

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Ústav pro životní prostředí

SKLENICOVÁ KOAGULAČNÍ ZKOUŠKA
A JEJÍ VYHODNOCENÍ

Bakalářská práce
studijního oboru Chemie životního prostředí

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně, pod vedením školitelky Ing. Libuše Benešové, CSc. a že jsem všechny použité prameny řádně citovala.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 7. srpna 2008

Poděkování

Chtěla bych poděkovat vedoucí práce Ing. Libuši Benešové, CSc., dále bych chtěla také poděkovat Mgr. Marcele Terrichové za vstřícnou pomoc a rady v laboratoři.

V neposlední řadě bych chtěla poděkovat rodině a přátelům za podporu při studiu.

1. Obsah:

1.	OBSAH:	- 4 -
1.	ÚVOD	- 6 -
2.	DEFINICE PITNÉ VODY	- 7 -
3.	CÍL PRÁCE	- 7 -
4.	NEČISTOTY V POVRCHOVÝCH VODÁCH	- 7 -
4.1.	NEROZPUŠTĚNÉ KOLOIDNÍ LÁTKY	- 7 -
4.2.	ROZPUŠTĚNÉ VYSOKOMOLEKULÁRNÍ ORGANICKÉ LÁTKY	- 7 -
5.	STABILIZAČNÍ MECHANISMY	- 8 -
5.1.	ELEKTRICKÁ DVOJVRSTVA	- 8 -
5.2.	HYDRATAČNÍ OBAL	- 9 -
5.2.1.	HYDROFILNÍ KOLOIDY	- 9 -
5.2.2.	HYDROFÓBNÍ KOLOIDY	- 9 -
5.3.	POTLAČENÍ, ODSTRANĚNÍ STABILIZAČNÍCH MECHANISMŮ	- 10 -
5.3.1.	ÚPRAVOU PH	- 10 -
5.3.2.	SRÁŽENÍM	- 10 -
5.3.3.	PŘÍDAVKEM KOLOIDU S OPAČNÝM ZNAMÉNEM POVRCHOVÉHO NÁBOJE	- 10 -
6.	KOAGULAČNÍ ČINIDLA	- 10 -
6.1.	CHLORID ŽELEZITÝ	- 10 -
6.2.	SÍRAN HLINITÝ	- 11 -
6.3.	SÍRAN ŽELEZITÝ	- 11 -
6.4.	POMOCNÁ KOAGULAČNÍ ČINIDLA:	- 11 -
6.4.1.	PROSTÁ ZATĚŽKÁVADLA	- 11 -
6.4.2.	AKTIVOVANÁ KYSELINA KŘEMIČITÁ	- 11 -
6.4.3.	PŘÍRODNÍ ORGANICKÉ POLYMERY	- 12 -
6.4.4.	SYNTETICKÉ POLYMERY	- 12 -
7.	SAMOTNÝ PROCES KOAGULACE	- 12 -
7.1.	KLASIFIKACE KOAGULAČNÍCH PROCESŮ	- 12 -
7.2.	PROCES KOAGULACE	- 13 -
7.3.	FYZIKÁLNĚ–CHEMICKÉ DĚJE	- 13 -
7.4.	CHEMICKÉ REAKCE	- 13 -
7.5.	FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ KOAGULACI:	- 15 -
8.	STANOVOVANÉ PARAMETRY	- 15 -
8.1.	PH	- 15 -
8.2.	KNK_{4,5}	- 15 -
8.3.	CHSK	- 16 -
8.3.1.	CHSK_{MIN} MANGANISTANOVÁ METODA PODLE KUBELA	- 16 -
8.3.2.	CHSK_{CR} – DICHROMANOVÁ METODA	- 16 -
8.4.	ZBYTKOVÉ ŽELEZO	- 16 -
9.	STANOVENÍ OPTIMÁLNÍ DÁVKY KOAGULAČNÍHO ČINIDLA	- 16 -
10.	AGREGACE ČÁSTIC	- 17 -

11.	LIMITY STANOVOVANÝCH SLOŽEK	- 18 -
12.	DALŠÍ POUŽITÉ CHEMIKÁLIE PŘI KOAGULACI	- 18 -
13.	POJMY	- 18 -
14.	VYHODNOCENÍ KOAGULAČNÍCH TESTŮ	- 20 -
15.	VÝSLEDKY	- 24 -
16.	ZÁVĚR	- 28 -
17.	SEZNAM OBRÁZKŮ	- 29 -
18.	SEZNAM GRAFŮ	- 29 -
19.	SEZNAM TABULEK	- 29 -
20.	LITERATURA	- 29 -

Teoretická část

1. Úvod

Voda je jednou ze základních podmínek existence života na Zemi. Je to rozpouštědlo, ve kterém probíhají veškeré chemické děje v organismu. Lidské tělo obsahuje 70% vody. Ztráta již 20% tělesné vody je smrtelná. Na dehydrataci člověk umírá během cca 7 dnů. Je nenahraditelná a bez ní by nebyl život. [1]

Voda je také nejdůležitější surovinou všech průmyslových odvětví, je používána k chlazení, ohřevu, oplachu, k výrobě elektrické energie a v potravinářství.

Voda pokrývá 71% zemského povrchu. Většinu tvoří slaná voda v oceánech, sladká voda tvoří asi jen 2,5%. 68,5% sladké vody je vázáno v ledovcích. Celkové zásoby vody činí cca 1 385 989 600 km³.

Spotřeba vody činí v ČR cca 100 l/osobu a den. 1/5 lidstva nemá přístup k pitné zdravotně nezávadné vodě. Tři miliony lidí ročně umírají na choroby způsobené kontaminovanou vodou.

Jsou kladeny vysoké nároky na kvalitu vody, hlavně na tu, kterou člověk používá k osobní spotřebě. Nejčastějším zdrojem pitné vody pro člověka je povrchová voda. Ta většinou nevyhovuje hygienickým požadavkům na pitnou vodu, a proto se musí upravovat v úpravárnách vody.

Česká republika využívá k zásobování obyvatelstva pitnou vodou dva zdroje - povrchovou a podzemní vodu. Podzemní vodu není většinou potřeba náročně upravovat, pokud se jedná o kvalitní zdroj. Většina obyvatel je ovšem zásobována vodou z povrchových zdrojů. Tyto zdroje bývají různě znečištěny. Proto voda musí projít řadou úprav než se dostane ke spotřebiteli. Technologie úprav vod se liší podle kvality surové vody. Obecně platí, že čím je kvalitnější surová voda, tím jednodušší je proces úpravy na vodu pitnou. Surová voda musí vyhovovat normě ČSN 75 7214 („Surová voda pro úpravu na vodu pitnou“). Pitná voda musí odpovídat požadavkům na jakost pitné vody stanovené ve Vyhlášce Ministerstva zdravotnictví ČR 376/2000Sb. Vyhláška dále obsahuje požadavky na balenou vodu, rozsah a četnost kontrol dodržení limitů mikrobiologických, biologických, fyzikálně-chemických ukazatelů pitné vody.^{1,9}

2. Definice pitné vody

Výše zmiňovaná Vyhláška definuje pitnou vodu:

„Pitnou vodou je zdravotně nezávadná voda, která ani při trvalém požívání nevyvolá onemocnění nebo poruchy zdraví přítomností mikroorganismů nebo látek ovlivňujících akutním, chronickým či pozdním působením zdraví fyzických osob a jejich potomstva, jejíž smyslově postižitelné vlastnosti a jakost nebrání jejímu požívání a užívání pro hygienické potřeby fyzických osob. Zdravotní nezávadnost se stanoví hygienickými limity mikrobiologických, biologických, fyzikálních a chemických ukazatelů, které jsou upraveny prováděcím právním předpisem.“¹⁶

3. Cíl práce

Ve své bakalářské práci jsem se věnovala procesu koagulace, který je součástí technologie úpravy povrchových vod a sloučeninám, které se k tomuto procesu používají. Vzorky surové vody byly odebírány z řeky Vltavy v Praze – Podolí.

Chemická úprava povrchových vod spočívá ve změně složení příměsí, které mají být odstraněny. V průběhu procesu musí být stabilní částice přidáním chemických činidel přeměněny na agregáty – vločky, které jsou následně separovatelné běžnými separačními postupy jako jsou usazování, flotace, filtrace.

4. Nečistoty v povrchových vodách

Nečistoty v povrchových vodách můžeme rozdělit do dvou skupin:

4.1. Nerozpuštěné koloidní látky

Koloidní látky způsobují zákal a barvu vody. Jsou to tedy zákalotvorné hlinitokřemičitany a jíly, které jsou do povrchových vod splachované z polí. Velikost částic je $10^{-7} - 10^{-4}$ cm. Koloidní částice nacházející se ve vodě mají shodný náboj. To způsobuje, že se navzájem odpuzují a nemohou se shlukovat.

4.2. Rozpuštěné vysokomolekulární organické látky

Do této skupiny patří huminové látky, které se dostávají do povrchových vod v horních

částech toků z rašelinišť a slatin a v dolních částech toků ze sedimentů a biologickou činností organismů. Huminové látky nejsou přesně chemicky definované. Mají poměrně velkou molekulu s benzenovými jádry. Ve své struktuře molekula dále obsahuje hydrofilní silně polární skupiny (-COOH a -OH) v jejich okolí se molekuly silně polárního rozpouštědla vody prostorově orientují a kolem organické makromolekuly vytvářejí prostorově orientovaný hydratační obal. Ten způsobuje vzájemnou odpudivost makromolekul a nemožnost koagulace do větších celků.

