtr 6 teoreticky méně zatěžován přitékající suspenzí a může dosahovat delších cyklů. Rozdíl ve stupních agregace na obou filtrech je nicméně malý v porovnání s rozdílnou délkou jejich cyklů. K prokázání rozdílné kvality přiváděné suspenze by bylo třeba provést více měření.

Tabulka 8: Výsledky TA provedených 25.2.2013 u vody přiváděné na F1 a F6.

	MA	MI	PR	NA	Stupeň agregace
F1 1	-0,63	1,46	65,94	33,23	66,77
F1 2	18,72	-9,60	60,00	30,88	69,12
F2 1	1,26	-1,04	62,87	37,76	62,24
F2 2	1,58	0,62	57,60	41,16	58,84

7. Závěr

V diplomové práci byly zhodnoceny technologické účinností jednotlivých procesů při úpravě vody na ÚV U svaté Trojice. Kromě toho byla provedena analýza surové vody a byly navrženy optimální reakční podmínky pro destabilizaci znečišťujících částic.

Úprava se zaměřuje na odstranění organických látek, jejichž průměrná koncentrace v surové vodě se dle období pohybovala od 6,7 mg/l (září – říjen 2012) do 7,6 mg/l (listopad 2012 – únor 2013). Zdroj surové vody neobsahuje zvýšené koncentrace hliníku, ale v období jarní a podzimní cirkulace obsahuje zvýšené koncentrace manganu (až 1 mg/l), který je v tomto období cíleně odstraňován. Průměrné pH surové vody bylo 7,3, průměrná hodnota $KNK_{4,5}$ byla rovna 1,64 mmol/l.

Při sklenicových optimalizačních zkouškách byly navrženy optimální reakční podmínky pro maximální odstranění organických látek a hliníku. Reakční pH bylo stanoveno na hodnotu 6,3, dávka destabilizačního činidla $Al_2(SO_4)_3$. 18 H_2O byla určena na 50 mg/l.

V provozu úpravny byly zjištěny následující skutečnosti:

- Reakční pH při destabilizaci dosahovalo průměrné hodnoty 6,7.
- Používaná dávka DČ byla 50 mg/l, v období zhoršené kvality surové vody byla 60 mg/l.
- Reakční pH pro odstraňování manganu bylo 7,2.
- Prakticky veškeré destabilizované částice jsou agregovány a odstraněny na různých stupních úpravy.
- Průměrné hodnoty DOC v upravené vodě byly 4,4 mg/l, účinnost odstranění α_{DOC} byla 41%.

  Při SOZ s kombinací optimální dávky DČ = 50 mg/l a pH = 6,3 bylo dosaženo hodnoty α_{DOC} = 44%.
- Hliník byl odstraňován s účinností 99% až na průměrnou hodnotu 0,04 mg/l. Účinnost odstranění Al při SOZ byla shodná.
- Homogenizací dochází k výraznému provzdušnění suspenze a agregáty tak vytváří na hladině silnou vrstvu a nesedimentují. Suspenze se hromadí na hladině a je zadržena a odstraněna ještě před vstupem do sedimentační nádrže, která tak pozbývá funkce.
- Kvůli provzdušnění a omezené sedimentaci částic bylo ztíženo využití testů agregace a zhodnocení účinnosti děrovaných stěn jako míchacího prvku. Při vyšší dávce DČ byl vyšší stupeň agregace a vyšší podíl makro-agregátů, i tak na konci děrovaných stěn dominovaly mikro-agregáty (48%), které sedimentují v delším čase (t = 60 min.). Při SOZ bylo díky kombinaci krátkého rychlého a dlouhého pomalého míchání dosaženo podílu makro-agregátů 98% (DČ = 50 mg/l, pH = 6,5).
- Většina filtrů na úpravně je schopna dosahovat různě dlouhých filtračních cyklů, pravděpodobně z důvodů atypické konstrukce přívodních potrubí a rozdílného charakteru

přiváděné suspenze na jednotlivé filtry. I tak je možné konstatovat, že filtry jsou většinou schopny pracovat s délkou cyklu minimálně 48 hodin, přičemž nedochází k průniku hliníku do filtrátu. Přesto se na úpravně používá fixní délka filtračních cyklů 24 hodin.

Na základě výše uvedených dat byly učiněny následující závěry:

- Zajištěním optimálního reakčního pH při destabilizaci by bylo možné zvýšit účinnost technologie úpravy a snížit množství organických látek v upravené vodě, které představují potenciální zdroj trihalogenmethanů.
- Zajištěním optimálního reakčního pH (pH > 8) při odstraňování Mn by bylo pravděpodobně dosaženo významných finančních úspor, neboť i přes vyšší spotřebu vápenné vody by bylo možné snížit dávku drahého $KMnO_4$. Dalším efektem by pravděpodobně bylo menší množství sraženiny, tedy menší zatěžování filtrů, prodloužení jejich cyklů a nižší spotřeba prací vody a energie.
- Používané technologie homogenizace koagulačního činidla pomocí tzv. vodního skoku a následné tvorby agregátů na děrovaných stěnách netvoří suspenzi vhodnou pro odstranění sedimentací. Je možné, že se stejnými problémy (provzdušnění suspenze) se potýkají i další úpravny, protože metoda homogenizace suspenze pomocí vodního skoku patří mezi běžné způsoby homogenizace a může být nevhodně naprojektována i na jiných provozech.
- Fixně stanovené 24 hodinové filtrační cykly jsou neopodstatněné. Jednoduchým a levným měřením tlakové ztráty (nebo pouhým pozorováním výšky hladiny vody na filtrech) by bylo možné prodloužit filtrační cykly a dosáhnout významných provozních úspor (úspora energie a prací vody).

8. Literatura

Bache, D.H., Rasool, E.R., Moffat, D., McGilligan, F.J. (1999): On the strength and character of alumino-humic flocs. Water Science and Technology 40(9), 81-88.

Bache, D.H., Gregory, R. (2007): Flocs in Water Treatment. IWA Publishing, London.

Barešová, M. (2012): Vliv peptidů a proteinů produkovaných sinicí *Microcystis aeruginosa* na koagulaci. Diplomová práce PřF UK, Praha.

Bolto, B., Dixon, D., Eldridge, R. (2004): Ion exchange for the removal of natural organic matter. Reactive & Functional Polymers 60 (SI), 171–182.

