

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Ústav pro životní prostředí

Ústav pro hydrodynamiku AV ČR, v. v. i.



Monika Filipenská

**Vliv organických látek produkovaných fytoplanktonem
na charakter agregátů tvořených koagulací/flokulací
při úpravě vody**

*The influence of algal organic matter on the character
of aggregates formed during the coagulation/flocculation process in
drinking water treatment*

Typ závěrečné práce:
Diplomová práce

Vedoucí práce: doc. RNDr. Martin Pivokonský, Ph.D.

Praha, 2017

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Praha, 2017

Podpis

Děkuji všem, kteří přispěli ke vzniku této práce. Zvláště Martinu Pivokonskému a pracovníkům Ústavu pro hydrodynamiku AV ČR, v. v. i., zejména pak Lence Čermákové, Kateřině Novotné a Lence Pivokonské za ochotnou pomoc a trpělivou podporu.

Obsah

Obsah	4
Seznam zkratk a symbolů	6
ABSTRAKT	8
ABSTRACT.....	9
1. ÚVOD.....	10
2. TEORETICKÁ ČÁST	13
2.1. Tvorba suspenze a vlastnosti agregátů	13
2.2. Agregace	13
2.2.1. Pohyb agregátů v kapalině.....	14
2.2.2. Agregace a rozbíjení agregátů	17
2.2.2.1. Velikost agregátů	19
2.2.2.2. Uspořádání agregátu, jeho hustota a struktura	20
2.2.3. Vliv doby míchání	21
2.3. Literární přehled.....	22
2.4. Mechanismy koagulace znečišťujících příměsí	24
2.4.1. Koagulace částic jílovitých minerálů.....	24
2.4.2. Charakterizace AOM a jejich koagulace	25
3. PRAKTICKÁ ČÁST	29
3.1. Materiál a metodika.....	29
3.1.1. Charakterizace kaolinitových částic	29
3.1.2. Charakterizace sinicových peptidů/proteinů.....	29
3.2. Experimenty	30
3.2.1. Suspenze	30
3.3. Taylor – Couettův reaktor	31
3.4. Obrazová analýza	33
3.5. Zpracování dat.....	37
3.6. Reprodukovatelnost výsledků	39
4. VÝSLEDKY A DISKUZE	41
4.1. Vlastnosti agregátů.....	41
4.1.1. Vlastnosti agregátů tvořených koagulací kaolinitových částic.....	41
4.1.2. Vlastnosti agregátů tvořených koagulací COM peptidů/proteinů	46
4.1.3. Vlastnosti agregátů tvořených koagulací směsí kaolinitových částic a COM peptidů/proteinů	51
4.2. Srovnání podle charakteru příměsí.....	55

4.3.	Vliv G na vlastnosti agregátů v závislosti na charakteru znečišťující příměsi	61
4.4.	Praktické aspekty práce.....	66
5.	ZÁVĚR	69
6.	LITERATURA.....	72
7.	PŘÍLOHY	80

Seznam zkratek a symbolů

AOM (Algal Organic Matter) – organické látky pocházející z fytoplanktonu

COM (Cellular Organic Matter) – celulární organické látky

DOC (Dissolved Organic Carbon) – rozpuštěný organický uhlík

EOM (Extracelullular Organic Matter) – organické látky produkované fytoplanktonem

KNK – kyselinová neutralizační kapacita

TC – Taylor–Couettův reaktor

A – agregace částic

A (m^2) – plocha částice

Br (Break up) – rozbíjení

C (-) – konstanta pevnosti agregátů

D_2 (-) a D_{pf} (-) – fraktální dimenze

d (m) – vzdálenost

$d_{av/max}$ (m; μm) – průměrný/maximální průměr

F (N) – tečná/ hydrodynamická síla

f (s^{-1}) – frekvence

G (s^{-1}) – gradient rychlosti

G_{kr} (s^{-1}) – kritický gradient rychlost

g ($m.s^{-2}$) – gravitační konstanta

H (m) – výška válce

i, j, k, m (m; μm) – velikost částice

J (N) – adhezní síla

k ($J.K^{-1}$) – Boltzmanova konstanta

l (m) – vzdálenost středů dvou částic

M (N.m) – kroučící moment

N, n (-) – počet částic

P (m) – obvod

P_i (J) – disipace energie

Re (-) – Reynoldsovo číslo

S (m^2) – plocha

r (m) – poloměr

$S(m), S(k)$ (počet částic. s^{-1}) – rychlost fragmentace

T (K) – teplota

V (m^3) – objem

v ($m.s^{-1}$) – rychlost

α (-) – kolizní účinnost

α_{ij} ($J.m^{-6}$) – van der Waalsova (Londonova) konstanta

β (s^{-1}) – kolizní frekvence

β (-) – geometrický faktor pro tvorbu dvojic

Γ (-) – poměr výšky válce a šířky mezery (aspect ratio)

γ (-) – míra rozbití agregátů

$y(m,k)$ – distribuční funkce

ε ($m^2.s^{-3}$) – střední rychlost disipace kinetické energie

η (m) – Kolmogorovo mikroměřítko

η (-) – poměr poloměrů válců (radius ratio)

μ ($N.s.m^{-2}$) – dynamická viskozita

ν ($m^2.s^{-1}$) – kinematická viskozita

ρ_p ($kg.m^{-3}$) – hustota částic

ρ_l ($kg.m^{-3}$) – hustota kapaliny

ϕ ($^\circ$; rad) – orientovaný úhel

ω ($rad.s^{-1}$) – úhlová rychlost

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá studiem vlivu kaolinitových částic (reprezentujících látky tvořící základ vody) a peptidové/proteinové složky COM (Cellular Organic Matter) produkovaných sinicí *Microcystis aeruginosa* na velikost, strukturu a tvar tvořených agregátů v proměnných hydrodynamických podmínkách (gradientu rychlosti) při úpravě vody. Agregace probíhala v Taylor–Couettově reaktoru. Koagulace vybraných typů znečišťujících příměsí (kaolinitové částice, COM peptidy/proteiny a jejich směs) probíhala pomocí síranu hlinitého a síranu železitého. Vzniklé agregáty byly hodnoceny ve fázi homogenní velikosti (steady state) po 60 min míchání pomocí ukazatelů: velikost (poloměr) agregátů, fraktální dimenze D_2 a D_{pf} a velikostní distribuce. Bylo zjištěno, že velikost agregátů je závislá na typu koagulačního činidla, typu koagulované příměsí a aplikovaném gradientu rychlosti. S rostoucím gradientem rychlosti se velikost agregátů zmenšuje. Železité koagulační činidlo produkuje větší agregáty než hlinité koagulační činidlo. Podle příměsí roste velikost agregátů v pořadí kaolinit < COM < kaolinit + COM. Struktura agregátů se stává kompaktnější s gradientem rychlosti. Při použití hlinitého koagulačního činidla vznikají ve srovnání s činidlem železitým kompaktnější agregáty (mají vyšší hodnotu D_2). Kompaktnost agregátů klesá v pořadí kaolinit > COM > kaolinit + COM, a to bez ohledu na použité koagulační činidlo. Tvar agregátů (fraktální dimenze D_{pf}) se stává pravidelnějším (nabývá tvar koule) s rostoucí hodnotou gradientu rychlosti. Hodnota D_{pf} se zvyšuje v pořadí kaolinit < COM < kaolinit + COM. Bylo zjištěno, že velikost agregátů se na aplikovaném gradientu rychlosti nemění plynule, jak bylo doposud předpokládáno, ale při překročení hodnoty tzv. kritických gradientů rychlosti, dochází k její prudké změně. Tyto změny se liší na základě charakteru koagulovaných příměsí a byly vysvětleny pomocí rozdílných interakcí mezi znečišťující příměsí a koagulačním činidlem.

Klíčová slova

AOM - Algal Organic Matter, Koagulace, Agregace, Gradient rychlosti, Struktura agregátů, Úprava vody

ABSTRACT

This thesis is focused on the influence of kaolinite particles (that represent turbidity) and peptides/proteins derived from COM (Cellular Organic Matter) of cyanobacteria *Microcystis aeruginosa* on size, structure and shape of aggregates formed by different hydrodynamic forces during water treatment. Aggregation was conducted in Taylor-Couette reactor. Abovementioned compounds (kaolinite, COM peptides/proteins and their mixture) were coagulated by using aluminium sulphate or ferric sulphate. Aggregates were evaluated at steady state phase (after 60 minutes of mixing) when their size is homogeneous. The evaluated parameters were: size (diameter) of aggregates, fractal dimension D_2 and D_{pf} and size distribution. It was found that the size is dependent on the type of coagulant and polluting particles and on velocity gradient. The size of aggregates decreases with increasing velocity gradient. Ferric coagulant gives bigger aggregates compared to alum. The influence of impurities is as follows: the size of aggregates increases in ascending order kaolinit < COM < kaolinit + COM. The structure of aggregates becomes more compact with increasing velocity gradient. Aggregates produced by alum are more compact (higher D_2 value in comparison with ferric coagulant. The compactness of aggregates is dependent on the type of impurities (ascending order kaolinit > COM > kaolinit + COM) but there is no effect of the type of coagulant. The shape of aggregates (fractal dimension D_{pf}) becomes more regular (closer to spherical shape) with increasing velocity gradient. The value of D_{pf} increases in order kaolinit < COM < kaolinit + COM. It was found that the size of the aggregates does not change smoothly with velocity gradient (as assumed previously) - there is a critical value of velocity gradient at which a significant change of size occurs. This phenomenon depends on the character of interacting particles and on the mechanism of coagulation.