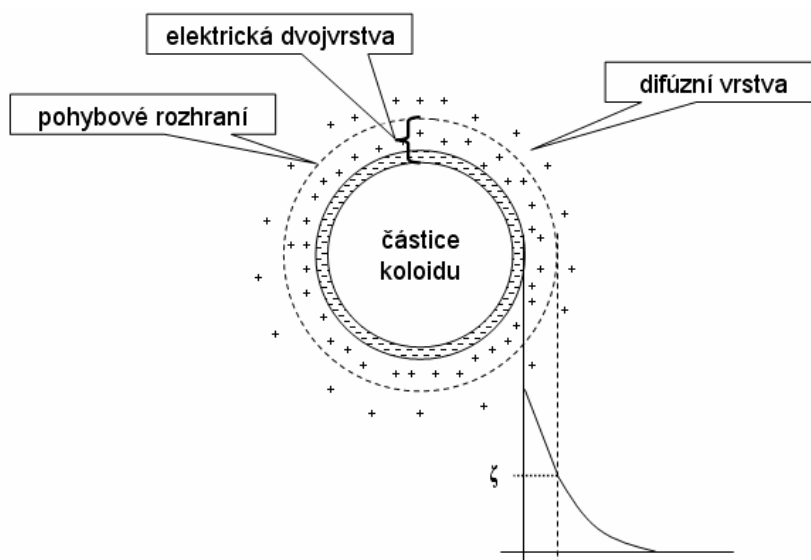
5. Stabilizační mechanismy

Obě zmiňované skupiny látek nelze z vody odstranit běžnými mechanickými postupy jako jsou filtrace nebo sedimentace. Důvodem jsou malé rozměry částic nebo špatné fyzikálně-chemické vlastnosti, např. stabilizační mechanismy, které těmto látkám zabraňují se srážet do větších celků a následně sedimentovat. Hlavním stabilizačním mechanismem je hydratační obal.

5.1. Elektrická dvojvrstva

Elektrická dvojvrstva je útvar složený ze dvou opačně nabitých vrstev, který se vytváří při styku nabitého povrchu tuhé látky s roztokem elektrolytu. Nabitý povrch tuhé látky tvoří tzv. vnitřní vrstvu, k níž jsou elektrostatickými a adsorpčními silami přitahovány ionty převážně opačného znaménka (protiionty), jejichž náboj neutralizuje náboj povrchu - - tzv. vnější vrstva. Pro popis tohoto uspořádání byly vytvořeny různé modely elektrické dvojvrstvy (Helmholtzův, Gouyův-Chapmanův, Sternův). Převládající náboj difúzní vrstvy je stejný jako u vnější vrstvy. Difúzní vrstva spolu s vnější vrstvou kompenzují celkový náboj vnitřní vrstvy.

Na rozhraní pevně navázané vnější vrstvy a vrstvy difúzní se vytváří elektrokinetický potenciál zeta (ξ) jako rozdíl potenciálů vznikající v důsledku rozdílného náboje vnitřní a vnější pevné vrstvy. Hodnota zeta-potenciálu určuje stabilitu koloidu. Při hodnotách potenciálu nad 40mV je koloid stálý, při poklesu pod 30mV nastává pomalá koagulace a při hodnotách blízkých se nule (částice je navenek elektroneutrální) dochází k rychlé koagulaci. Změny zeta-potenciálu jsou vyvolány změnou vnější vrstvy koloidní částice.



Obr. 1 - elektrická dvojrstva

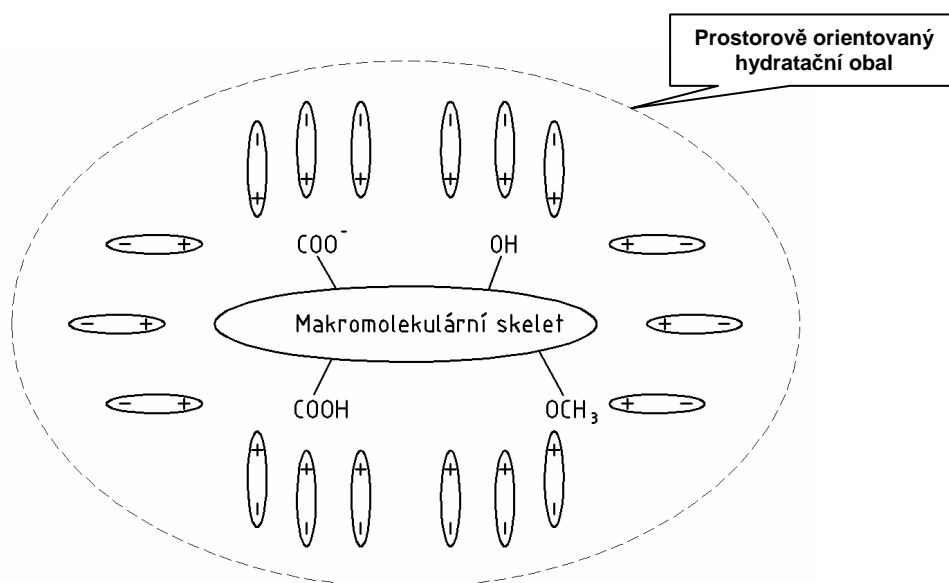
5.2. Hydratační obal

5.2.1. Hydrofilní koloidy

Hydrofilní koloidy obsahují polární skupiny ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$), které se orientují na povrchu koloidní částice, jsou schopné disociace za tvorby solvátového obalu. Snižují ostrost rozhraní mezi koloidní částicí a vodou. K hydrofilním látkám se řadí například želatina, albumin, huminové kyseliny.

5.2.2. Hydrofóbní koloidy

Hydrofóbní koloidy nesou skupiny $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $=\text{CO}$ a $-\text{O}-$. Řadí se k nim hydroxid železitý, hydroxid hlinitý, částice jílu. Způsobují silný zákal.



Obr. 2 - hydratační obal

5.3. Potlačení, odstranění stabilizačních mechanismů

Aby byly výše zmiňované nečistoty odstraněny, je nutné odstranění nebo narušení jejich stabilizačních mechanismů. Toho lze dosáhnout některými fyzikálně-chemickými ději:

5.3.1. úpravou pH

Cílem je potlačit disociaci látek tak, aby se disociovaná funkční skupina převedla na méně polární nedisociovanou formu. Tím se vytvoří tenčí hydratační obal a sníží se tak stabilita makromolekuly. U přírodních vod, kde se vyskytují především látky kyselého charakteru, je zřejmé, že hydratační obal se ztenčí po okyselení vody. U bazických látek je tomu naopak, u nich je nutné koagulovat v alkalickém prostředí. U elektroneutrálních nedisociovaných látek (např. koloidy jílu, hlinitokřemičitany) nemá vliv.

5.3.2. srážením

Přídavkem vhodného chemického činidla je množství organických látek, které jsou přítomné ve vodě, převedeny na nerozpustné sraženiny a u těch se již neuplatňuje stabilizace pomocí hydratačního obalu. Zvětšením poloměru částic dochází ke zmenšení zeta-potenciálu.

5.3.3. přídavkem koloidu s opačným znaménkem povrchového náboje

Při přidání koloidu s opačným znaménkem zeta-potenciálu nastává nábojové vyrovnání přítomných částic nečistot a přidaného koloidu. Vzniknou elektroneutrální vločky – agregáty, které se dají následně shlukovat do větších celků a mechanicky odstraňovat. ⁴

6. Koagulační činidla

Potlačení nebo případné odstranění energetické a stericke bariéry se dosahuje přídavky destabilizačních činidel. Nejčastěji jsou to hydrolyzující hlinité nebo železité soli, méně často kationaktivní polymery.

Mezi nejčastěji používaná koagulační činidla patří chlorid železitý nebo síran hlinitý, ale také síran železitý.

6.1. Chlorid železitý

Chemický vzorec chloridu železitého je FeCl_3 . Je to světle hnědá hygroskopická látka, která se působením vzdušné vlhkosti samovolně roztéká. Používá se jak v elektrotechnice při výrobě plošných spojů, tak i jako vločkovací přísada při čištění odpadních vod. Je to velmi

účinný koagulant, působí i při teplotách nižších jak 4°C. Má velmi dobrou rozpustnost ve vodě 92g/100ml.

6.2. Síran hlinitý

Chemický vzorec je $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Jedná se o základní koagulant, který je vhodný pro výrobu pitné, provozní vody, pro použití při čištění průmyslových odpadních vod. Je dodáván v pevném a kapalném stavu.

6.3. Síran železitý

Chemický vzorec síranu železitého je $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Je to základní koagulační činidlo pro výrobu pitné vody. Produkt se na trhu vyskytuje pod obchodním názvem Preflok.

6.4. Pomocná koagulační činidla:

Kromě hlavních koagulačních činidel se používají ještě pomocná koagulační činidla. Účelem jejich použití je tvorba větších a kompaktnějších vloček, které jsou lépe usaditelné a tím i lépe odstranitelné. Pomocné koagulační prostředky fungují buď na základě zatěžkávadél nebo jde o vysokomolekulární látky s dlouhým polymerním lineárním řetězcem.

Nevýhodou používání pomocných koagulačních činidel je to, že jsou použity další chemikálie, což má vliv na ekonomickou stránku úpravy vody. Další nevýhodou jsou zbytkové koncentrace chemikálií. Tato činidla jsou proto využívána pouze v krajních případech, kdy separace vloček je tak nepříznivá, že bez přídatných činidel se koagulace neobejde.