Boyce, S.D., Hornig, J.F. (1983): Reaction Pathways of Trihalomethane Formation from the Halogenation of Dihydroxyaromatic Model Compounds for Humic Acid. Environmental Science and Technology 17 (4), 202-211.

Bratby, J. (2006): Coagulation and Flocculation in Water and WastewaterTreatment. Second edition. IWA Publishing, London.

Bubáková, P., Pivokonský, M., Pivokonská, L. (2011): A method for evaluation of suspension quality easy applicable to practice: the effect of mixing on floc properties. Journal of Hydrology and Hydromechanics 59 (3), 184 – 195.

Bubáková, P., Pivokonský, M., Filip, P. (2013): Effect of shear rate on aggregate size and structure in the process of aggregation and at steady state. Powder Technology 235, 540 – 549.

Cosgrove, T. (2010): Colloid Science: Principles, Methods and Applications, 2nd edition. John Wiley&Sons Ltd.

Český statistický úřad (2013): Vodovody, kanalizace a vodní toky v roce 2012. Kód: e-2013-13, zveřejněno: 2103-05-03. Elektronický zdroj: http://www.czso.cz/csu/2013edicniplan.nsf/p/2003-13

Faust, S.D., Aly, O.M. (1998): Chemistry of Water Treatment. Ann Arbor Press, Chelsea, MI.

Gregory, J. (2006): Particles in Water: Properties and Processes. Taylor & Francis, London.

Hellebust, J.A. (1974): Extracellular products. In: Algal Physiology and Biochemistry (Stewart, W.D.P.), University of California Press, Berkeley, 1974.

Henderson, R.K., Baker, A., Parsons, S.A., Jefferson B. (2008): Characterisation of algogenic organic matter extracted from cyanobacteria, green algae and diatoms. Water Research 42, 3435 – 3445.

Her, N., Amy, G., Park, H-R, Song, M. (2004): Characterizing algogenic organic matter (AOM) and evaluating associated NF membrane fouling. Water Research 38 (6), 1427-1438.

Hereit, F. (1973): Filtrace vody ve vodárenství. Metodická příručka č. 6, MLVH ČSR, Praha.

Hereit, F., Mutl, S., Vágner, V. (1980): Direct measurement of floc breakage in flowing suspension. Joural of Water Supply: Research and Technology – AQUA 29, 95 – 99.

Hlaváč, J., Cicvárková, L., Dolejš, P., Hušková, R., Mergl, V., Novák, J., Žáček, L. (2005): Vodárenství – elektronická učebnice, 2. vydání. Brno

Horáková, M. a kol. (2003): Analytika vody, 2. vydání, VŠCHT, Praha.

Hoyer, O., Lüsse, B., Bernhardt, H. (1985): Isolation and characterization of extracellular organic matter (EOM) from algae. Zeitung für Wasser- und Abwasser Forschung 18 (2), 76-90.

Leenheer, J.A., Croué, J.-P. (2003): Characterizing aquatic dissolved organic matter. Environmental Science & Technology 37 (1), 18A-26A

Leenheer, J.A., Wershaw, R.L., Brown, G.K., Reddy, M.M. (2003): Characterization and diagenesis of strong-acid carboxyl groups in humic substances. Applied Geochemistry 18(3), 471-482.

Li, Q., Jonas, U., Zhao, X.S., Kappl, M. (2008): The forces at work in colloidal self-assembly: a review on fundamental interactions between colloidal particles. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering 3 (3), 255 – 268.

Mutl, S. (1984):Sklenicová optimalizační zkouška, Metodická informace č. 17, MLVH ČR, Praha.

Mutl, S., Polášek, P., Pivokonský, M., Klouček, O. (2006): The influence of G and T on the course of aggregation at the treatment of medium polluted surface water. Water Science and Technology: Water Supply 6, 39-48.

Newcombe, G., Dixon, D. (2006): Interface Science in Drinking Water Treatment: Theory and Applications. AcademicPress, Elsevier, Ltd. London.

Nikolaou A., Lekkas T. (2001): The role of natural organic matter during formation of chlorination by-products: A review. Acta hydrochimica et hydrobiologica, 29 (2-3), 63 - 77.

Piccolo, A. (2001): The supramolecular structure of humic substances. Soil Science 166 (11), 810-832.

Pitter, P. (1990): Hydrochemie. 2. vydání. SNTL, Praha.

Pivokonská, L., Pivokonský, M. (2008): Účinnost odstranění přírodních organických látek při použití hlinitých a železitých destabilizačních činidel. Sborník konference *Pitná voda2008*, s. 219-224. W&ET Team, Č. Budějovice.

Pivokonský, M., Klouček, O., Pivokonská, L. (2006): Evaluation of the production, composition and aluminium and iron complexation of algogenic organic matter. WaterResearch 40 (16), 3045-3052.

Pivokonský, M., Pivokonská, L., Tomášková, H. (2008): Aggregation capability of a fluidised layer of granular material during treatment of water with high DOC and low alkalinity. Water Science and Technology: Water Supply 8 (1), 9-17.

Pivokonský, M., Pivokonská, L., Bubáková, P., Janda, V. (2010): Úprava vody s obsahem huminových látek. Chemické listy 104 (11), 1015 – 1022.

Pivokonský, M., Bubáková, P., Pivokonská, L., Knesl, B. (2011): Tvorba suspenze při úpravě vody – Teorie a praxe. Medim, Praha.

Pivokonský, M., Šafaříková, J., Bubáková, P., Pivokonská, L. (2012): Coagulation of peptides and proteins produced by *Microcystis aeruginosa*: Interaction mechanisms and the effect of Fe-peptide/protein complexes formation. Water Research 46, 5583 – 5590.

Polášek, P., Mutl, S. (1995): Guidelines to coagulation and flocculation for surface waters – Volume 1 – Design principles for coagulation and flocculation systems. PPA. Marshalltown, South Africa.

Polášek, P. (2007): Differentiation between different kinds of mixing in water purification - Back to basics. Water SA 33(2), 249-251.

Reckhow, D.A., Singer, P.C., Malcolm, R.L. (1990): Chlorination of humic materials: by-product formation and chemical interpretations. Environmental Science 24 (11), 1655-1664.