Keywords

AOM - Algal Organic Matter, Coagulation, Aggregation, velocity gradient, Aggregate structure, Water treatment

1. ÚVOD

O vlivu složení a struktury znečišťujících příměsí (anorganické/organické látky, velikost molekul, velikost a charakter povrchového náboje, hydrofobicita molekul atd.) na charakter agregátů vznikajících při úpravě vody koagulací/flokulací existuje ve srovnání s ostatními aspekty koagulace/flokulace (vliv dávky koagulačního činidla a reakčního pH, vliv teploty, hydrodynamické podmínky míchání atd.) velmi málo informací a to přesto, že strukturní vlastnosti vytvořených agregátů (velikost, tvar, vnitřní struktura, hustota) mají významný vliv na účinnost jejich separace a tím i na celý proces úpravy vody (Pivokonský a kol., 2016).

Proces tvorby agregátů zahrnuje dílčí mechanismy, kterými jsou především agregace (spojování agregátů ve větší celky), rozbíjení (rozpad agregátů na menší celky) a restrukturalizace (změna vnitřní struktury agregátů, případně jejich povrchové obrušování) (Sonntag a Russel, 1986; Oles, 1992; Selomulya a kol., 2003; Jarvis a kol., 2005; Mutl a kol., 2006; Soos a kol., 2007; Bubáková a kol., 2013). Rychlost agregace, rozpad agregátů či jejich morfologické vlastnosti jsou závislé na poměru mezi hydrodynamickou (tečnou) silou F a adhezní silou J . Hydrodynamická síla vzniká v důsledku proudění kapaliny okolo částice a je daná velikostí gradientu rychlosti (smykové deformace) G , namáhanou plochou částice A a dynamickou viskozitou kapaliny η . Adhezní síly jsou dány součtem všech přitažlivých sil působících mezi interagujícími částicemi (např. Van der Waalsovými silami, elektrostatickými nebo hydrofobními interakcemi). Pevnost, tvar a struktura tvořených agregátů pak závisí zejména na charakteru primárních částic znečišťujících příměsí (případně koagulačního činidla), jejich složení a koncentraci (Tambo a Hozumi, 1979a; Spicer a Pratsinis, 1996a; Jarvis a kol., 2005). Platí, že pokud v systému převládají přitažlivé síly ($J > F$), dochází k agregaci. Jestliže převládají hydrodynamické síly ($F > J$), k tvorbě agregátů vůbec nedochází nebo nastává rozpad již dříve vytvořených agregátů. V případě, že jsou tyto síly v rovnováze, dochází k restrukturalizaci stávajících agregátů. Hydrodynamika procesu agregace je ovlivněna gradientem rychlosti míchaného objemu, který závisí na tvaru (geometrii) míchací nádoby a míchadel a rychlosti míchání (Bouyer a kol., 2004; Serra a kol., 2008). Podrobně je problematika vzájemného poměru hydrodynamických a

adhezních sil na charakter tvořených agregátů popsána v literatuře (Jarvis a kol., 2005; Pivokonský a kol., 2011; Bubáková a kol., 2013).

Protože proces agregace zásadním způsobem ovlivňuje účinnost úpravy vody koagulací/flokulací byla mu doposud věnována značná pozornost. Naprostá většina doposud publikovaných prací se však zabývá pouze jedním aspektem agregace, a to vlivem hydrodynamických sil na strukturní vlastnosti agregátů případně na účinnost jejich separace (Sonntag a Russel, 1986; François, 1987; Oles, 1992; Spicer a kol., 1996; Tambo a Hozumi, 1979a; Selomulya a kol., 2003; Jarvis a kol., 2005; Mutl a kol., 2006; Soos a kol., 2007; Pivokonský a kol., 2011; Bubáková a kol., 2013). Studie, které by se věnovaly vlivu adhezních sil na vlastnosti agregátů, zcela chybí. V současné době existuje pouze několik málo prací zabývajících se vlivem hydrodynamických sil na strukturu agregátů při úpravě přírodních vod (Mutl a kol., 2006; Pivokonská a Pivokonský, 2006; Pivokonský a kol., 2011; Bubáková a kol., 2013). Nicméně ani tyto práce se nezabývají detailně vlivem složení nebo charakterem znečišťujících příměsí na průběh agregace.

Vliv vlastností znečišťujících příměsí (jejich složení, koncentrace, velikost molekul/částic atd.) na charakter tvořených agregátů (velikost, tvar, struktura, hustota a pevnost) a jejich následný vliv na separační účinnost agregátů nejsou dosud známy a to přesto, že existují příklady z praxe, které potvrzují, že složení znečišťujících příměsí má na průběh agregace značný vliv. Takovým typickým příkladem je výskyt látek produkovaných fytoplanktonem, tzv. AOM (Algal Organic Matter), o kterých se z praxe ví, že na proces agregace mají značný dopad. Vliv AOM na agregaci představuje v současné době pravděpodobně jednu z nejméně probádaných ale zároveň nejperspektivnějších oblastí výzkumu zaměřeného na procesy úpravy vody (Pivokonský a kol., 2016).

Hypotézy:

- Typ znečišťujících příměsí významně ovlivňuje charakter tvořených agregátů. Agregáty vzniklé koagulací AOM mají jiné vlastnosti (velikost, tvar, strukturu) oproti agregátům vzniklým koagulací příměsí tvořících zákal (hlinitokřemičitany).

- Polymerní charakter a velký povrchový náboj AOM vede k vzniku větších a pevnějších agregátů než v případě agregátů vzniklých koagulací hydrofobních hlinitokřemičitanových (kaolinitových) částic.
- Průběh závislosti velikosti agregátů na velikosti aplikovaného gradientu rychlosti nemá monotónní charakter a je tvořen několika dílčími úseky v závislosti na změně poměru adhezních a tečných sil.
- Agregáty tvořené pomocí koagulace železitým koagulačním činidlem jsou ve srovnání s agregáty tvořenými činidlem hlinitým větší, mají méně pravidelný tvar a volnější strukturu.

Cíl práce:

Hlavním cílem práce je popsat vliv znečišťujících příměsí, konkrétně kaolinitových částic reprezentujících látky tvořící zákal (hlinitokřemičitany) a organických látek produkovaných fytoplanktonem AOM (*Algal Organic Matter*), na velikost, strukturu a tvar tvořených agregátů při úpravě vody.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Tvorba suspenze a vlastnosti agregátů

Proces koagulace/flokulace vedoucí k tvorbě částic (agregátů) běžnými způsoby separovatelnými z vody (sedimentace, flotace, filtrace) je tvořen dvěma na sebe navazujícími procesy – destabilizací a agregací. Destabilizace (proces odstraňující energetické bariéry mezi částicemi) je nezbytnou podmínkou následné agregace a je zpravidla dosahována přidáním činidel s opačným nábojem, než je náboj částic znečišťujících příměsí, nejčastěji pak pomocí solí hydrolyzujících kovů Al/Fe (síran hlinitý nebo železitý), případně kationaktivních polymerů (Pivokonský a kol., 2011). Při agregaci dochází ke spojení již destabilizovaných částic znečišťujících příměsí. Agregace je umožněna pohybem kapaliny (míchání) vedoucím ke kolizím jednotlivých částic. Vznikají tak agregáty, které mají rozdílné vlastnosti v závislosti na fyzikálně-chemických a hydrodynamických podmínkách, v jakých byly vytvořeny. Hydrodynamické podmínky (lokální a globální gradienty rychlosti) jsou dané především intenzitou míchání, geometrií míchacího zařízení (tvarem nádoby a míchadla) a mají značný vliv hlavně na průběh agregace, respektive na charakter vznikajících agregátů (velikost, tvar a strukturu) (Gregory, 2006). Fyzikálně-chemické podmínky (teplota, pH, koncentrace a typ koagulačního činidla atd.) ovlivňují hlavně destabilizaci částic a lze je optimalizovat. Vývoj tvorby agregátů – agregaci (koagulaci/flokulaci) a jejich vlastnosti jsou popsány v následujících kapitolách.