Pomocná koagulační činidla lze rozdělit do několika skupin :

6.4.1. Prostá zatěžkávadla

jsou zabudována do vločky a díky své vyšší hustotě zvyšují rychlost sedimentace. Jedná se o jemný perlit, mletý vápenec, aktivní uhlí atd. Aktivní uhlí se využívá tam, kde je potřeba odstranit z vody příchut' nebo zápach.

6.4.2. Aktivovaná kyselina křemičitá

V dnešní době se kyselina křemičitá jako pomocný koagulant již nepoužívá. Přípravovala se částečnou neutralizací křemičitanu sodného neboli vodního skla kyselinou sírovou. Právě částečnou neutralizací vznikaly polymerní řetězce polykřemičitanu sodného.

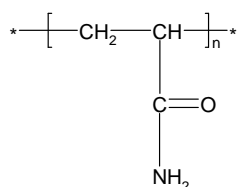
6.4.3. Přírodní organické polymery

Jsou to látky na bázi polysacharidů (většinou škroby). Nevýhodou je, že zbytková koncentrace škrobu zvyšuje obsah organického uhlíku a ten je využitelný pro bakterie, což se může projevit na mikrobiologické kvalitě vody.

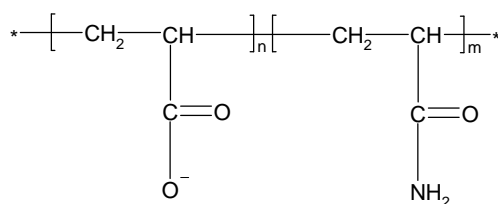
6.4.4. Syntetické polymery

Jedná se o neionogenní, kationaktivní nebo anionaktivní polymery. Dnes jsou to nejrozšířenější přípravky na bázi polyakrylamidu.

Polyakrylamid je neionogenní. Při zabudování disociovatelných skupin (sulfonové nebo kvartérní amoniové skupiny) do struktury polyakrylamidu vznikají anionaktivní nebo kationaktivní struktury.



Obr. 3 - strukturní vzorec polyakrylamidu



Obr. 4 - hydrolyzovaný polyakrylamid

4, 9

7. Samotný proces koagulace

Jde o fyzikálně - chemický proces, při kterém dochází ke shlukování menších částic, vedoucí k vytvoření nové fáze a tím i k makroskopicky nehomogenní disperzní soustavě. Koagulace bývá uplatňována ve větší míře u zakalených vod.

7.1. Klasifikace koagulačních procesů

Podle velikosti změn soustavy lze koagulaci rozdělit na koagulaci skrytou a zjevnou. Při skryté koagulaci agregace nedosáhla takového stupně, aby se změna vlastností viditelně projevila. Při zjevné koagulaci se již změny projevují.

Dále se koagulace dělí na perikinetickou a ortokinetickou. ⁸

7.2. Proces koagulace

Úkolem vodárenské koagulace je vytvořit v povrchové vodě podmínky tak, aby se stabilní nečistoty zbavily svého povrchového náboje a tím se odstranila bariéra pro jejich agregaci do větších a mechanicky odstranitelných celků.

7.3. Fyzikálně–chemické děje

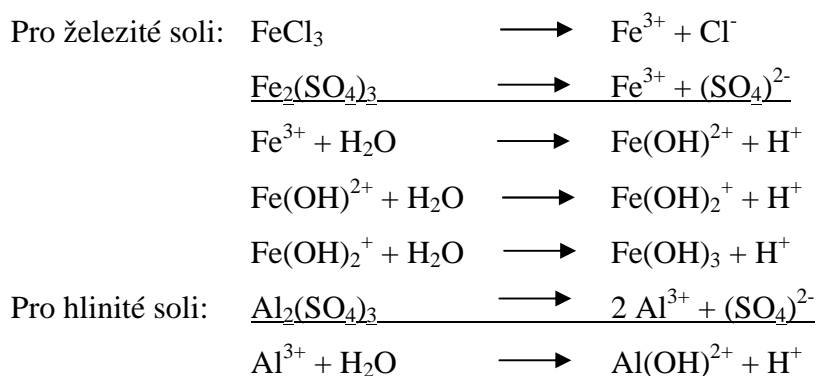
- hydrolýza koagulantů
- destabilizace koloidů
- vlastní koagulace – ta má 2 fáze:

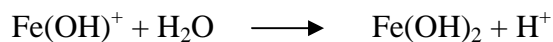
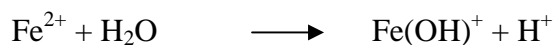
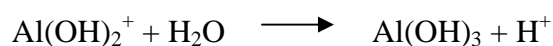
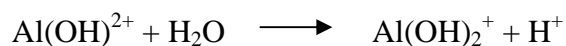
1. fáze - perikinetická – v níž dochází vlivem Brownova pohybu k agregaci částic. Nastává ihned po nadávkování koagulačního činidla. Je závislá na teplotě upravované vody. Účinnost můžeme do jisté míry ovlivnit optimalizací podmínek homogenizačního míchání, které ovlivňuje rychlou a rovnoměrnou dispergaci činidla v celém objemu upravované vody. Dále se vytvářejí podmínky pro průběh hydrolytických reakcí a reakcí, které vedou ke tvorbě destabilizačně účinných hydroxykomplexů. V této fázi nastává rychlé míchání, které je charakteristické vysokou hodnotou středního gradientu až 1000s^{-1} a malou dobou zdržení maximálně do 1 minuty. Po dokonalé homogenizaci nastává 2. fáze.
2. fáze – ortokinetická – nastává tehdy, kdy v důsledku značné velikosti vzniklých částic se již nemůže uplatňovat Brownův pohyb. Dochází zde k nabalování menších částic většími — tvorba makrovloček. Nastává při míchání a sedimentaci. Pro tuto fázi je typické pomalé míchání s hodnotou středního gradientu $30 - 100\text{ s}^{-1}$ a delší dobou zdržení 20 minut.

Dále nastává filtrace a další potřebné úpravy vody.

7.4. Chemické reakce

Nadávkování koagulačního činidla do upravované vody. Ihned po nadávkování nastává hydrolýza:



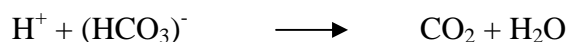


Hydrolyza je závislá na pH a na teplotě.

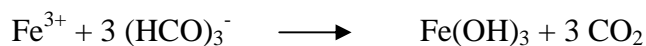
Během hydrolyzy se uvolňují vodíkové ionty H^+ , které musí být neutralizovány, jinak by jejich zvyšující se koncentrace snižovala pH a tedy by se zvyšovala kyselost. To má za následek zpomalování koagulace, která již při nízkých hodnotách pH téměř neprobíhá.

Pro neutralizaci většinou postačuje přirozená kyselinová neutralizační kapacita $\text{KNK}_{4,5}$.

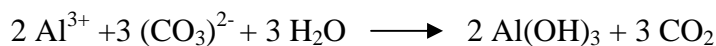
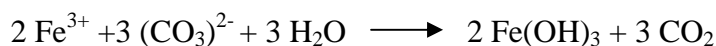
Vodíkové ionty rychle reagují s hydrogenuhličitanovými ionty podle následujícího vztahu



Sumární rovnice (hydrolyzy a neutralizace $\text{KNK}_{4,5}$)



Pokud přirozená $\text{KNK}_{4,5}$ nestačí, je dávka koagulantu příliš vysoká, a vodu je nutné alkalizovat za použití vápna nebo sody:



Účinnou látkou pro destabilizaci nečistot ve vodách nejsou vytvořené hydrolytické produkty, ale meziproducty hydrolyzy – vícejaderné polyhydroxikomplexy. Ty zastávají funkci koloidu s opačným znaménkem povrchového náboje a nábojově neutralizují nečistoty přítomné ve vodě. Sorpcí polyhydroxikomplexů na nečistoty ve vodách vznikají primární destabilizované částice, které jsou již elektroneutrální, vykazující minimální až nulový zeta-potenciál. Jsou schopny při optimálních podmínkách dále koagulovat při vzájemných srážkách do větších celků, které jsou z vody separovatelné. Hydrolytické meziproducty nesou požadovaný (kladný) náboj pouze v kyselé oblasti pH. V kyselém prostředí je koagulace

výhodná i z toho důvodu, že je potlačena disociace ve vodě přítomných hydrofilních látek. Proto se běžná vodárenská koagulace provádí vždy v kyselém prostředí.

Chemické podmínky úpravy vody musí být pro každý typ vody optimalizovány individuálně.

Provádí se proto sklenicové koagulační zkoušky. Ty spočívají v nalezení optimálních dávek koagulantu a nejvhodnějších podmínek pro koagulaci v dané vodě.^{8,9}

7.5. Faktory ovlivňující koagulaci:

- Teplota – závisí na ní proces koagulace, který při nízkých teplotách je pomalejší a při teplotě zhruba 4°C se proces koagulace úplně zastaví,⁹

- pH - při nízkých hodnotách pH koagulace neprobíhá. Optimální rozmezí pH je 5 – 6,8.

Čím nižší hodnota pH, tím je koagulace účinnější a vyšší efekt odstranění organických látek, ale vyšší zbytková koncentrace koagulačního kovu.⁹

8. Stanovované parametry

8.1. pH

Hodnota pH je definována jako záporný dekadický logaritmus aktivity oxoniových kationtů. $\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+}$. Nabývá hodnot v rozmezí od 0 do 14, pH od 0 do 7 je kyselé, 7 je neutrální a hodnoty nad 7 jsou zásadité. Orientační pH se zjišťuje lakmusovým papírkem.