Smoluchowski, M. (1916): Drei Vorträge über Diffusion, Brownsche Bewegung und Koagulation von Kolloidteilchen. Zeitschrift für Physikalische Chemie 17, 557- 585.

Smoluchowski, M. (1917): Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen. Zeitschrift für Physikalische Chemie 92, 124-168.

Stumm, W., Morgan., J.J. (1996): Aquatic chemistry. 3rd edition. John Wiley & Sons.

Šafaříková, J. (2010): Procesy odželezňování a odmanganování při úpravě podzemní vody. Diplomová práce PřF UK, Praha.

Šafaříková, J., Barešová, M., Pivokonský, M., Kopecká, I. (2013): Influence of peptides and proteins produced by cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* on the coagulation of turbid waters. Separation and Purification Technology 118 (2013), 49–57.

Tomášková, H., Pivokonská, L., Pivokonský, M. (2008): Frakcionace přírodních organických látek a hliníku při optimalizaci úpravy vody destabilizací a agregací nečistot. Chem. Listy 102, 1131−1137

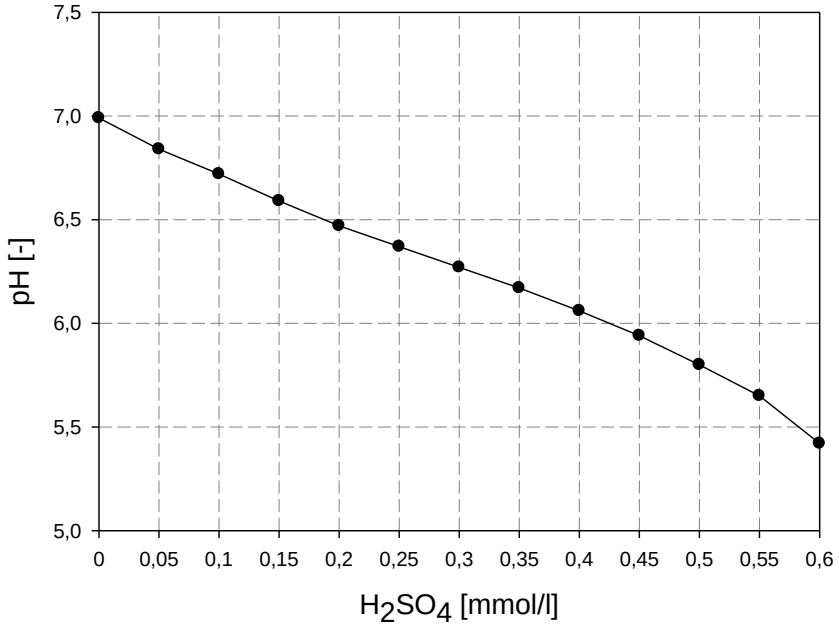
Uyguner, C.S., Bekbolet, M. (2005): Evaluation of humic acid photocatalytic degradation by UV–vis and fluorescence spectroscopy. CatalysisToday 101 (3-4), 267-274.

Vyhláška Ministerstva zdravotnictví č. 252/2004 Sbírky zákonů, s. 5402, částka 82.

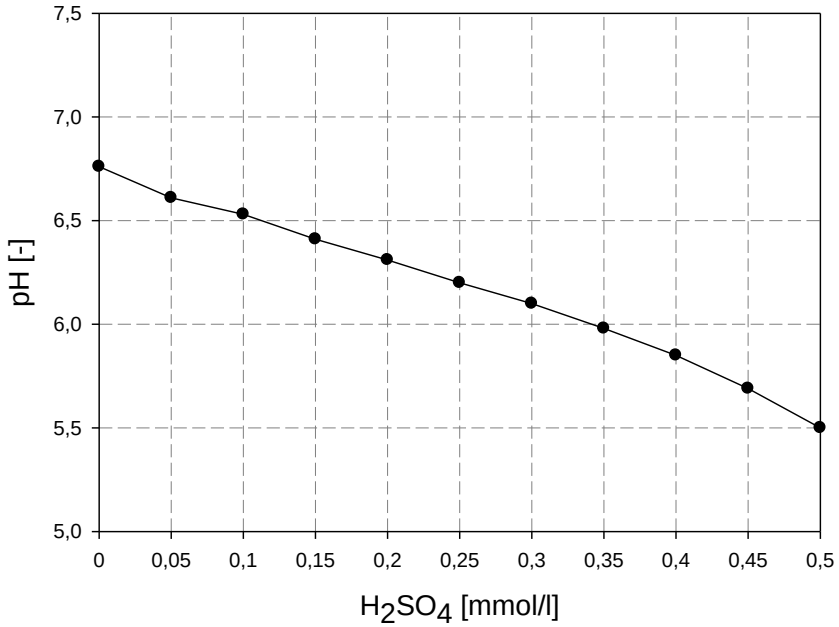
9. Přílohy

9.1.Předúprava pH při sklenicových zkouškách

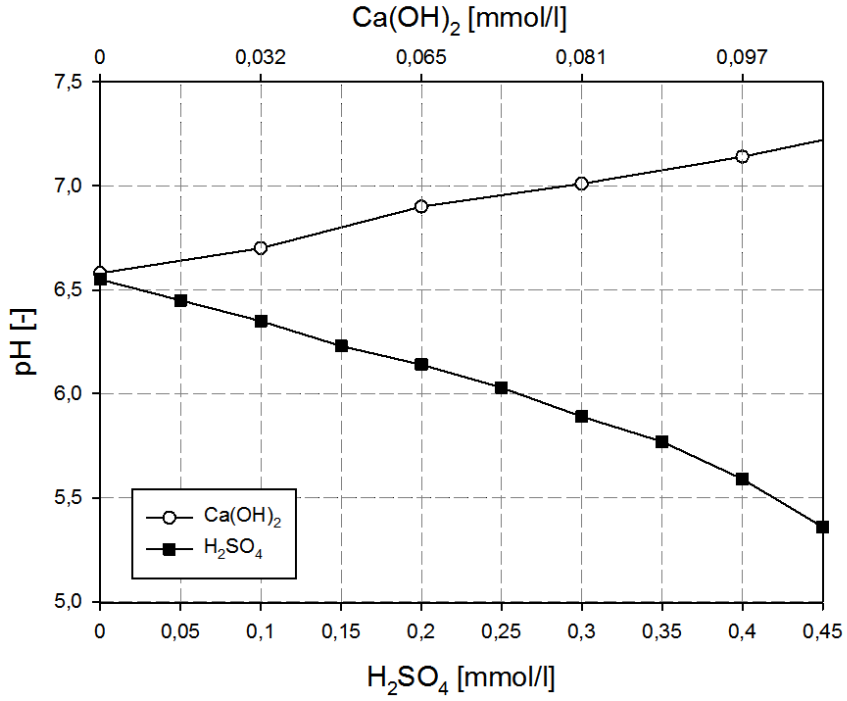
Níže uvedené grafy popisují závislost pH surové vody s přídavkem DČ (10 – 80 mg/l) na dávce alkalizačního ($Ca(OH)_2$, c = 1,2 g/l) nebo okyselujícího činidla (0,1 M H_2SO_4). Metodika je popsána v kapitole 5.2. Pomocí grafů byly určovány dávky alkalizačního/okyselujícího činidla pro zajištění požadovaných hodnot reakčního pH během SOZ.