2.2. Agregace

Agregaci částic (A), respektive změnu počtu částic v agregujícím systému lze popsat následující rovnicí (Thomas a kol., 1999):

$$A = \alpha\beta(i,j)n_i n_j, \quad (1)$$

kde α je kolizní účinnost, která závisí na stupni destabilizace částice (čím větší stupeň destabilizace, tím větší hodnotu má kolizní účinnost), β je kolizní frekvence mezi částicemi o velikosti i a j , a vyjadřuje tak četnost kontaktu částic, n je počet částic příslušné velikosti.

Agregací částic i a j vznikne částice o velikosti k . Rychlost, s jakou dojde ke změně koncentrace částic k , může být popsána rovnicí (Smoluchowski, 1916):

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} \beta(i, j) n_i n_j - \sum_{i=l}^{\infty} \beta(i, k) n_i n_k, \quad (2)$$

kde první část na pravé straně rovnice popisuje spojení dvou částic velikosti i a j , které vytvoří nový agregát o velikosti k . Druhá část rovnice popisuje změnu počtu částic o velikosti k v důsledku jejich agregace s částicemi jiné velikosti.

Tato rovnice je však velmi zjednodušujícím popisem agregace a předpokládá, že účinnost srážek α se nemění, děj probíhá v laminárním proudění, částice jsou koule stejné velikosti a každé srážky se účastní vždy jen dvě částice. Navíc rovnice vychází z předpokladu, že již vytvořené agregáty se nerozbíjejí ani jinak velikostně netransformují (Gregory, 2006). V reálných podmínkách míchání však nepochybně k velikostním přeměnám agregátů vlivem jejich rozbití dochází, proto byla postupně tato rovnice modifikována a v současné době se její tvar ustálil na následující podobě (Pivokonský a kol., 2011):

$$\begin{aligned} \frac{dn_k}{dt} = & \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} \beta(i, j) n_i n_j - \sum_{i=l}^{\infty} \beta(i, k) n_i n_k + \\ & + \sum_{m=k+1}^{\infty} S(m) \gamma(m, k) n_m - S(k) n_k, \end{aligned} \quad (3)$$

kde $\gamma(m, k)$ je distribuční funkce popisující vznik části o velikosti k rozbitím agregátu m , $S(m)$ a $S(k)$ jsou fragmentační rychlosti agregátů velikosti k a m . Současná podoba rovnice zohledňuje vznik menších agregátů (rozbitím) agregátů o větších velikostech, a mnohem lépe tak vystihuje reálnou dynamiku agregace (Spicer a Pratsinis, 1996b; Soos a kol., 2007).

2.2.1. Pohyb agregátů v kapalině

Protože agregáty mají hustotu velmi blízkou hustotě vody (998 kg.m^{-3} při $20 \text{ }^\circ\text{C}$), lze jejich pohyb popsat stejnými rovnicemi jako pohyb kapaliny (Coufort a kol., 2005). Při laminárním proudění vzniká díky mezimolekulovým silám F na styčné ploše S dvou vrstev, vzdálených od sebe vzdálenost d , pohybujících se různou rychlostí v , tečné napětí τ , kterým na sebe vrstvy navzájem působí (McDonough, 2007):

$$\tau = \frac{F}{S} = \mu \frac{v}{d}, \quad (4)$$

kde μ je dynamická viskozita, která udává sílu, jež je zapotřebí aby se vrstvy kapaliny o ploše 1 m^2 posunuly o 1 m .

Tečné napětí je přímo úměrné přírůstku rychlosti dv mezi dvěma přiléhajícími vrstvami ku jejich vzdálenosti dy - gradientu rychlosti G :

$$G = \frac{dv}{dy}. \quad (5)$$

kde ε je střední rychlost disipace kinetické energie a ν je kinematická viskozita.

Rovnice (5) popisuje intenzitu laminárního proudění. V reálných míchaných systémech je ale obvykle generováno proudění turbulentní, a nelze tak předpokládat rovnoměrné rozložení rychlostního pole v celém objemu míchané kapaliny. Z těchto důvodů se popisu intenzity míchání reálných systémů používá hodnota středního (globálního) gradientu rychlosti (Camp a Stein, 1943; Coufort a kol., 2005; Tambo a Hozumi, 1979b):

$$G = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}}, \quad (6)$$

kde ε je střední rychlost disipace kinetické energie a ν je kinematická viskozita.

Je zřejmé, že střední gradient rychlosti je pouze hrubým odhadem hydrodynamických podmínek v reálných systémech, který však umožňuje celkový popis reálných míchaných systémů (Bubáková a Pivokonský, 2012). Při detailním pohledu na problematiku disipace energie je však patrné, že distribuce energie v míchaném systému je značně heterogenní, proudění je turbulentní a že díky tomu v systému existují místa velmi intenzivně míchaná stejně jako místa s intenzitami míchání řádově nižšími. Pro popis míchání v reálných systémech můžeme vycházet z tzv. isotropického modelu popisujícího turbulentní proudění jako kaskádu vírů, jejichž velikost se postupně zmenšuje (Gregory, 2006). Energie, která působí na kapalinu během míchání je nejprve spotřebována na vytvoření velkých vírů. Tyto víry představují většinu momentu hybnosti kapaliny, ale pouze malé množství disipované energie. Energie je postupně přenášena přes kaskádu zmenšujících se vírů, dokud víry nedosáhnou velikosti, která umožňuje veškerou zbylou energii disipovat pomocí viskózních sil (Pivokonský a kol., 2011). Rozměr těchto mikrovírů disipujících energii, se označuje jako Kolmogorovo mikroměřítko η (Kolmogorov, 1951):

$$\eta = \sqrt[4]{\nu^3/\varepsilon}, \quad (7)$$

kde ν je kinematická viskozita a ε míra ztráty energie.

V turbulentním proudění je pohyb agregátů a povaha sil na ně působících závislá na poměru velikosti částice k velikosti Kolmogorova mikroměřítko. Pohyb částic menších než je velikost víru, je omezen na oblast daného víru a je ovlivněn především difúzí částic. Pokud je ale velikost částice rovna nebo větší než je velikost víru, je její pohyb ovlivňován především víry, respektive jejich rychlostí proudění a na agregaci mají značný vliv hydrodynamické (tečné) síly. Hranicí rozdělující vliv difúze a vliv proudění na částice je právě již zmíněné Kolmogorovo mikroměřítko turbulence (Bache, 2004).

Transport částic (agregátů) v míchaném objemu přímo ovlivňuje kolizní frekvenci β (účinnost srážek částic). Podle ní pak můžeme rozlišit tři druhy agregace:

1) je-li hlavním transportním mechanismem Brownův difúzní pohyb, jedná se o tzv. perikinetickou agregaci, kterou je možné popsat následujícím vztahem (Thomas a kol., 1999):

$$\beta_{Br}(i, j) = \frac{2kT}{3\mu} \left(\frac{1}{d_i} + \frac{1}{d_j} \right) (d_i + d_j), \quad (8)$$

kde k je Boltzmanova konstanta, T teplota. Perikinetická agregace probíhá u částice s průměrem cca 1 μm , respektive menším než Kolmogorovo mikroměřítko pro daný typ turbulence (míchání);

2) jsou-li agregáty transportovány pomocí pohybu kapaliny, jedná se o horizontální ortokinetickou agregaci (Thomas a kol., 1999):

$$\beta_{Sh}(i, j) = \frac{G}{6} (d_i + d_j)^3, \quad (9)$$

tato rovnice platí pro částice $> 1 \mu\text{m}$, respektive větší než Kolmogorovo mikroměřítko;

3) pokud je hlavním transportním mechanismem gravitační síla, nastává proces diferenční sedimentace - ortokinetická vertikální agregace (Thomas a kol., 1999):

$$\beta_{DS}(i, j) = \frac{g\pi}{72\mu} (\rho_v - \rho_l) (d_i + d_j)^3 |d_i + d_j|, \quad (10)$$

kde g je gravitační konstanta, μ viskozita, ρ_p hustota částic, ρ_l hustota kapaliny.

Rovnice č. 10 popisuje agregaci částic (agregátů) s rozdílnou sedimentační rychlostí. K agregaci pak dochází v objemu kapaliny, který je dán součinem efektivní plochy ve tvaru kruhu s průměrem daným součtem průměru dvou interagujících částic (agregátů) $d_i + d_j$ ($S = \pi (d_i + d_j)^2 / 4$) a rozdílu jejich sedimentačních rychlostí ($u_i - u_j$) (Pivokonský a kol., 2011). Vertikální orthokinaická agregace se obdobně jako horizontální uplatňuje pro částice $> 1 \mu\text{m}$, respektive větší než Kolmogorovo

mikroměřítko (Smoluchowski, 1917; Camp a Stein, 1943; Clark a Flora, 199). Je zřejmé, že všechny tři výše uvedené mechanismy působí v reálných systémech najednou a účinnost agregace je pak dána jejich prostým součtem:

$$\beta(i, j) = \beta_{Br}(i, j) + \beta_{Sh}(i, j) + \beta_{DS}(i, j) . \quad (11)$$

Výsledná podoba rovnice č. 11 pak zohledňuje nejen hydrodynamické interakce, ale také krátký dosah přitažlivých sil mezi přibližujícími se částicemi (Zhang a Li, 2003; Soos a kol., 2007). Frekvence kolizí a s ní spojený růst agregátů je závislý na velikosti a koncentraci kolidujících částic, jejich povrchovém náboji a struktuře, lokálním gradientu rychlosti a iontové síle roztoku (Chakraborti a kol., 2003).