Průměrné hodnoty pH povrchových vod jsou v rozmezí hodnot 6 – 8,5 a mění se v důsledku přítomnosti látek antropogenního nebo přirozeného původu.

Dále se hodnoty pH stanovují pomocí acidobazické titrace nebo potenciometricky pH-metrem.

Potenciometrické stanovení je založeno na měření elektrického potenciálu mezi měrnou (skleněnou) elektrodou a referentní elektrodou.

Jako referentní elektroda je používána elektroda II. druhu – jejíž potenciál se nemění, tedy zůstává při změně prostředí konstantní. Nejčastěji je používána kalomelová nebo argentchloridová srovnávací elektroda.

8.2. $\text{KNK}_{4,5}$

Kyselinová neutralizační kapacita je schopnost vody vázat určité látkové množství kyseliny. Stanovuje se titrací 0,1M HCl s daným indikátorem.

8.3. CHSK

CHSK je chemická spotřeba kyslíku, je definována jako množství kyslíku spotřebované za přesně vymezených uzančních podmínek na oxidaci organických látek ve vodě silným oxidačním činidlem.

8.3.1. $CHSK_{Mn}$ manganistanová metoda podle Kubela

Stanovuje se titrací manganistanem draselným. 100 ml vody, 5 ml kyseliny sírové a 20 ml manganistanu draselného se vaří přesně 10 minut. Poté se přidá 20 ml kyseliny šťavelové a titruje se manganistanem draselným do narůžovělého zbarvení.

8.3.2. $CHSK_{Cr}$ – dichromanová metoda

Stanovuje se titrací dichromanem.

8.4. Zbytkové železo

Stanovuje se spektrofotometricky.

9. Stanovení optimální dávky koagulačního činidla

Optimální dávka koagulačního činidla se zjišťuje laboratorní sklenicovou zkouškou za použití laboratorní míchací kolony. Jedná se o sadu šesti až osmi míchacích míst s kádinkami o objemu jeden až dva litry. Každé míchací místo je opatřeno míchadlem. Během sklenicového koagulačního testu je modelována úprava vody koagulací za použití odstupňovaných dávek koagulačního činidla. Jak již bylo zmíněno, vodárenská koagulace se provádí vždy v kyselém prostředí.

Optimální dávku koagulačního činidla je nutné určit experimentálně. Na dávku koagulantu jsou kladeny dva základní požadavky, aby dávka byla co nejnižší a aby stačila na vyčištění požadované vody. Pro její odhad je užíván následující vzorec, který ovšem nelze považovat za výpočet optimální dávky koagulačního činidla.

$$D = 100 \cdot m,$$

kde D ... dávka koagulačního činidla v mg.l^{-1}

m ... $KNK_{4,5}$ (kyselinová neutralizační kapacita)

100 ... koeficient přepočtu molárních a hmotnostních koncentrací ⁴

10. Agregace částic

Agregace v důsledku tepelného pohybu částic probíhá ihned po nadávkování koagulačního činidla. Je neovlivnitelná a závisí především na teplotě upravované vody. Navazující fáze agregace v důsledku působení tečných sil již může být výrazně ovlivněna. Může být ovlivněna optimalizací podmínek vyvolávající pohyb částic – míchání. Tyto podmínky míchání jsou charakterizovány hodnotou středního gradientu rychlosti G a dobou jejich působení T . S růstem gradientu G roste rychlost agregace částic, ale naopak klesá velikost tvořených vloček - agregátů.

Za předpokladu optimálních podmínek destabilizace je velikost a vnitřní uspořádání vloček ovlivňováno poměrem velikosti tečných a adhezních sil a dobou působení tečných sil. Mohou nastat tři případy:

- tečné síly jsou větší než adhezní - ke spojení částic nedochází a vločky se netvoří
- adhezní síly jsou mnohem větší než tečné – ke spojení částic dochází v místě prvního dotyku a tvoří se velké, vnitřně neuspořádané vločky
- tečné síly jsou o málo větší než adhezní – částice se v okamžiku dotyku po sobě posouvají a zaujímají energeticky stabilní uspořádané polohy, tvoří se malé vločky s uspořádanou vnitřní strukturou.

Při tvorbě vloček se uplatňují dva základní mechanismy. V počáteční fázi působí tepelný pohyb a následně tečné síly. Vnitřní struktura vloček je tedy rozdílná. Vločky vznikající v počáteční fázi se vyznačují volnou strukturou a velikostí do 10^{-5} m. Spojování takto vzniklých vloček mají za následek tečné síly. Jejich velikost ovlivňuje strukturu vzniklých vloček, která určuje výsledné vlastnosti vloček. Znalost vlastností vloček je potřebná pro jejich následný transport, separaci a vlastnosti kalů. Mezi nejvýznamnější vlastnosti vloček patří velikost, hustota a odolnost proti rozbíjení.

Agregující systém obsahuje čtyři typy částic:

- neagregované částice – tvoří je nedestabilizované částice, neagregované destabilizované částice příměsí a částice destabilizačního činidla.
- primární částice – vznikají agregací destabilizovaných částic. Průměrná velikost je 10^{-6} - 10^{-4} m. Struktura primárních částic je kompaktnější. Velikost odpovídá hranici mezi perikinetickou a ortokinetickou fází a jejich pohyb je ovlivňován oběma mechanismy. Tyto částice jsou kineticky nestabilní. Velmi špatně sedimentují, sedimentační rychlost je menší než $0,01 \text{ mm.s}^{-1}$.
- mikročástice – vznikají agregací primárních částic. Jejich velikost je 10^{-4} – 10^{-3} m. Struktura je volnější a hustota nižší. Pohybují se ortokinetickým pohybem, jsou kineticky

nestálé. Voda se projevuje zákalem. Sedimentační rychlost se pohybuje v rozmezí 0,01 až 0,13 mm.s⁻¹.

- makročástice – vznikají agregací mikročastic. Jsou větší než 10⁻³ m. Struktura je volná a hustota je téměř shodná s hustotou prostředí. Stejně jako mikročástice jsou kineticky nestálé a tvoří zákal. Sedimentační rychlost se pohybuje nad rychlostí 0,13 mm.s⁻¹.^{4,5}

11. Limity stanovovaných složek

Tabulka některých fyzikálně chemických ukazatelů převzatých z Přílohy 1 - Vyhlášky Ministerstva zdravotnictví č. 376/2000 Sb.¹⁶

Tab. 1 Fyzikálně chemické ukazatelé pitné vody

Fyzikálně-chemický ukazatel	značení	limit	jednotka	Typ limitu
chemická spotřeba kyslíku podle Kubela	CHSK _{Mn}	3	mg.l ⁻¹	MH
železo	Fe	0,3	mg.l ⁻¹	MH
hliník	Al	0,2	mg.l ⁻¹	MH
celkový organický uhlík	TOC	5	mg.l ⁻¹	MH
vodivost	κ	250	mS.m ⁻¹	MH

12. Další použité chemikálie při koagulaci

Vápnó – oxid vápenatý CaO, používán jako přísada při úpravě vod k úpravě jejího pH.

Soda – jedná se hydrogenuhličitan sodný, chemický vzorec NaHCO₃. Používá se taktéž k úpravě pH vody.

13. Pojmy

- Hodnota středního gradientu – určuje rychlost míchání při koagulaci. Obecně platí, že s růstem středního gradientu rychlost agregace roste a velikost tvořených agregátů – vloček klesá. Rozměr středního gradientu je [čas⁻¹], udává se v jednotkách s⁻¹,⁵

- doba zdržení – počítána z průtoku a objemu nádrže,⁹

- agregace – spojování, seskupování, shlukování,

- agregát – vločka,

- Potenciál, který vzniká na rozhraní pevně navázané vnější vrstvy a difúzní vrstvy. Tedy

rozdíl potenciálů který vzniká v důsledku rozdílných nábojů vnitřní a vnější pevné vrstvy.

Je dvojího druhu:

- elektrokinetický potenciál – tento potenciál se projeví např. při migraci systému roztokem dostatečnou rychlostí, kdy již dojde k odtržení difúzní vrstvy,
- zeta - potenciál (ξ) – je to statická veličina, nemá stejnou velikost pro všechny přítomné koloidní částice, ale vykazuje u všech částic stejné znaménko. Je to v podstatě velikost odpudivých sil, ⁴
- TOC – celkový organický uhlík (TOC – Total Organic Carbon) je parametr ukazující množství organických látek přítomných v daném vzorku vody. Jednotkou je mg.l^{-1} . Jedná se o analytický skupinový ukazatel vyjadřující množství organických látek ve vodě, jenž je využitelný pro stanovení kvality vody a ke sledování emisí vypouštěných do vod, ²²
- κ – kapa – vodivost, jednotkou vodivosti (konduktivity) je siemens S, používanou jednotkou je mS.m^{-1} . Jedná se o převrácenou hodnotu odporu, ²¹
- MH – mezná hodnota - horní hranice rozmezí přípustných hodnot, jejímž překročením ztrácí voda vyhovující jakost v ukazateli, jehož hodnota byla překročena. ⁹