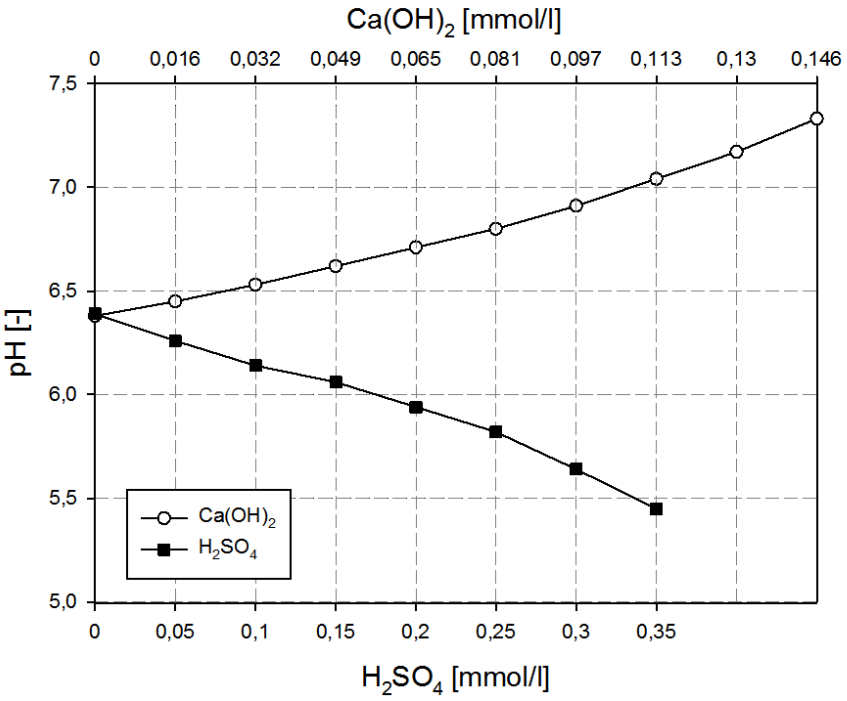
Obrázek 17: Závislost pH na dávce činidla pro úpravu pH (dávka DČ = 10 mg/l).



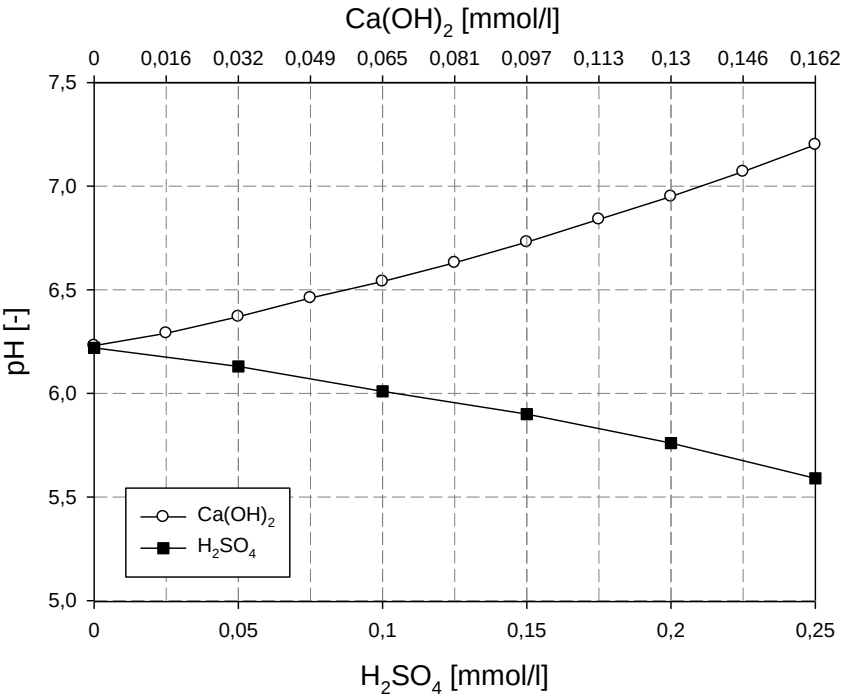
Obrázek 18: Závislost pH na dávce činidla pro úpravu pH (dávka DČ = 20 mg/l).