2.2.2. Agregace a rozbíjení agregátů

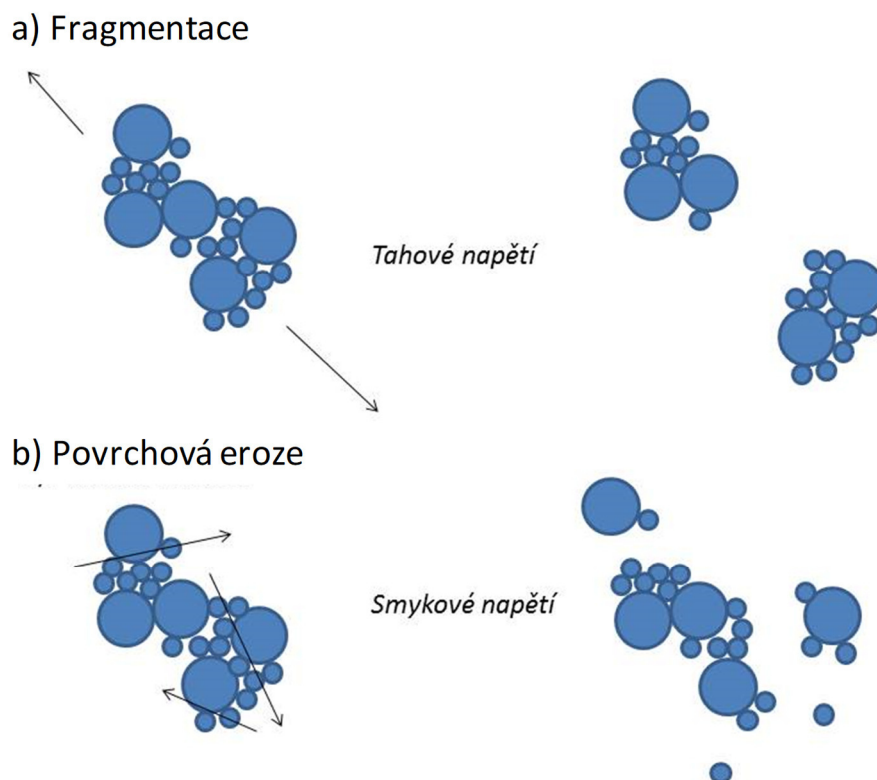
Ačkoliv se vztah (6) běžně používá pro vyjádření intenzity míchání v provozních zařízeních, jedná se o obecný zápis, který neuvažuje lokální hydrodynamické podmínky v míchaném objemu. V reálných podmínkách se v míchané nádrži vyskytují zóny s různými hodnotami gradientů rychlosti. Vznikají tak různě velké a různě pevné agregáty v závislosti na místě jejich vzniku (různé hodnoty G , respektive hydrodynamických sil). Při nízkých gradientech je intenzita agregace malá, a vznikají tak obvyklé velké agregáty náchylné na rozbíjení v zónách s vyššími gradienty rychlosti (McConnachie, 1991; Clark a Flora, 1991). Tvorba agregátů je tedy funkcí agregace a rozbíjení – Br (Break up) již vytvořených vloček. V případě, že podmínky koagulace (destabilizace) jsou konstantní (nemění se přitažlivé síly), jsou oba procesy ovlivněny hydrodynamickými podmínkami míchání (Pivokonský a kol., 2011). Rozbíjení agregátů pak závisí na poměru mezi tečnými (hydrodynamickými) F a přitažlivými (adhezními) J silami (Tambo a Hozumi, 1979a; Francois, 1987; Sonntag a Russel, 1987; Oles, 1992; Spicer a Pratsinis, 1996a, 1996b):

$$Br = \frac{F}{J} = \frac{\tau d^2}{J} , \quad (12)$$

kde τ je tečné napětí a d je průměr agregátu.

Pokud je $Br > 1$ ($F > J$) dochází k rozbíjení agregátů, naopak pokud je $Br < 1$ ($F < J$) agregáty se nerozpadají. Rozbíjení agregátů probíhá pomocí dvou základních mechanismů, které se pravděpodobně vyskytují v průběhu agregace současně. Jedná se

o obrušování (odštěpování) částí agregátů a rozpad agregátů na fragmenty se srovnatelnou velikostí, viz obr. 1 (Kusters a kol., 1997; Oles, 1992).



Obr. 1: Rozpad agregátů: a) rozpad na větší celky, b) povrchová eroze (upraveno podle Jarvis a kol., 2005)

Kromě perikinetické agregace, kdy jsou částice natolik malé, že je ovlivňuje pouze Brownův pohyb, je agregace ovlivňována velikostí tečného napětí (rovnice 4), respektive velikostí gradientu rychlosti (rovnice 6). Překročení určité limitní hodnoty gradientu rychlosti, tzv. kritického gradientu rychlosti, vede k rozbíjení agregátů. Kritický gradient rychlosti G_{kr} je tedy taková hodnota gradientu, která při konstantních hodnotách adhezních sil ještě umožňuje agregaci kolidujících částic do agregátů určité velikosti. Hodnota kritického gradientu rychlosti je dána vztahem (Benze, 1967):

$$G_{kr} = \frac{\alpha_{ij}}{24\pi\beta\eta r l \sin 2\phi} , \quad (13)$$

kde α_{ij} je van der Waalsova (Londonova) konstanta, β je geometrický faktor pro tvorbu dvojic, l je vzdálenost středů dvou částic a r je jejich poloměr, ϕ je orientovaný úhel, který svírá působící tečná síla s rovinou kolmou na směr proudění kapaliny.

Z předchozího odstavce je patrné, že agregáty nemohou zvětšovat svůj objem (velikost) neustálou agregací s dalšími částicemi. Každý gradient rychlosti má limitní hodnotu velikosti agregátů. Je-li reálný $G < G_{kr}$, mají částice tendenci růst. V opačném případě, kdy reálný $G > G_{kr}$, částice nerostou a dochází k jejich rozbíjení. Protože gradient rychlosti není v celém objemu míchacího zařízení stejný, jak bylo zmíněno výše, působí rozbíjení i agregace současně a na ustálení těchto dvou procesů závisí rychlost a také celková účinnost agregace (Clark a Flora, 1991).

2.2.2.1. Velikost agregátů

Růst agregátů je, jak již bylo zmíněno v kap. 2.2.2., ovlivněn bilancí adhezních a tečných (hydrodynamických) sil. Výsledná velikost agregátu d v závislosti na těchto silách je pak dána následující empirickou rovnicí (Bache a kol., 1999; Bache a Rasool, 2001; Bouyer a kol., 2005; Serra a kol., 2008):

$$d_{av/max} = CG^{-2\gamma}, \quad (14)$$

kde $d_{av/max}$ je průměrný nebo maximální průměr agregátů v systému, C je konstanta popisující pevnost agregátů a γ je koeficient vyjadřující míru jejich rozbíjení.

Konstanta C reprezentuje chemické podmínky koagulace (složení a charakter znečišťujících příměsí, typ a dávku koagulačního činidla, reakční pH, teplotu atd.) a je tedy mírou adhezních sil. Naopak koeficient γ popisuje vliv hydrodynamických podmínek (typ proudění, míru disipace energie atd.) a je mírou tečných sil. Z rovnice vyplývá, že velikost agregátu klesá s rostoucím gradientem rychlosti a intenzita tohoto poklesu je závislá na míře rozbíjení částic γ (Tambo a Hozumi, 1979a; Bache a kol., 1999; Bache a Rasool, 2001; Bouyer a kol., 2005; Jarvis a kol., 2005; Serra a kol., 2008; Bubáková a Pivokonský, 2012; Bubáková a kol., 2013). Při nízkých gradientech rychlosti je pokles velikosti agregátů strmý. Při těchto gradientech vznikají totiž agregáty náchylné na rozbíjení. Naopak při vysokých gradientech rychlosti tento pokles velikosti agregátů není tak výrazný a agregáty, které vznikají, jsou odolnější vůči tečným silám. Je však nutné si uvědomit, že rozdělení na vysoké a nízké gradienty je

pouze orientační a nelze mezi nimi jednoznačně určit obecně platnou hranici. Pivokonský, 2002 tuto hranici stanovili v okolí gradientu na 100 s^{-1} , s tím, že ta se bude posouvat v závislosti na tom, jak se budou měnit podmínky destabilizace, především pak složení znečišťujících příměsí, typ a dávka koagulačního činidla a reakční pH ovlivňující povahu přitažlivých sil.