Experimentální část

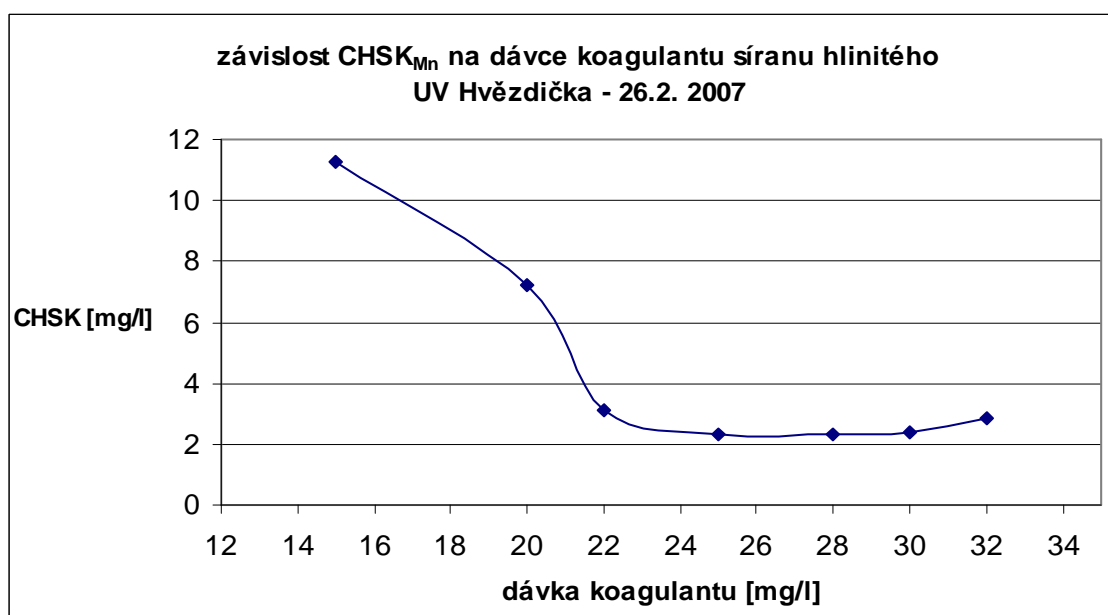
14. Vyhodnocení koagulačních testů

Úpravny vod na nádržích – laboratorní sklenicové koagulační testy není nutné provádět každý den, surová voda nemění tak rychle své složení. Koagulační testy se provádějí 2x až 3x do týdne. Jinak je tomu u tekoucích vod, kdy se složení vody může stále měnit. Proto je nutné v úpravných vod, odebírajících surovou vodu přímo z tekoucích vod, provádět koagulační testy každý den event. i několikrát denně. ⁹

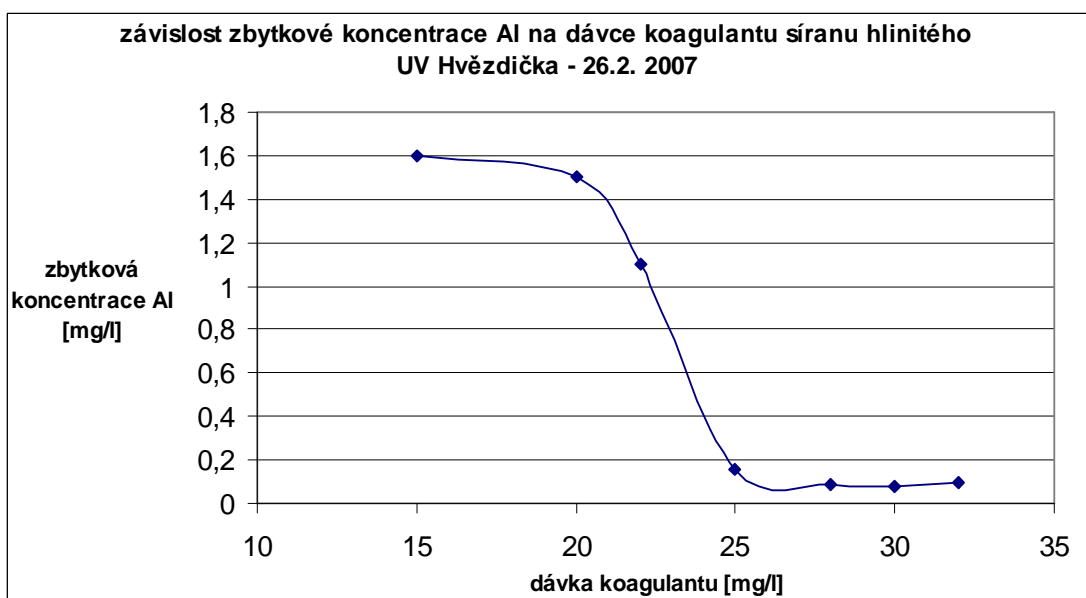
Úpravna vod Hvězdička

Jedná se o úpravnu na nádrži Octárna, která se nachází na Příbramsku. Kvalita surové vody se vyznačuje velice nízkým obsahem rozpuštěných látek, nízkým obsahem vápníku a hořčíku, nízkou hodnotou pH a neutralizační kapacity, vysokým obsahem přírodních organických látek (humínové látky) a zvýšenými obsahy Fe, Mn a Al. Díky nízkému obsahu živin je ve vodě po celý rok přítomno jen malé množství drobných vodních organismů (řas, sinic, rozsivek atd.). Kvalita vody značně kolísá v závislosti na množství a charakteru srážek.

Voda je upravována jednostupňovou úpravou (starší pojem koagulační filtrace) za pomoci koagulačního činidla síranu hlinitého. Optimální dávka se pohybuje v rozmezí od 22 mg.l⁻¹ do 30 mg.l⁻¹.



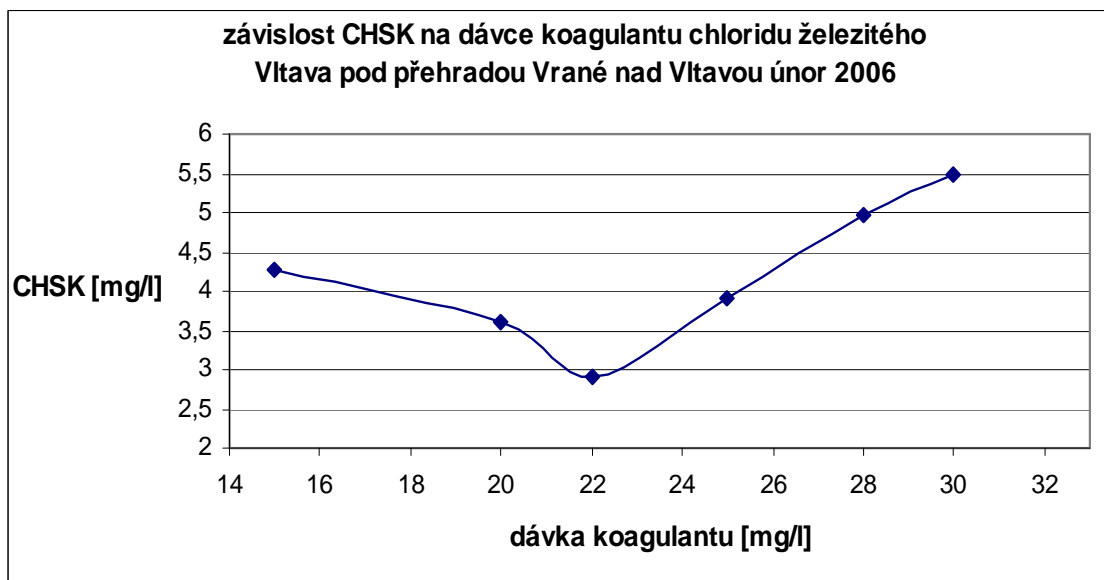
Graf 1: Závislost $CHSK_{Mn}$ na dávce koagulantu síranu hlinitého ¹⁰



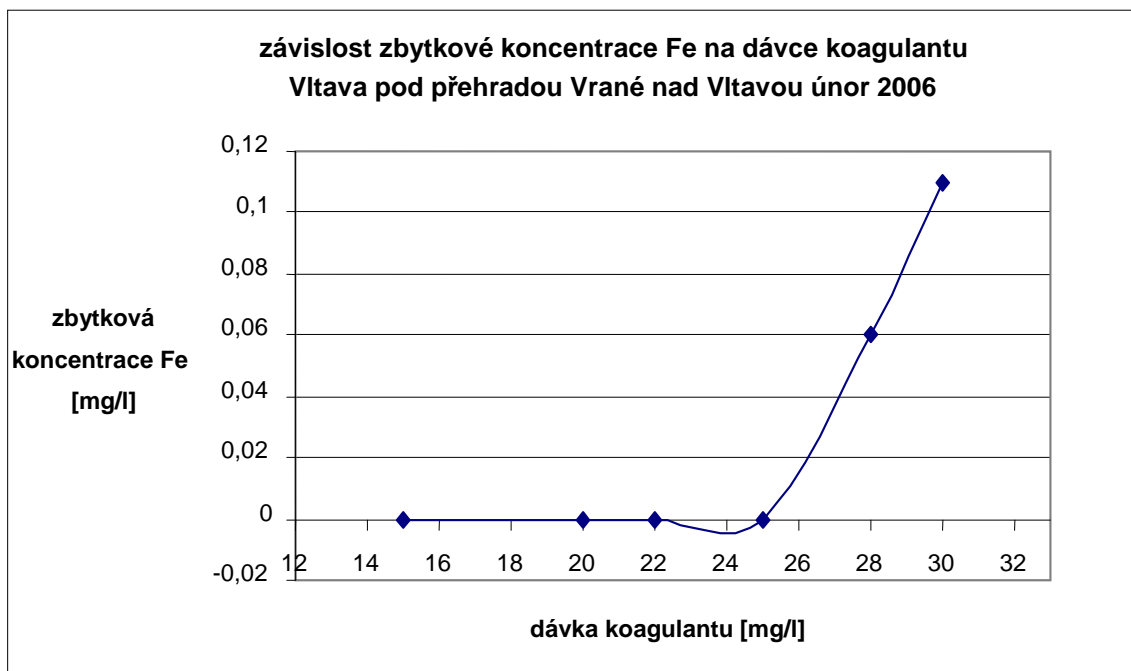
Graf 2: Závislost zbytkové koncentrace hliníku nadávce koagulantu síranu hlinitého ¹⁰

Vltava pod přehradou Vrané nad Labem

Koagulace chloridem železitým. Optimální dávka koagulačního činidla je v rozmezí od 20 mg.l⁻¹ do 25 mg.l⁻¹.