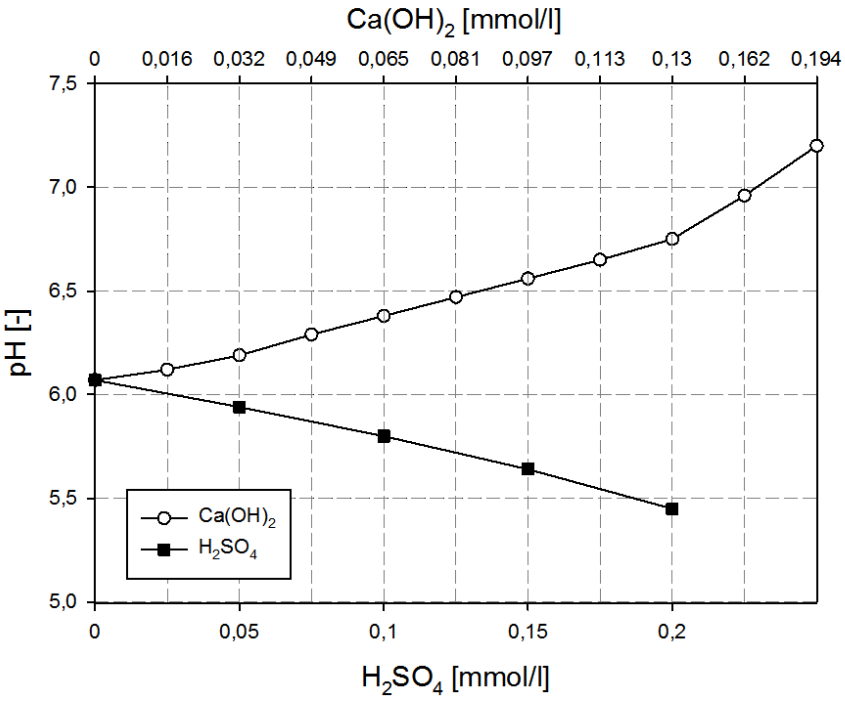
Obrázek 19: Závislost pH na dávce činidla pro úpravu pH (dávka DČ = 30 mg/l).



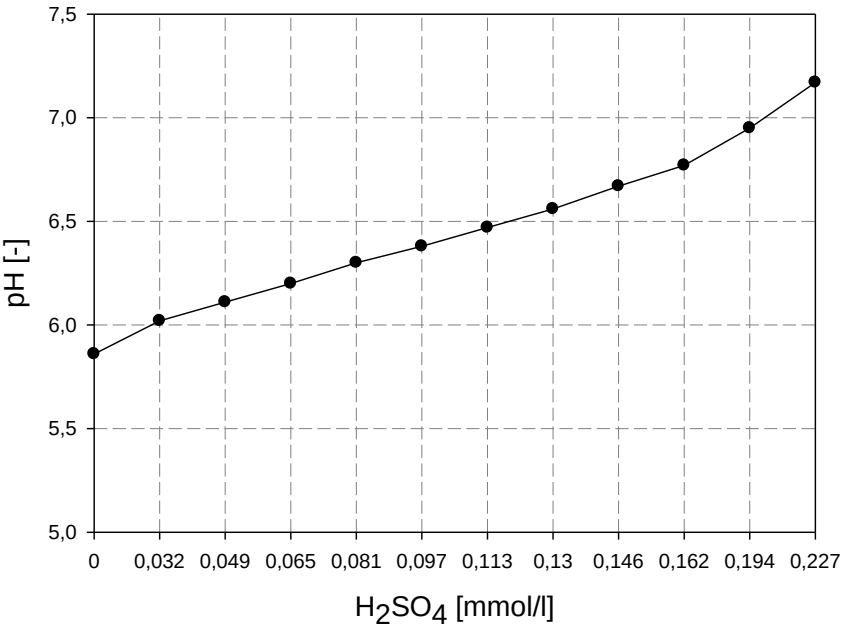
Obrázek 20: Závislost pH na dávce činidla pro úpravu pH (dávka DČ = 40 mg/l).



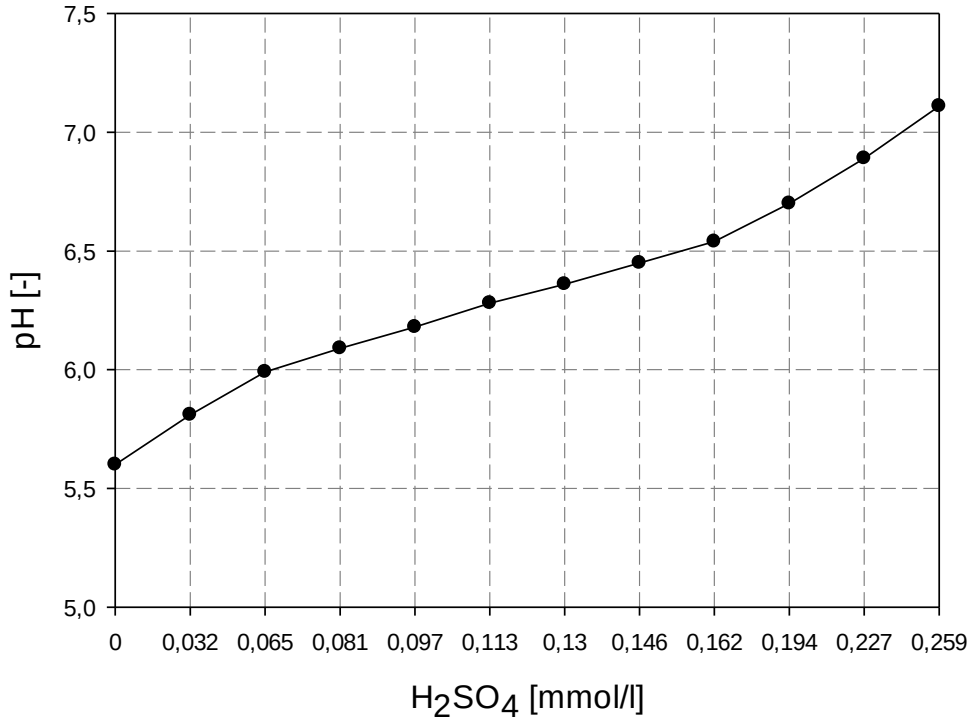
Obrázek 21: Závislost pH na dávce činidla pro úpravu pH (dávka DČ = 50 mg/l).



Obrázek 22: Závislost pH na dávce činidla pro úpravu pH (dávka DČ = 60 mg/l).



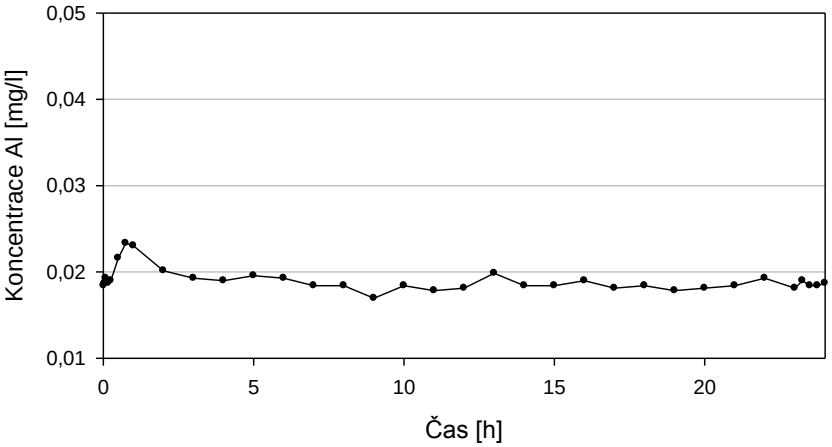
Obrázek 23: Závislost pH na dávce činidla pro úpravu pH (dávka DČ = 70 mg/l).