2.2.2.2. Uspořádání agregátu, jeho hustota a struktura

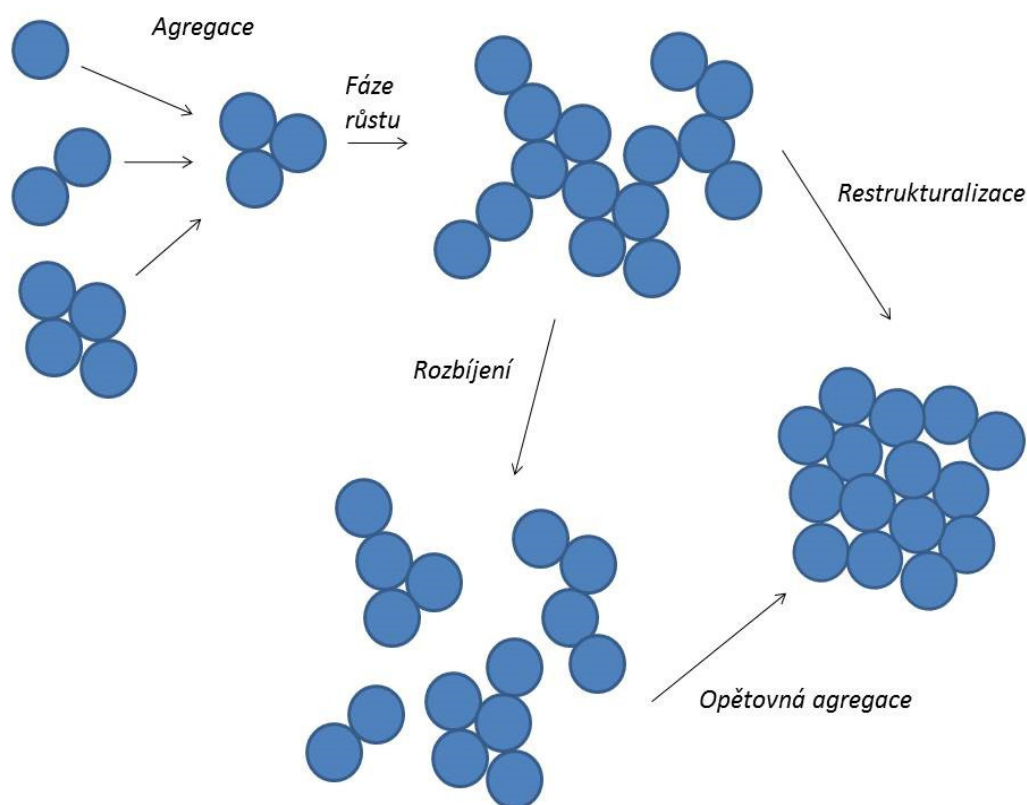
Uspořádání primárních částic uvnitř agregátu a tím i jejich hustota a struktura závisí obdobně jako rozbíjení agregátů na již zmiňovaném poměru mezi velikostí tečných F_t a adhezních J sil. Pokud jsou adhezní síly výrazně větší než tečné, primární částice se spojují v místě prvního kontaktu, a vznikají tak značně neuspořádané agregáty s nízkou objemovou hmotností. V případě, že adhezní síly jsou ale jen o trochu větší než tečné, mají částice snahu zaujmout co nejstabilnější pozici a posouvají se po povrchu. Vzniká tak mnohem kompaktnější struktura a agregáty mají vyšší hustotu a pravidelný tvar (Pivokonský a kol., 2011; Bubáková a Pivokonský, 2012; Bubáková a kol., 2013). Při konstantní kvalitě surové vody a konstantní dávce koagulačního činidla platí, že stupeň destabilizace a tím i velikost adhezních sil je neměnná po celou dobu agregace. Jedinými proměnnými, které tak ovlivňují účinnost agregace a vlastnosti tvořené suspenze (velikost, tvar a hustotu agregátů) jsou velikost gradientu rychlosti, doba jeho působení a rozložení v míchaném objemu a doba jeho působení. Bylo jednoznačně prokázáno, že kompaktnost struktury agregátů klesá (agregáty se stávají více porézními, mají nižší hustotu atd.) se zmenšující se velikostí tečné síly (Clark a Flora, 1991; Spicer a kol., 1998; Selomulya a kol., 2003, 2002; Mutl a kol., 2006; Pivokonský a kol., 2011; Bubáková a Pivokonský, 2012; Bubáková a kol., 2013).

Hustota agregátů závisí kromě poměru adhezních a tečných sil také na množství primárních částic tvořících příslušný agregát. Platí, že hustota agregátu se snižuje a porozita se naopak zvyšuje s přibývajícím počtem primárních částic (Jarvis a kol., 2005). Budeme-li porovnávat dva agregáty o přibližně stejné makroskopické velikosti, ale složené z primárních částic o rozdílné velikosti, pak agregát s většími primárními částicemi bude mít menší porozitu ale i větší hustotu oproti agregátu tvořenému s menšími primárními částicemi. Z předchozího vyplývá, že při opětovné agregaci agregátů, které mají stejnou hustotu, jako měl původní agregát (ale větší než primární

částice), vznikne daleko hustší agregát, než byl původní. Obecně platí, že agregáty s velkou porozitou se rozpadají snadněji než agregáty kompaktní s rovnoměrnou hustotou (Clark a Flora, 1991; Flesch a kol., 1999; Jarvis a kol., 2005; Bubáková a kol., 2013).

2.2.3. Vliv doby míchání

Vedle velikosti hydrodynamický sil (gradientu rychlosti) má na růst agregátů vliv také doba jejich působení. Někteří autoři popsali ve vývoji velikosti, velikostní distribuce, porozity a hustoty tři fáze agregace. Jedná se o fázi růstu, fázi restrukturalizace a rozbíjení a fázi velikostní homogenizace (steady state), viz obr. 2 (Bubáková a kol., 2013; Coufort a kol., 2005, 2007; Mutl a kol., 2006; Bouyer a kol., 2005; Pivokonský, 2002). Nejdříve dochází k prudkému nárůstu velikostí agregátů a zároveň se snižuje jejich počet. Tato fáze je nazývána fází růstu a vločky při ní zpravidla dosáhnou své maximální velikosti (Pivokonský, 2002). Následně dochází k poklesu velikosti rozbíjením při současném opětovném růstu početnosti agregátů nebo restrukturalizací vytvořených agregátů do stabilnějších struktur. Poslední fází je steady state vyznačující se konstantní velikostí agregátů i jejich konstantním počtem. Rychlost dosažení steady state je opět závislá na intenzitě míchání. Čím větší je aplikovaný gradient rychlosti, tím dříve suspenze dosáhne této třetí fáze (Spicer a Pratsinis, 1996a,b; Oles, 1992; Pivokonský, 2002; Mutl a kol., 2006; Bubáková a kol., 2013).



Obr. 2: Schéma rozbíjení a restrukturalizace, vedoucí ke vzniku nových, kompaktnějších agregátů (upraveno podle Spicer a kol., 1996)

2.3. Literární přehled

Zatímco vlivu hydrodynamických sil na strukturu, velikost, tvar agregátů a následně i účinnost jejich separace byla v minulosti věnována poměrně značná pozornost (Tambo a Hozumi, 1979a,b; Francois, 1987; Sonntag a Russell, 1987; Oles, 1992; Spicer a Pratsinis, 1996a; Selomulya a kol., 2003; Jarvis a kol., 2005; Mutl a kol., 2006; Soos a kol., 2007; Pivokonský a kol., 2011; Bubáková a Pivokonský, 2012; Bubáková a kol., 2013), studie popisující vliv rozdílných adhezních sil (Van der Waalsovy, elektrostatické, hydrofobní síly atd.) na vlastnosti agregátů zcela chybí. Většina hydrodynamických studií byla navíc prováděna s umělými suspenzemi znečišťujících částic (latexové a polystyrenové částice) nebo na suspenzích anorganických (křemičité částice, kaolinit) (Oles, 1992; Spicer a Pratsinis, 1996a,b; Selomulya a kol., 2003; Jarvis a kol., 2005; Soos a kol., 2007). Pouze několik studií se zabývalo vlivem

hydrodynamických sil na strukturu agregátů při úpravě přírodních vod (Mutl a kol., 2006; Pivokonská a kol., 2008; Pivokonský a kol., 2011; Bubáková a kol., 2013), nicméně analýza charakteru organických látek obsažených v surové vodě a studium jejich vlivu na průběh agregace prováděny nebyly. Studie vlivu konkrétních reálných znečišťujících příměsí organického původu (AOM, huminové látky) a jejich vlastností (koncentrace, molekulová hmotnost, povrchový náboj atd.) na charakter agregátů jsou doposud zcela ojedinělé. Pouze čtyři studie se doposud alespoň částečně věnovaly vlivu AOM na vlastnosti tvořených agregátů (Henderson a kol., 2006; Pivokonský a kol., 2009a, 2009b; Gonzalez-Torres a kol., 2014). Henderson se spolupracovníky se zaměřili na popis vlastností (velikost, pevnost) agregátů tvořených buňkami řas a AOM (uvolněnými v průběhu růstu řasových kultur) a jejich srovnání s agregáty tvořenými při koagulaci huminových organických látek a kaolinových částic (Henderson a kol., 2006). V této studii používali buňky zelené řasy *Chlorella vulgaris* a síran hlinitý jako koagulační činidlo. Vytvoření stabilních agregátů s *C. vulgaris* bylo časově mnohem náročnější než jejich tvorba z kaolinu nebo huminových látek. Mimoto byla počáteční velikost agregátů s *C. vulgaris* větší než u druhých dvou typů látek a zvýšením gradientu rychlosti došlo k nejvýraznějším změnám v jejich velikosti. Ukázalo se také, že při počátečním nízkém gradientu tvoří řasy mnohem větší agregáty, ale jsou také mnohem náchylnější k rozpadu ve srovnání s agregáty kaolinu nebo huminových látek pokud jsou vystaveny zvýšeným hodnotám gradientu rychlosti.