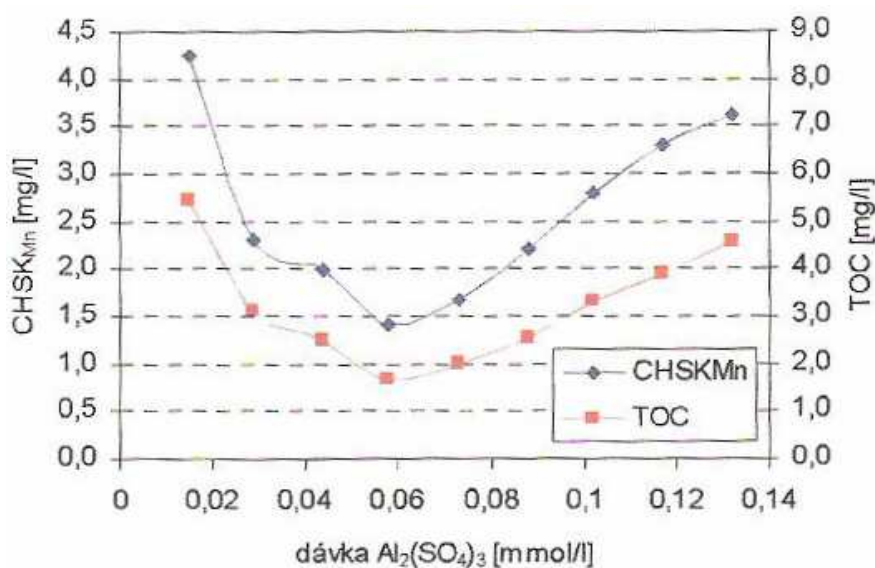
Graf 3: Závislost CHSK_{Mn} na dávce koagulantu chloridu železitého



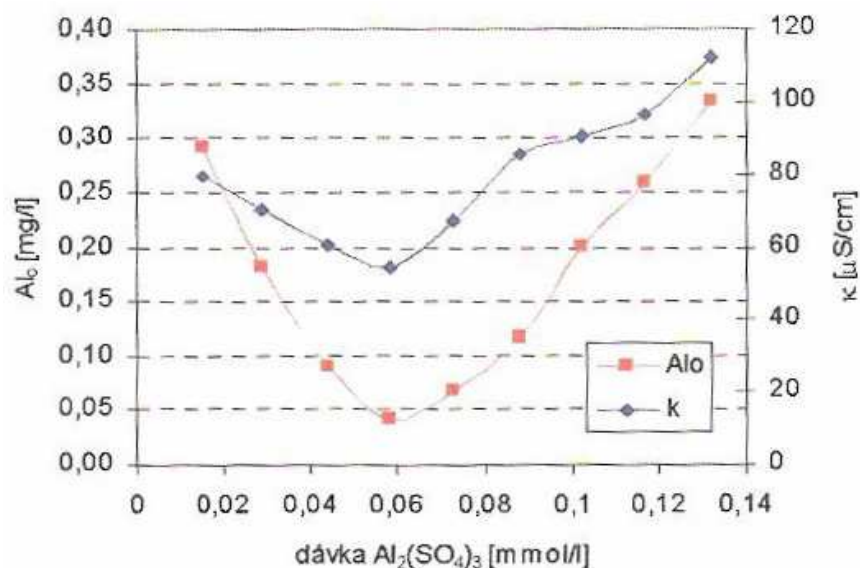
Graf 4: Závislost zbytkové koncentrace železa na dávce koagulantu chloridu železitého

Vodní nádrž Fláje

Vodní nádrž byla vybudována na Flájském potoce, dnes slouží jako zásobárna vody pro oblast severočeské hnědouhelné pánve a k hydroenergetickým účelům. Surová voda se vyznačuje nízkým obsahem solí, hlavním znečištěním jsou zejména organické látky, největší podíl připadá na huminové kyseliny. Nádrž je zajímavá výskytem přirozeného hliníku v surové vodě.



Graf 5: Závislost CHSK_{Mn} a TOC na dávce koagulantu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ^{11, 12}

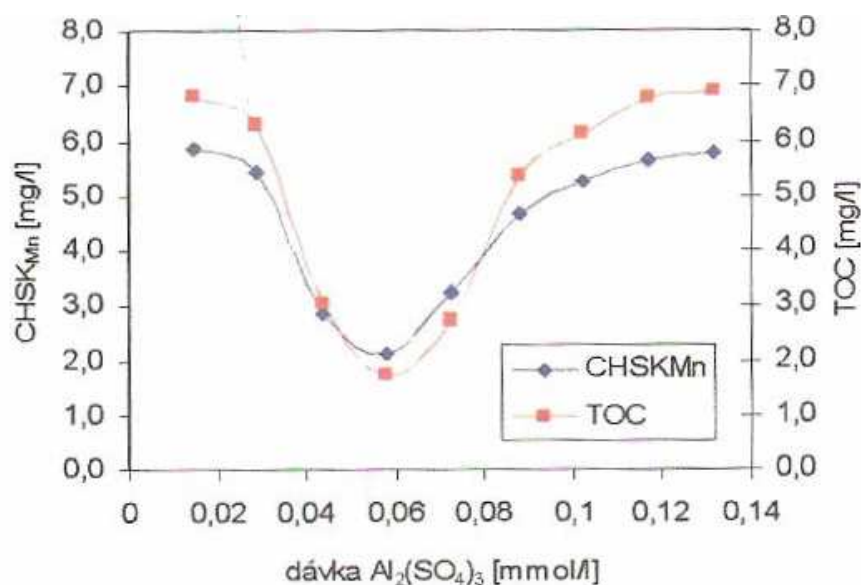


Graf 6: Závislost zbytkové koncentrace Al a κ na dávce koagulantu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ^{11,12}

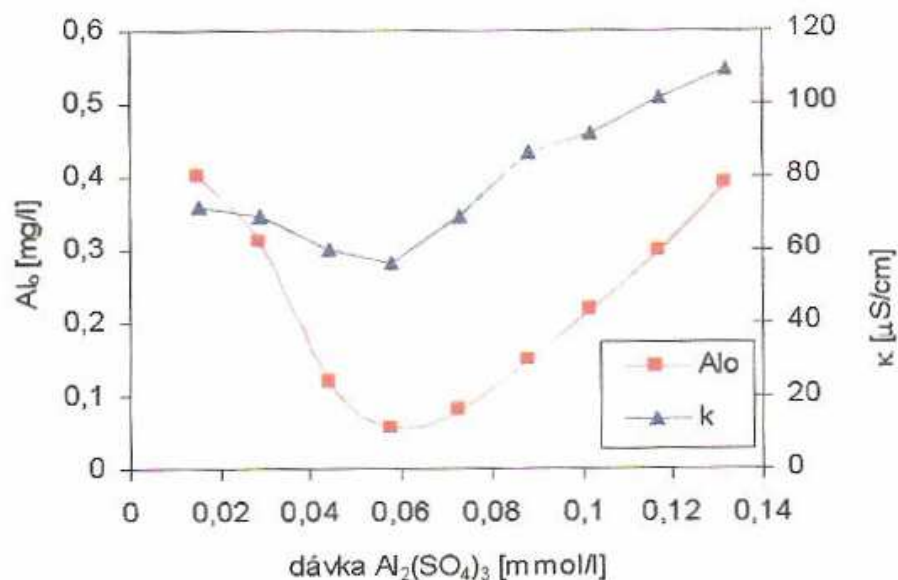
Úpravna vod Souš

Úpravna vody Souš upravuje surovou vodu údolní nádrže Souš v Jizerských horách. Zejména v důsledku vykácení 80 % původních porostů došlo v 80. letech k razantnímu zhoršení kvality surové vody v nádrži. Soušská přehrada je každé jaro uměle vápněna. Při jarním tání způsobuje překyselená voda vymývání hliníku ze žulového podloží a ten se dostává do nádrže. Po vzoru severských zemí se provádí letecké vápnění. Během dvou dnů je do nádrže shozeno téměř 100 tun mletého vápence.

Přehrada Souš zásobuje Jablonecko pitnou vodou. Optimální dávka koagulačního činidla se pohybuje v rozmezí 0,04 až 0,08 mmol.l⁻¹.