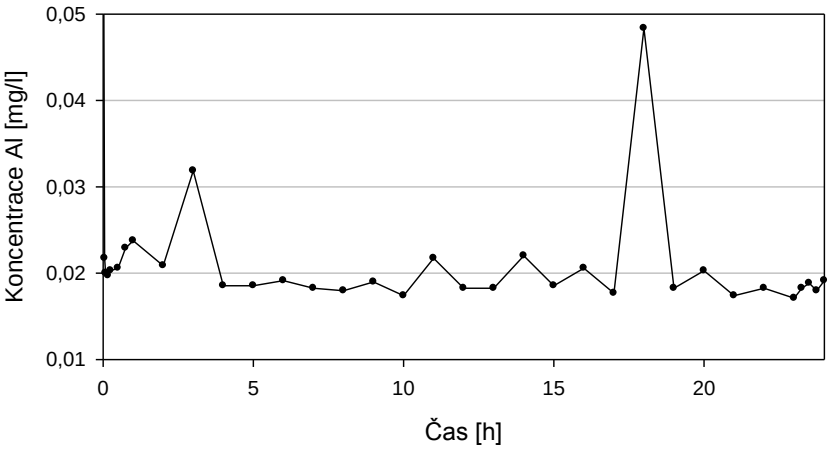
Obrázek 24: Závislost pH na dávce činidla pro úpravu pH (dávka DČ = 80 mg/l).

9.2.Filtrační cykly

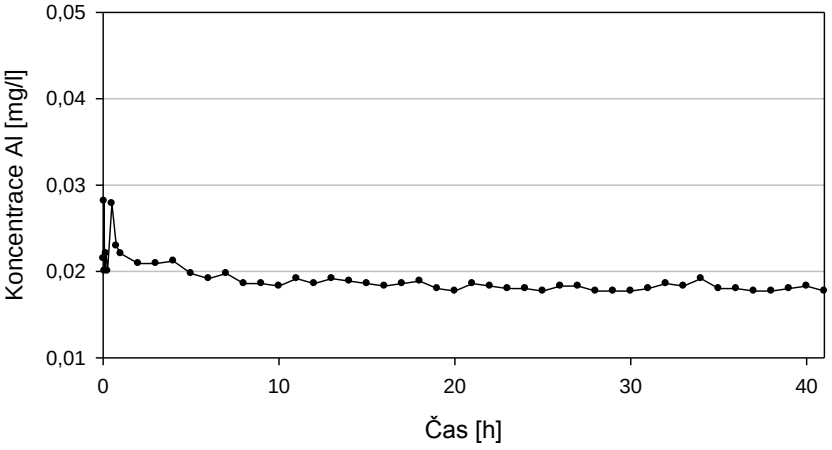
Grafy popisují průběh koncentrací Al v závislosti na délce filtračních cyklů.



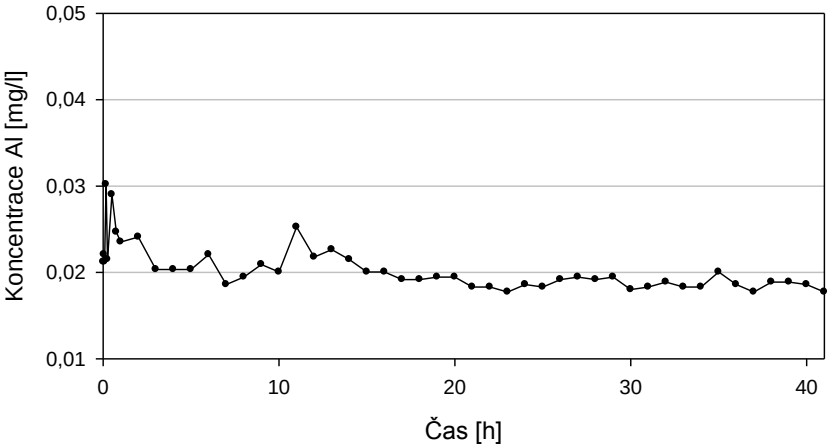
Obrázek 25: Filtrační cyklus na filtru 1 započatý 14.11.2012 (délka 24 hodin, cyklus neukončen).



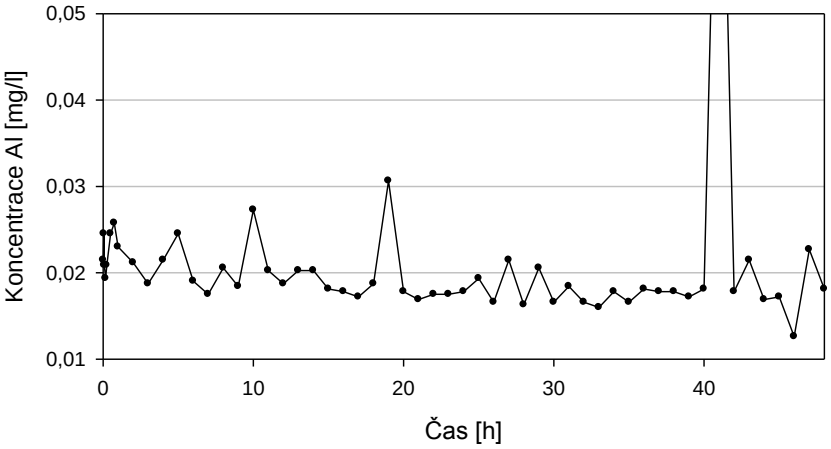
Obrázek 26: Filtrační cyklus na filtru 6 započatý 14.11.2012 (délka 24 hodin, cyklus neukončen).