Studie Pivokonský a kol. (2009a,b) se zabývali koagulací AOM sinice *Microcystis aeruginosa* železitým i hlinitým koagulačním činidlem. Autoři prokázali, že velikost agregátů tvořených koagulací AOM a železitým i hlinitým koagulačním činidlem velmi závisí na počáteční koncentraci AOM. Při nízké počáteční koncentraci AOM ($\text{DOC} = 3 \text{ mg l}^{-1}$) převažují mikroagregáty ($\text{\varnothing } 10^{-4}\text{-}10^{-3} \text{ m}$), a to v širokém rozmezí dávek koagulačních činidel ($0,05\text{-}0,20 \text{ mmol Fe l}^{-1}$, $0,02\text{-}0,20 \text{ mmol Al l}^{-1}$). Se zvyšující se počáteční koncentrací AOM postupně narůstá podíl makroagregátů ($\text{\varnothing } > 10^{-3} \text{ m}$), který v případě železitého koagulačního činidla dosahuje až 60 %, v případě hlinitého činidla 40 %.

Gonzales-Torres a kol. (2014), se zabývali tvorbou agregátů sinice *Microcystis aeruginosa* při použití síranu hlinitého a chloridu železitého jako koagulačních činidel. Posuzovány byly dva odlišné režimy koagulace, a to nábojová neutralizace a

enmeshment. U obou použitých koagulačních činidel byly pozorovány rozdíly ve velikosti a pevnosti agregátů tvořených buňkami sinic, huminových látek i kaolinu. Při koagulaci buněk *M. aeruginosa* docházelo k tvorbě podstatně větších vloček, což autoři přikládají přítomnosti vysokomolekulárních látek obsaženým v AOM, které umožňují sekundární spojování koagulujících částic obdobně jako flokulační činidla. Dále potvrzují již dříve známou skutečnost, že větší a kompaktnější agregáty s vyšší účinností odstranění buněk sinic vznikají při použití železitého činidla ve srovnání s činidlem hlinitým. Na základě těchto výsledků autoři doporučují separovat železité vločky sedimentací, zatímco hlinité flotací.

2.4. Mechanismy koagulace znečišťujících příměsí

Z předchozího textu vyplývá, že nezbytným předpokladem pro agregaci je dosažení vysoké účinnosti koagulace (destabilizace) znečišťujících příměsí, a také že charakter znečišťujících příměsí pravděpodobně významně ovlivňuje charakter tvořených agregátů, protože příměsí reagují různými mechanismy s koagulačním činidlem. Není možné detailně popsat všechny mechanismy interakcí všech významných typů znečišťujících příměsí, proto se další části textu zaměří pouze na popis mechanismů koagulace těch látek, které jsou předmětem této práce, tj. jílovitých minerálů (hlinitokřemičitany) tvořících zákal a především AOM.

2.4.1. Koagulace částic jílovitých minerálů

Charakter a složení částic jílovitých minerálů vyskytujících se v povrchových vodách je uveden v literatuře (Pitter, 2009; Pivokonský a kol., 2011). Stabilita těchto částic ve vodě je dána elektrickou dvojvrstvou, která je okolo částic a vytváří na jejich povrchu náboj (Black a Chen, 1965). Navíc se na povrchu vytváří hydratační vrstva, tzv. stérická bariéra, a ta přispívá k tomu, že částice nereaguje s jinými složkami ve vodě (Bache a Gregory, 2007). Jílovité koloidní suspenze lze odstranit pomocí destabilizace hydrolyzujících činidel, nábojovou neutralizací, zachytáváním ve sraženině nebo pomocí mezičásticových můstků v případě použití polymerních koagulačních činidel (Duan a Gregory, 2003).

Nejčastěji jsou používány k destabilizaci trojmocné soli hliníku a železa. Mechanismus jejich účinku závisí na vzniklých produktech jejich hydrolyzy, které se

odvíjí od reakčního pH. Při nízkém pH jsou ve vodě přítomny volné trojmocné kationty Al^{3+} a Fe^{3+} , které jsou schopné potlačit elektrickou dvojnou vrstvu. Při vyšších hodnotách pH jsou ve vodě již různé polymerní hydroxokomplexy obou kovů a destabilizace probíhá mechanismem adsorpce, tedy elektrostatickými interakcemi, které zneutralizují náboj na povrchu částic. V alkalickém prostředí dochází ke vzniku sraženiny hydratovaných oxidů kovů a na její povrch se ostatní částice zachytávají (*enmeshment*). Kromě těchto mechanismů se uplatňují i další typy, jako jsou výměnné reakce, vodíková vazba a tvorba komplexů. V případě destabilizace aniontovými polymery se uplatňuje například polymer bridging a vznik komplexních sloučenin (Pivokonský a kol., 2011; Šafaříková a kol., 2013). U neiontových polymerů se uplatňuje polymer bridging. Kationtové polyelektrolyty nejčastěji působí nábojovou neutralizací a elektrostatickým *patch* modelem (Gregory, 2006). Kationtové polymery nejsou při destabilizaci závislé na pH a jejich použitím je dosahováno vysoké účinnosti (Polášek a Mutl, 2002).

2.4.2. Charakterizace AOM a jejich koagulace

Popisu vlastností AOM se věnovala řada studií (Bernhardt a kol., 1989; Li a kol., 2006; Pivokonský a kol., 2006; Henderson a kol., 2008; Huang a kol., 2009; Fang a kol., 2010). Podle Bernhardt a kol. (1985), kteří studovali koagulaci extracelulárních organických látek (EOM – Extracellular Organic Matter) několika druhů řas a sinic, obsahují tyto látky velké množství neutrálních a kyselých polysacharidů (polyuronové kyseliny) a nesacharidové makromolekulární sloučeniny. Také další práce dokládají, že významnou součástí AOM tvoří vysokomolekulární proteiny a polysacharidy (Lewin, 1956; Bernhardt a kol., 1989; Maksimova a kol., 2004; Pivokonský a kol., 2014, 2006; Henderson a kol., 2008). Přičemž složení AOM není nikdy stejné. Množství a chemická struktura těchto látek se mění se stářím kultury a závisí i na druhu organismu. Uvádí se, že z celkové hmotnosti AOM u sinic peptidy/proteiny představují 40-70 % a u zelených řas a rozsivek přibližně 12-50 % (Whyte, 1987; Brown, 1991; Chronakis, 2001; Pivokonský a kol., 2006). V AOM se vyskytují i dusíkaté látky. Jsou to hlavně aminokyseliny, oligopeptidy a proteiny. Je tedy zřejmé, že velké množství polypeptidů produkují sinice. Tyto makromolekuly se skládají z kyseliny glutamové a asparagové, glicinu, alaninu a serinu (Hellebust, 1974). Se stářím kultury pak obsah dusíkatých látek narůstá. U některých druhů (např. *Microcystis aeruginosa*, *Fragilaria crotonensis*) může

obsah proteinové složky přesáhnout i polovinu z celkového DOC celulárních organických látek (COM – Cellular Organic Matter) (Pivokonský a kol., 2014). Zřejmě vzhledem ke zmiňovanému vysokému procentuálnímu obsahu peptidových/proteinových látek se výzkum v posledních cca 10 letech zaměřil právě na charakterizaci peptidové/proteinové frakce AOM (Pivokonský a kol., 2014, 2006 Henderson a kol., 2008; Fang a kol., 2010). Naopak neproteinová (především sacharidová/polysacharidová) složka nebyla tak intenzivně doposud studována, a to přesto že některé studie naznačují, že právě sacharidy/polysacharidy jsou mnohem hůře odstranitelné ve srovnání s peptidy/proteiny (Pivokonský a kol., 2009a, 2009b). Maksimova a kol. (2004) uvádí, že obsah extracelulárních sacharidů, tvořených hlavně polysacharidů, u řasy *Chlorella pyrenoidosa* zaujímá 20-40 % DOC. Nedávná studie Pivokonský a kol. (2014) prokázala, že nepeptidové sloučeniny větší než 3 kDa (považované za oligo- nebo polysacharidy) zaujímají asi 25 % EOM sinice *Microcystis aeruginosa* a zelené řasy *Chlamydomonas geitleri*. U rozsivky *Fragilaria crotonensis* cca 20 % EOM. Podobné závěry prezentuje studie Lewin (1956) podle níž tvoří polysacharidy 25 % EOM v kultuře řasy *Chlamydomonas mexicana* (Lewin, 1956; Hellebust, 1974; Myklestad, 1995).