Graf 7: Závislost CHSK_{Mn} a TOC na dávce koagulantu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ^{13, 14, 15}



Graf 8: Závislost zbytkové koncentrace Al a κ na dávce koagulantu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ^{13, 14, 15}

Vltava Podolí leden 2008, studená voda

Jedná se o průtokový zdroj vody. Jeho složení se může během dne měnit, proto je nutné provádět koagulační sklenicové zkoušky prakticky každý den. Laboratorní sklenicové koagulační zkoušky, prováděné v profilu Vltava-Podolí v období leden 2008 až červenec 2008 za použití koagulačního činidla chloridu železitého, ukázaly, že optimální dávka koagulačního činidla se pohybuje v rozmezí od 80 mg.l^{-1} do 100 mg.l^{-1} .

15. Výsledky

Z níže uvedených grafů (9 a 10) je patrné, že optimální dávka pro daný typ surové vody bude $92 \text{ mg.l}^{-1} \text{ FeCl}_3$. Pro povolenou koncentraci železa by stačila již dávka $57 \text{ mg.l}^{-1} \text{ FeCl}_3$, ale pro dokonalé odstranění organických látek je nutná vyšší dávka koagulačního činidla.

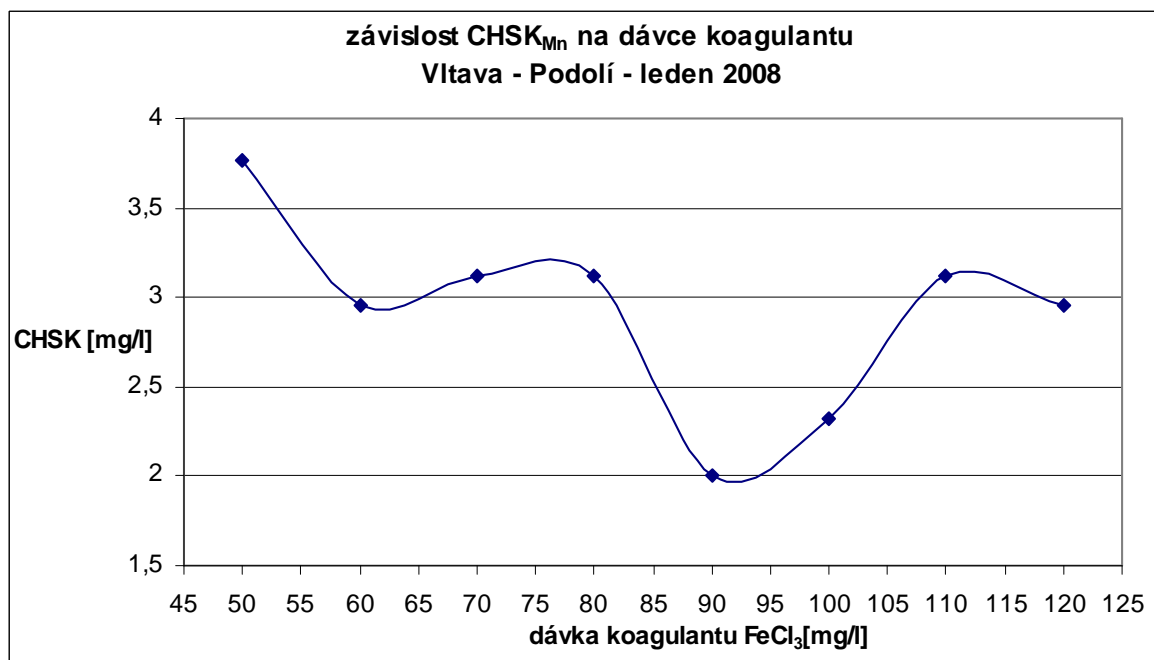
Testy byly opakovány několikrát jak pro studenou vodu (teplota vody se pohybovala od $6,6$ do 8°C), tak pro teplejší jarní a letní vodu (teplota vody se pohybovala v rozmezí $12 - 17^\circ\text{C}$).

Výsledky testů potvrdily, že vody s vyšší teplotou se upravují lépe, než vody studené. Následující tabulka dokumentuje optimální dávky koagulačních činidel pro úpravu surové vody z Vltavy při různých teplotách.

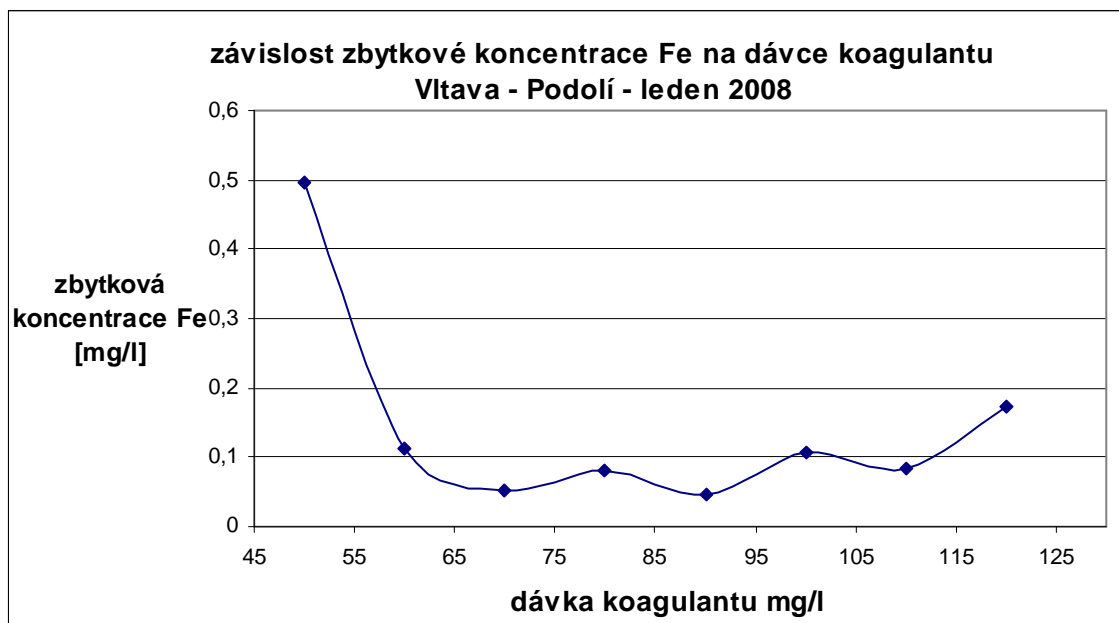
Datum testu	Teplota ve °C	Optimální dávka FeCl ₃ mg/l	Obsah zbytkového Fe mg/l	Obsah zbytkového CHSK mg/l
20. 2. 2008	6,6	97,0	0,05	1,9
27. 2. 2008	7,5	102,3	0,05	1,1
18. 3. 2008	8,0	95,5	0,1	1,8
14. 5. 2008	12,0	87,3	0,12	1,1
18. 6. 2008	14,9	87,5	0,01	1,1
25. 6. 2008	17,0	80,4	0,01	1,2

Tab. 2: Tabulka optimálních dávek koagulačního činidla, zbytkového Fe a CHSK při různých teplotách surové vody

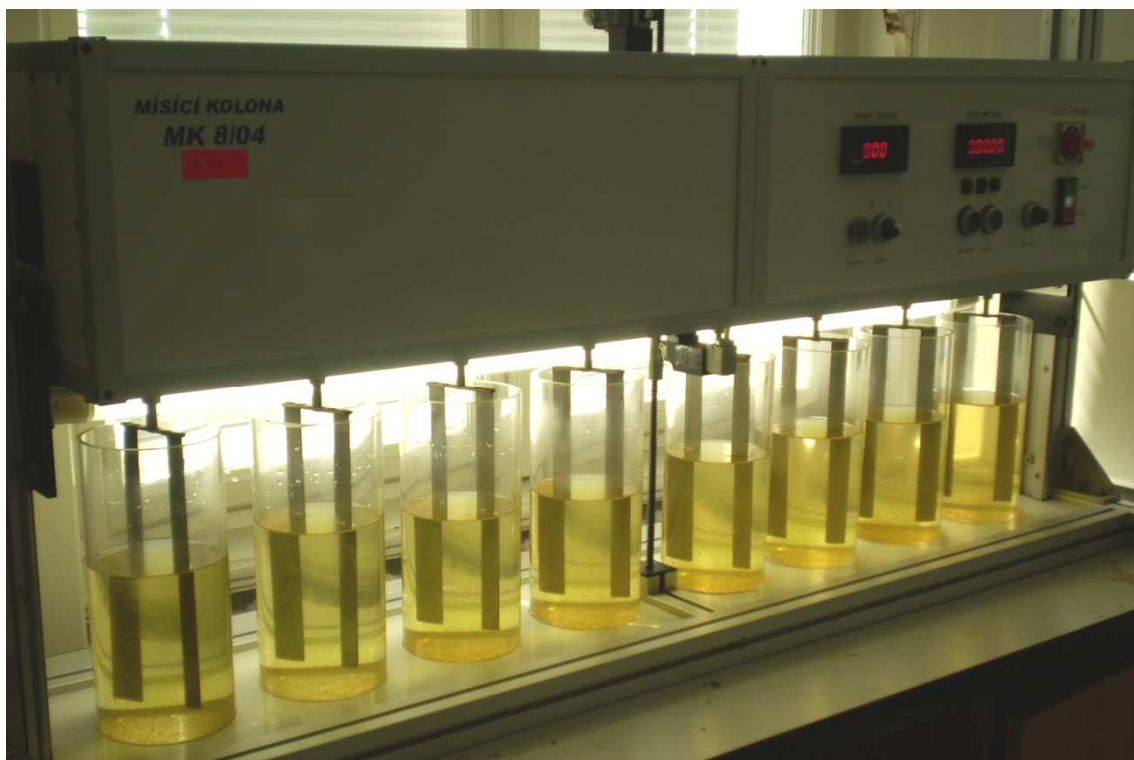
Grafické vyjádření koagulačního testu je na následujících grafech.