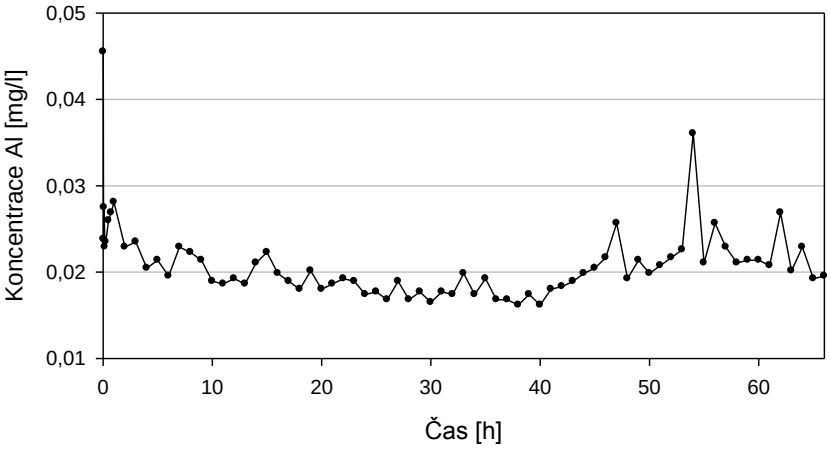
Obrázek 27: Filtrační cyklus na filtru 1 započatý 21.11.2012 (délka 41 hodin, cyklus neukončen).



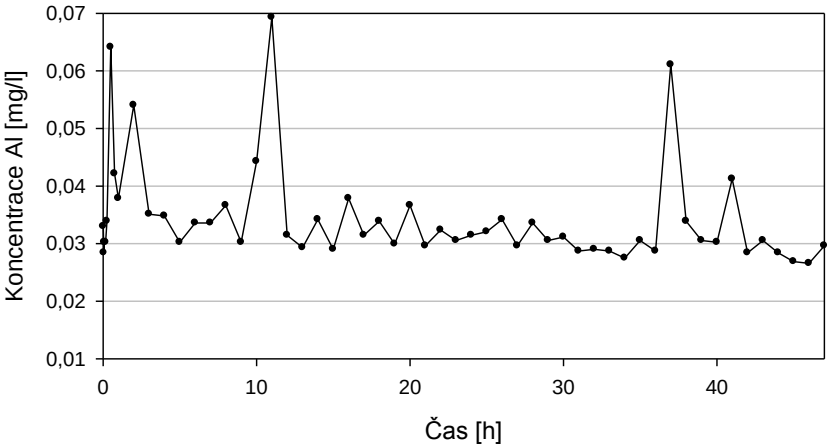
Obrázek 28: Filtrační cyklus na filtru 6 započatý 21.11.2012 (délka 41 hodin, cyklus neukončen).



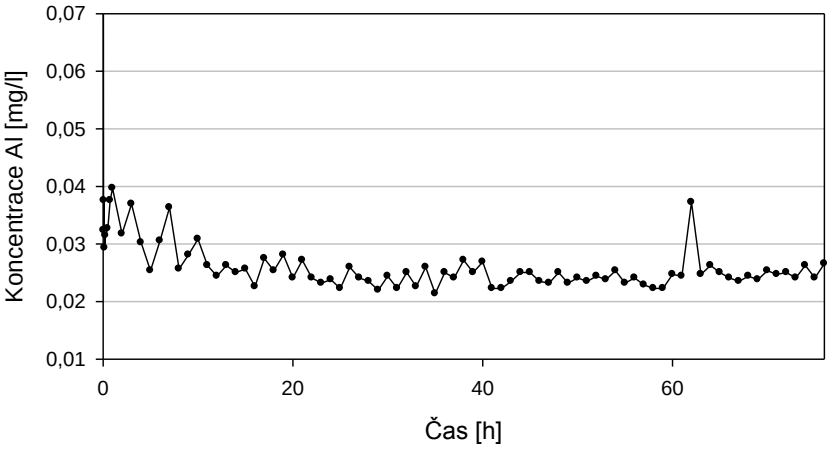
Obrázek 29: Filtrační cyklus na filtru 1 započatý 10.12.2012 (délka 48 hodin, cyklus ukončen).



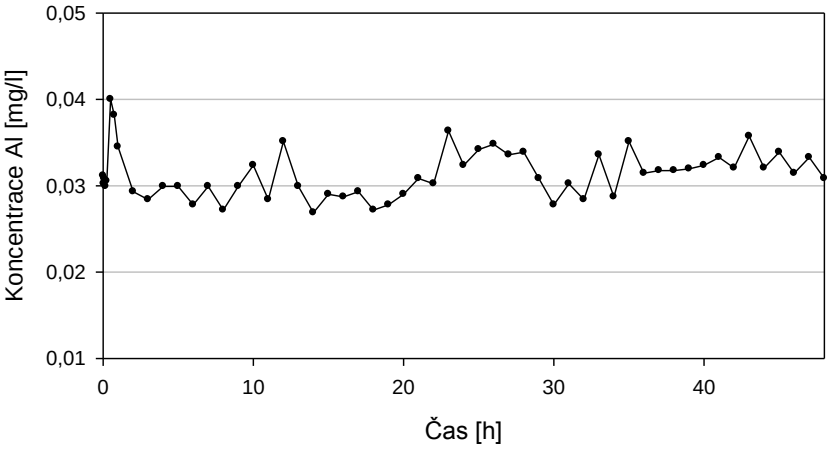
Obrázek 30: Filtrační cyklus na filtru 6 započatý 10.12.2012 (délka 66 hodin, cyklus ukončen).



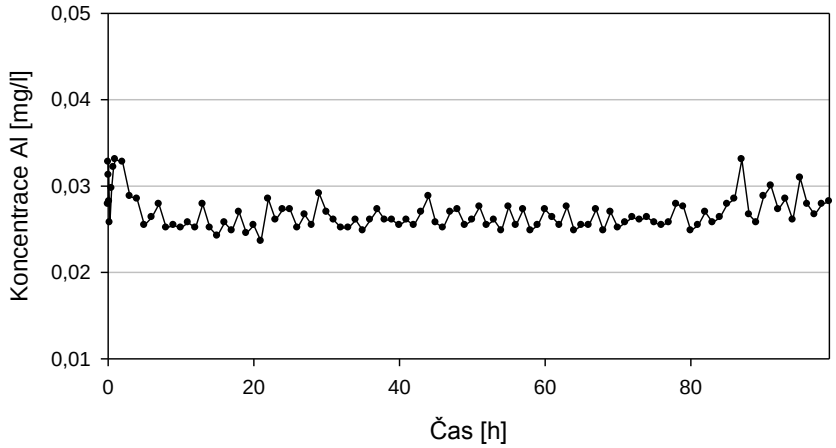
Obrázek 31: Filtrační cyklus na filtru 1 započatý 24.1.2013 (délka 47 hodin, cyklus ukončen).