V současnosti je koagulace buněk fytoplanktonu velmi dobře prozkoumaná (Henderson a kol., 2008), protože pro nejúčinnější odstranění nežádoucích AOM v upravované vodě je nejvýhodnější separovat celé a nepoškozené buněk fytoplanktonu, tedy i s jejich buněčným obsahem a to i s cyanotoxiny, které jsou vázané v buňkách (Chow a kol., 1998; Briley a Knappe, 2002; Pietsch a kol., 2002). Ale koagulace buněk bez vylití jejich obsahu do upravené vody není možná. AOM se do vody uvolňuje přirozeně metabolickou činností a také při rozkládání mrtvých buněk fytoplanktonu. Rozkladem odumřelého fytoplanktonu se do vody dostává i COM. Úprava pitné vody také zapříčiňuje uvolnění AOM kvůli mechanickému narušení či chemického poškození buněčných organismů (Takaara a kol., 2007 Henderson a kol., 2008). Při odumírání vodního květu dosahují koncentrace AOM v povrchových vodách nejvyšších hodnot. A to má samozřejmě dopady na proces úpravy pitné vody. Na rozdíl od koagulace celých buněk fytoplanktonu jsou studie zabývající se koagulací AOM spíše ojedinělé, a to přesto že je známo, že právě tyto látky jsou hlavními viníky problémů s úpravou vody v období rozvoje vodního květu (Bernhardt a kol., 1985; Pivokonský a kol., 2012;

Šafaříková a kol., 2013). Existující práce zaměřené na koagulaci problematických AOM jsou navíc zaměřeny především na jejich peptidovou/proteinovou složku (Takaara a kol., 2007; Pivokonský a kol., 2015, 2012; Šafaříková a kol., 2013), nebo na AOM jako celek (Pivokonský a kol., 2009a, b). Nicméně z ojedinelých literárních zdrojů je zřejmé, že AOM neproteinového charakteru jsou hůře odstranitelné koagulací než proteinové frakce sinice *M. aeruginosa* (Bernhardt a kol., 1985; Pivokonský a kol., 2009a,b). Několik studií se dosud také zabývalo vlivem AOM na koagulaci dalších znečišťujících částic a látek (hlinitokřemičitany, huminové látky) přítomných v surové vodě (Bernhardt a kol., 1985, 1986; Henderson a kol., 2010; Ma a kol., 2012; Šafaříková a kol., 2013; Pivokonský a kol., 2015) AOM mohou zastávat funkci pomocného koagulačního činidla při koagulaci anorganických částic, které mají negativní náboj v širokém rozmezí pH, tj. např. kaolinit (Bernhardt a kol. 1985, 1986, Šafaříková a kol. 2013). Šafaříková a kol. (2013) takto používali látky proteinového charakteru, které jsou schopny (dle pH) nést kladný nebo záporný náboj, protože na molekule je mnoho různých funkčních skupin (např. $-OH$, $-COOH$, $-SH$, $-NH_3^+$, $=NH_2^+$). Peptidy/proteiny, které mají kladně nabitě amino skupiny (pH 4-5,5), přispívají ke koagulaci záporně nabitých kaolinitových částic. Dochází pak nejen k elektrostatickým interakcím mezi kladně nabitými hydroxopolymery a záporně nabitými funkčními skupinami peptidů/proteinů, ale také k elektrostatickým interakcím se záporně nabitými částicemi kaolinitu (Gregory, 2006; Šafaříková a kol., 2013). K podobným závěrům došli také autoři studie Pivokonský a kol. (2015), kteří se zabývali interakcemi AOM s huminovými látkami. Popsali navíc kladný vliv AOM peptidů/proteinů na koagulaci obtížně odstranitelných huminových látek a popsali jednotlivé mechanismy vzájemných interakcí. Dominantní roli hráli podobně jako v případě kaolinitových částic elektrostatické interakce. Podobně Henderson a kol. (2010) a Ma a kol. (2012) popsali pozitivní vliv vysokomolekulárních AOM na koagulaci buněk *Microcystis aeruginosa*. Povrchový náboj buněk je mírně negativní a tak se uplatňují podobné elektrostatické interakce jako v případě kaolinitu. Podle Bernhardt a kol. (1985) mají podobný účinek některé polysacharidy obsažené v AOM.

Poměrně značná část studií týkajících se koagulace AOM byla zaměřena na objasnění poruch koagulace způsobených tvorbou rozpuštěných komplexních sloučenin mezi AOM a vícemocnými kationty kovů koagulačních činidel (Bernhardt a kol., 1985,

1986; Takaara a kol., 2007; Pivokonský a kol., 2006, 2012). Bylo prokázáno, že některé peptidy a proteiny produkované sinicemi mají schopnost tvorby rozpuštěných komplexních látek prostřednictvím disociované karboxylové skupiny ($-\text{COO}^-$). Míra tvorby Al/Fe-peptidových/proteinových komplexů úzce souvisí s hodnotou disociační konstanty karboxylové skupiny vázané na povrchu COM peptidů a proteinů, respektive s hodnotou pH. Hodnota pH ovlivňuje nejen disociaci funkčních skupin včetně COOH skupiny, ale má také zásadní vliv na formy výskytu Fe^{3+} iontů (Takaara a kol., 2007; Pivokonský a kol., 2006; 2012; Šafaříková a kol., 2013). V případě sinice *Microcystis aeruginosa* byla maximální vazebná kapacita peptidů/proteinů pro Al a Fe ionty zjištěna při pH 6-7, kdy jsou umožněny elektrostatické interakce vedoucí ke vzniku koordinační vazby mezi disociovanými karboxylovými skupinami na povrchu řetězců peptidů a proteinů a pozitivně nabitými povrchovými skupinami rozpuštěných hlinitých/železitých hydroxopolymerů (Pivokonský a kol., 2012; Šafaříková a kol., 2013). Obdobná tvorba rozpustných komplexu se také předpokládá u aniontových polysacharidů (De Philippis a kol., 2007; Hamdy, 2000; Kaplan a kol., 1987). Přítomnost aniontových polysacharidů byla doposud prokázána jako součást extracelulárních AOM (Lewin, 1956; Strycek a kol., 1992). Schopnost tvorby komplexů mezi aniontovými lipopolysacharidy vázanými na buněčném povrchu sinice *Microcystis aeruginosa* a polyaluminium chloridem (PACl) předpokládá také Takaara a kol. (2010).

3. PRAKTICKÁ ČÁST

Experimenty byly prováděny pomocí Taylor-Couettova reaktoru (viz kapitola 3.3.), který sloužil jako míchací zařízení a zároveň umožňoval neinvazivní pozorování vzniklých agregátů. Charakter suspenze byl hodnocen pomocí obrazové analýzy.

3.1. Materiál a metodika

3.1.1. Charakterizace kaolinitových částic

K experimentům byl použit kaolinit o velikosti částic $< 4 \mu\text{m}$ (Sedlecký kaolin a.s.). Kaolinitové částice byly homogenizovány v redestilované vodě pomocí ultrazvuku (UP400S, Heilscher Ultrasonics, SRN) při 100% amplitudě ultrazvuku a výkonu pulzů 400 W po dobu třiceti minut. Takto homogenizovaný kaolinit byl ihned používán k experimentům.

Nulový bod náboje použitého kaolinitu je při pH 2,9. Při pH nad 2,9 tak převažuje na povrchu kaolinitových částic záporný náboj, který je pak stejný v celém rozpětí pH obvyklém pro úpravu vody (pH 3-10). Hodnota celkového záporného náboje kaolinitových částic se v tomto rozmezí pH pohybuje mezi 0-0,2 mmol ekv. OH^- na 1 g kaolinitu (Šafaříková a kol., 2013).