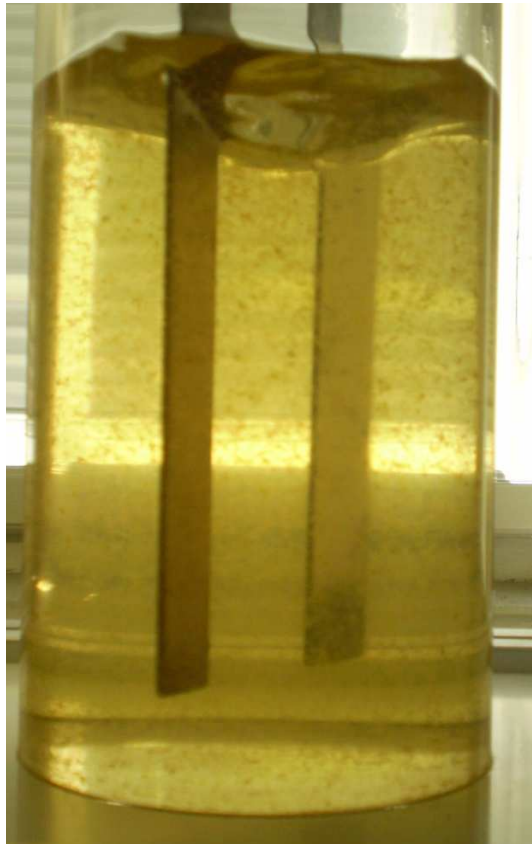
Graf 9: Závislost CHSK_{Mn} na dávce koagulantu chloridu železitého



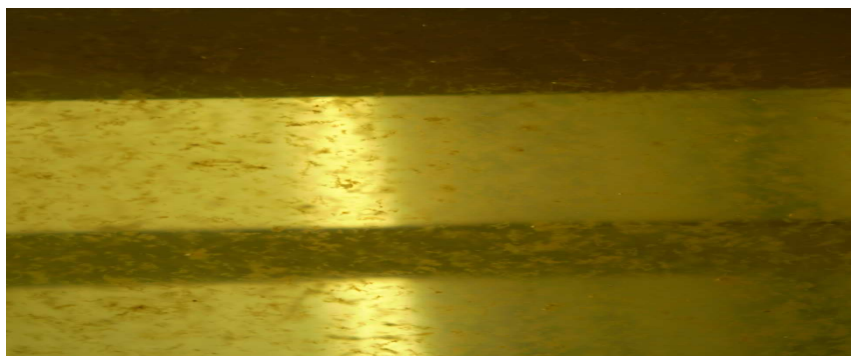
Graf 10: Závislost zbytkové koncentrace železa na dávce koagulantu chloridu železitého



Obr. 5 - laboratorní 8-místná automatická míchací kolona



Obr. 6 - míchání upravované vody a tvorba vloček za použití chloridu železitého



Obr. 7 - detail tvorby agregátů v upravované vodě pomocí chloridu železitého

16. Závěr

Laboratorní sklenicová koagulační zkouška se běžně provádí v úpravárnách vod. Pomocí laboratorní sklenicové koagulační zkoušky se určuje optimální dávka koagulačního činidla. Stanovení optimální dávky je důležité nejen pro kvalitu upravené vody, ale také z ekonomického hlediska. Při vysokých dávkách koagulačního činidla je z vody odstraněno více nežádoucích látek, ale náklady na její úpravu rostou. Naopak při nízkých dávkách koagulačních činidel je cena nízká, ale upravitelnost surové vody je špatná.

Testy agregace se provádějí pro zjištění filtrovatelnosti a sedimentace nečistot. Makročástice sedimentují nejrychleji a jsou nejlépe filtrovatelné. Naopak primární částice a neagregované částice jsou z vody odstraňovány velmi obtížně.

17. Seznam obrázků

Obr. 1 - elektrická dvojvrstva	- 9 -
Obr. 2 - hydratační obal	- 9 -
Obr. 3 - strukturní vzorec polyakrylamidu	- 12 -
Obr. 4 - hydrolyzovaný polyakrylamid	- 12 -
Obr. 5 - laboratorní 8-místná automatická míchací kolona	- 26 -
Obr. 6 - míchání upravované vody a tvorba vloček za použití chloridu železitého	- 27 -
Obr. 7 - detail tvorby agregátů v upravované vodě pomocí chloridu železitého.....	- 27 -

18. Seznam grafů

Graf 1: Závislost $CHSK_{Mn}$ na dávce koagulantu síranu hlinitého	- 20 -
Graf 2: Závislost zbytkové koncentrace hliníku nadávce koagulantu síranu hlinitého	- 21 -
Graf 3: Závislost $CHSK_{Mn}$ na dávce koagulantu chloridu železitého	- 21 -
Graf 4: Závislost zbytkové koncentrace železa na dávce koagulantu chloridu železitého..	- 22 -
Graf 5: Závislost $CHSK_{Mn}$ a TOC na dávce koagulantu $Al_2(SO_4)_3$	- 22 -
Graf 6: Závislost zbytkové koncentrace Al a κ na dávce koagulantu $Al_2(SO_4)_3$	- 23 -
Graf 7: Závislost $CHSK_{Mn}$ a TOC na dávce koagulantu $Al_2(SO_4)_3$	- 23 -
Graf 8: Závislost zbytkové koncentrace Al a κ na dávce koagulantu $Al_2(SO_4)_3$	- 24 -
Graf 9: Závislost $CHSK_{Mn}$ na dávce koagulantu chloridu železitém	- 25 -
Graf 10: Závislost zbytkové koncentrace železa na dávce koagulantu chloridu železitém.	- 26 -

19. Seznam tabulek

Tab. 1 Fyzikálně chemické ukazatelé pitné vody.....	- 18 -
Tab. 2: Tabulka optimálních dávek koagulačního činidla, zbytkového Fe a CHSK při různých teplotách surové vody.....	- 25 -

20. Literatura

[1] www.cs.wikipedia.org

[2] VOHLÍDAL, JIŘÍ; ŠTULÍK, KAREL. *Chemické a analytické tabulky*. 1. vyd. Praha : Grada Publishing, 1999.– wiki chlorid zelezitý

[3] <http://androchema.takeit.cz/fix-c-12-chlorid-zelezity-472452?147827> 20.6.2008

- [4] Strnadová, Nina; Janda, Václav. Technologie vody I. 2.vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 1999..266 stran
- [5] Optimalizace podmínek míchání a provozní ověření účinnosti míchání děrovanými stěnami – Mutl, Silvestr. RNDr.; Tomášková, Lenka.Mgr., Pivokonský, Martin, RNDr.; ústav pro hydrodynamiku AV ČR,
- [6] www.prochemie.cz/chemikalie.htm 22.6.2008
- [7] <http://www.chemicke-listy.cz/cz/authors.html> 24.7.2008
- [8] Chemické a technologické procesy úpravy vod – Ladislav Žáček, NOEL 2000 s.r.o. 1999 1.vydání 239 stran
- [9] konzultace s Ing. L. Benešovou, CSc.
- [10] <http://www.1scv.cz/dokument.php?cislo=56> 22.7. 2008
- [11] <http://www.czecot.com/cz/results/turobjekty-info.php?id=4422> 22.7.2008
- [12] http://cs.wikipedia.org/wiki/Vodn%C3%AD_d%C3%ADlo_Fl%C3%A1je 22.7.2008 flaje
- [13] <http://www.volny.cz/wet-team/projekty/sous.htm> 22,7.2008 Sous
- [14] http://cs.wikipedia.org/wiki/Vodn%C3%AD_n%C3%A1dr%C5%BE_Sou%C5%A1 22.7.2008
- [15] <http://www.turistika.cz/turisticke-cile/detail/prehrada-sous> 22.7.2008
- [16] Zákon č. 376/2000 Sb. *o požadavcích na pitnou vodu a rozsah a četnost její kontroly*. Sbírka zákonů 2000, Příloha 1 - Mikrobiologické, biologické, fyzikální a chemické ukazatele pitné vody a balené pitné vody a jejich hygienických limitů
- [17] <http://www.trigacolor.cz/eos/dokumentace/BL%20p%C5%99ed%201.5.2004/Zachemo/S%C3%ADran%20%C5%BEelezit%C3%BD%20-%20PREFLOC.xls> 24.7.2008
- [18] <http://www.prochemie.cz/chem/tech-list-als-siran-hlinity-tekuty.pdf>
- [19] http://www.petrachem.cz/data/b_listy/bl-chlorid_zelezity.pdf
- [20] http://cs.wikipedia.org/wiki/V%C3%A1pno_%28materi%C3%A1l%29 24.7.2008
- [21] <http://www.aquar.cz/vodivost.html> 24.7.2008
- [22] http://cs.wikipedia.org/wiki/Celkov%C3%BD_organick%C3%BD_uhl%C3%ADk
- [23] Tomášková Lenka : Optimalizace úpravy huminových vod, PřF UK -ÚŽP diplomová práce, 2004
- [24] Nábělková Jana : Posouzení kvality vody ve Vltavě vzhledem k její upravitelnosti na vodu pitnou. PřF UK -ÚŽP diplomová práce, 2000
- [25] Ministerstvo zdravotnictví a MŽP ČR: Metodická příručka pro analýzu pitných vod a jejich zdrojů. Praha , 1991