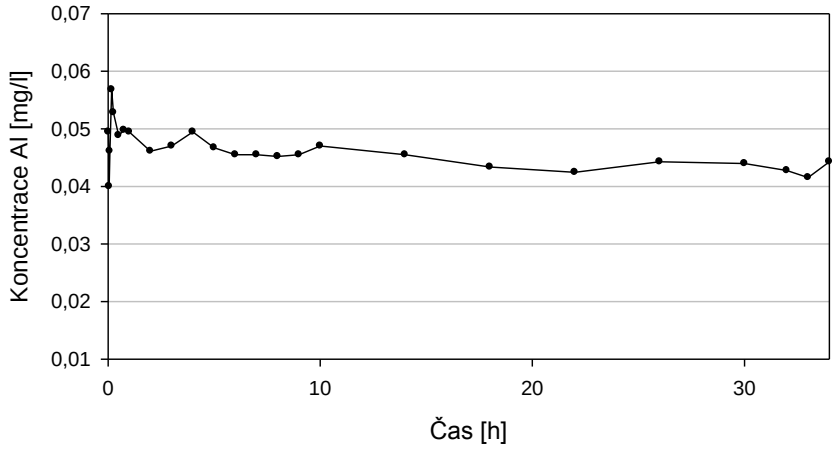
Obrázek 32: Filtrační cyklus na filtru 6 započatý 24.1.2013 (délka 76 hodin, cyklus neukončen).



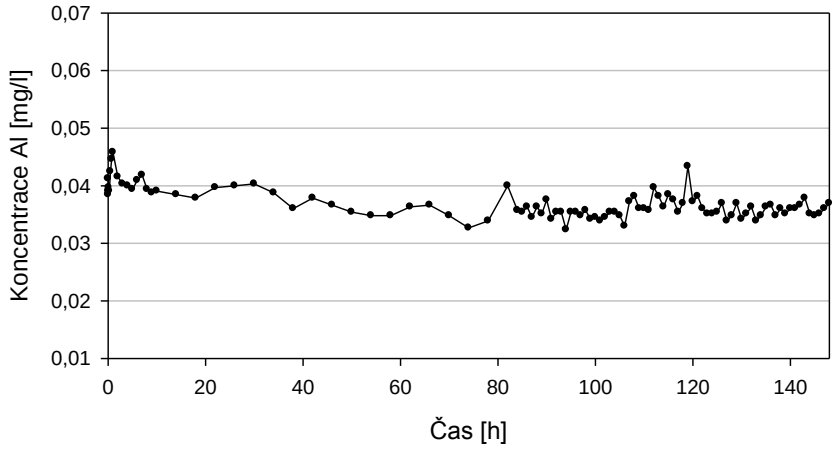
Obrázek 33: Filtrační cyklus na filtru 1 započatý 31.1.2013 (délka 48 hodin, cyklus ukončen).



Obrázek 34: Filtrační cyklus na filtru 6 započatý 31.1.2013 (délka 99 hodin, cyklus neukončen).



Obrázek 35: Filtrační cyklus na filtru 1 započatý 20.2.2013 (délka 34 hodin, cyklus ukončen).



Obrázek 36: Filtrační cyklus na filtru 6 započatý 20.2.2013 (délka 148 hodin, cyklus neukončen).

9.3.Seznam použitých zkratek, symbolů a ukazatelů

Symboly a ukazatele

α_A - stupeň agregace [-]

α_{Al} - účinnost odstranění hliníku [-]

α_D - stupeň destabilizace[-]

α_{DOC} - účinnost odstranění DOC[-]

φ_S - separační účinnost sedimentace[-]

φ_F - separační účinnost filtrace[-]

C_0 - hodnota sledovaného parametru v čase 0, případně v surové vodě [mg/l]

C_5 - hodnota sledovaného parametru po 5 minutách sedimentace [mg/l]

C_{60} - hodnota sledovaného parametru po 60 minutách sedimentace [mg/l]

$C_{F(60)}$ - hodnota sledovaného parametru v odstředěném vzorku po 60 minutách sedimentace [mg/l]

C_F(HM) - koncentrace sledovaného parametru v odstředěném vzorku po homogenizačním míchání [mg/l]

C_F(A) - koncentrace sledovaného parametru v odstředěném vzorku po agregačním míchání [mg/l]

$C_{odst.}$ - koncentrace sledovaného parametru v upravené vodě po odstředění [mg/l]

C_S - koncentrace sledovaného parametru po sedimentaci [mg/l]

C_f - koncentrace sledovaného parametru po filtraci [mg/l]

d - rozměr částice [mm]

G - gradient rychlosti [s^{-1}]

$\bar{G}$ - střední gradient rychlosti [s^{-1}]

P_{MA} - podíl makro-agregátů [-]

P_{MI} - podíl mikro-agregátů [-]

P_{PR} - podíl primárních agregátů [-]

P_{NA} - neagregovaný podíl [-]

v_s - sedimentační rychlost [cm/s]

Zkratky

AM – Agregační Míchání

AOM – Algal Organic Matter

COM – Cellular Organic Matter

DČ – Destabilizační Činidlo

DOC – Dissolved Organic Carbon/rozpuštěný organický uhlík

EOM – Extracellular Organic Matter

F - filtrace

HM – Homogenizační Míchání

KS - Konec Sedimentační nádrže

MA – makro-agregáty

MA – mikro-agregáty

NA – neagregované částice

PR – primární agregáty

S – sedimentace

SD – směrodatná odchylka

SOZ – Sklenicová Optimalizační Zkouška

TA – Test Agregace

THM - trihalogenmethany

TOC – Total Organic Carbon/celkový organický uhlík

ÚV – Úpravna Vody

VN – Vodní Nádrž

ZS – Začátek Sedimentační nádrže