3.1.2. Charakterizace sinicových peptidů/proteinů

Peptidy/proteiny byly získány z celulárních organických látek (dále jen COM) sinice *Microcystis aeruginosa*. Tato sinice byla kultivována na Ústavu pro hydrodynamiku AV ČR, v. v. i. Kultura byla sklizena 16. den kultivace a separována z kultivačního média pomocí 0,22 μm membránového filtru (Milipore, USA). Použitá metodika kultivace sinice *M. aeruginosa* je detailně popsána v literatuře (Pivokonský a kol., 2006; 2014). Pro další výzkum byla použita celulární složka AOM peptidů/proteinů, tzv. COM peptidy/proteiny, které byly získány destrukcí buněk sinice pomocí ultrazvuku (UP400S, Heilscher Ultrasonics, SRN). Peptidová/proteinová složka COM byla ze směsi látek získána dvoustupňovým srážením síranem amonným $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ při 0 °C. Sraženina byla rozmíchána v demineralizované vodě a koncentrace COM peptidů/proteinů byla stanovena jako rozpuštěný organický uhlík DOC (Dissolved

Organic Carbon). Detailní popis separace COM peptidů/proteinů je uveden v literatuře (Pivokonský a kol., 2006, 2014). COM peptidy/proteiny použité v této práci byly směsí molekul o molekulové hmotnosti – 1; 2,8, 4; 4,5; 5; 5,7; 6; 6,8; 8; 8,5; 12; 30; 40; 52; 106; 266; 470 a 1077 kDa s hodnotami isoelektrických bodů (I_p) 4,79; 5,12; 5,25; 5,45; 5,62; 5,80; 6,10; 6,33; 6,47; 6,63; 7,5; 7,39; 7,82; 7,93 a 8,05 (Pivokonský a kol., 2012; Šafaříková a kol., 2013). Náboj použitých COM peptidů/proteinů daný disociací funkčních skupin je značný. Množství karboxylových skupin (α , β a γ COOH) je 64 mmol g⁻¹. Množství skupin disociujících v alkalické oblasti pH (-SH, -OH, =NH₂⁺, -NH₃⁺) je pak cca 36 mmol g⁻¹ (Šafaříková a kol., 2013). Celkový povrchový náboj mají tedy COM peptidy/proteiny cca o dva řády vyšší než použité kaolinitové částice, viz kap. 3.1.1.

3.2. Experimenty

3.2.1. Suspenze

Experimenty byly prováděny s redestilovanou vodou s celkovou kyselinovou neutralizační kapacitou (KNK) stabilizovanou na 1,5 mmol/l pomocní NaHCO₃ a pH upraveným pomocí NaOH nebo HCl tak, aby jeho výsledná hodnota po nadávkování koagulačních činidel a jednotlivých složek suspenze (kaolinitové částice a/nebo COM peptidy/proteiny) odpovídala optimu pro koagulaci těchto látek (Pivokonský a kol., 2012; Šafaříková a kol., 2013). Hodnoty pH jednotlivých experimentů jsou uvedeny v tab. 1. K takto připravené syntetické vodě byly přidávány jednotlivé složky suspenze v následujících variantách: 1) kaolinit (10 mg/l), 2) COM peptidy/proteiny sinice *M. aeruginosa* (5mg/l DOC), 3) kombinace kaolinitu a COM peptidy/proteiny (10 mg/l kaolinitu a 5 mg/l DOC). Jako koagulační činidlo byl použit síran hlinitý Al₂(SO₄)₃ 18H₂O nebo síran železitý Fe₂(SO₄)₃ 9H₂O, a to pro všechny výše uvedené kombinace kaolinitových částic a COM peptidů/proteinů. Dávky všech činidel, uvedených v tab. 2, byly optimalizovány pomocí standardizované sklenicové zkoušky (Pivokonský a kol., 2011).

Parametry všech experimentálních vzorků po optimalizaci jsou uvedené v následující tabulce:

Tab. 1: Parametry upravené vody

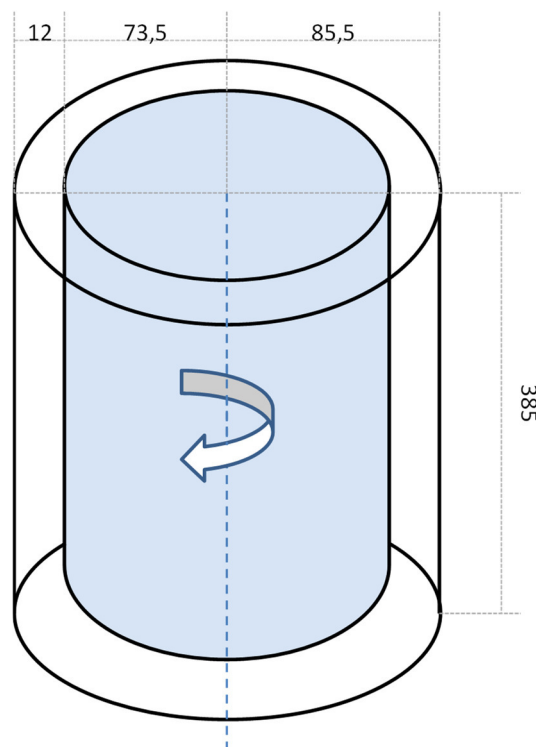
	Al			Fe		
	Kaolinit	COM	Kaolinit + COM	Kaolinit	COM	Kaolinit + COM
<i>T</i> (°C)	25	25	25	25	25	25
pH	7,5	6,8	6	7,2	5,8	4,8
Zákal (NTU)	3	-	4	4	-	5
DOC (mg.l ⁻¹)	-	1,5	1,1	-	1,5	1,1
Fe (mg.l ⁻¹)	-	-	-	0,02	0,2	0,2
Al (mg.l ⁻¹)	0,01	0,01	0,01	-	-	-

Tab. 2: Dávky činidel pro jednotlivé experimenty

	Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O (mmol.l ⁻¹)	Al (mg.l ⁻¹)	Al (mmol.l ⁻¹)	Fe ₂ (SO ₄) ₃ .9H ₂ O (mmol.l ⁻¹)	Fe (mg.l ⁻¹)	Fe (mmol.l ⁻¹)
Kaolinit	0,019	1	0,037	0,027	3	0,054
COM	0,075	4	0,149	0,062	7	0,126
Kaolinit + COM	0,075	4	0,149	0,062	7	0,126

3.3. Taylor – Couettův reaktor

Tvorba agregátů probíhala v Taylor-Couettově reaktoru (TC), tvořeného dvěma soustřednými válci, viz obr. 3. Vnitřní rotující válec, má kontrastní povrch vzhledem k tvořeným agregátům. Pro železité vločky (rezavohnědá až zelenohnědá barva) bylo použito bílé pozadí, pro hlinité vločky (bílá až bílomodrá barva) pak pozadí černé. Vnější válec je z průhledného plexiskla, což umožňuje snadné pozorování agregačního procesu. Soustava soustředných válců je pak umístěna ve vnější obdélníkové nádobě naplněné vodou, která slouží k minimalizaci lomu světelných paprsků na rozhraní vnějšího prostředí (vzduch) a suspenze, a umožňuje tak bezproblémové snímání tvořených agregátů pomocí fotografické metody (Bubáková a kol., 2013). Pohon vnitřního válce je zajištěn asynchronním motorem o výkonu 250 W. Frekvence otáček byla regulovatelná pomocí frekvenčního měniče v rozsahu 0-270 ot.min⁻¹. Rozměry použitého zařízení jsou uvedeny na obr. 3.



Obr. 3: Schéma Taylor-Couettova reaktoru, rozměry v mm

Poměr poloměrů válců (radius ratio) je $\eta = r_1/r_2 = 0,8596$, a poměr výšky válce a šířky mezery (aspect ratio) je $\Gamma = H/d = 32,08$

Hydrodynamické podmínky v prostoru mezi válci charakterizuje globální gradient rychlosti G , který lze vypočítat dle uvedených vzorců:

$$G = \sqrt{\frac{P_i}{V\mu}} = \sqrt{\frac{\omega M}{V\mu}} = \sqrt{\frac{2\pi f M}{V\mu}}, \quad (15)$$

kde P_i je disipace energie v agregační nádrži, V je objem agregační nádrže, μ je dynamická viskozita kapaliny, ω je úhlová rychlost, M je kroučící moment a f je frekvence.

Proudění pak charakterizuje Reynoldsovo číslo Re :

$$R = \frac{\omega R_1 d}{\nu}, \quad (16)$$

kde ν je kinematická viskozita a d je šířka mezery mezi válci.

Režim proudění v Taylor-Couettově reaktoru lze odvodit pomocí poměru $R = Re/Rec$. Hodnoty Re pro použitý Taylor-Couettův reaktor jsou uvedeny v tab. 3. Hodnota Rec představuje kritickou hodnotu Reynoldsova čísla, která závisí na geometrii TC, respektive na parametrech radius ratio a aspect ratio (Wang a kol., 2005a,b). Pro

tento typ TC a Newtonskou kapalinu platí, že při zvyšování úhlové rychlosti vnitřního válce z klidu se mění režim proudění. Nejprve se vyvíjí tzv. Couetteovo laminární proudění, poté laminární proudění s Taylorovými víry, dále tzv. wavy vortex flow, následuje modulated wavy vortex flow a turbulent vortex flow a nakonec plně turbulentní proudění (Wang a kol., 2005a,b; Ehrl a kol., 2010). Z hodnot R uvedených v tab. 3 a literatury je patrné, že režim proudění v Taylor-Couetteově reaktoru se během experimentů měnil z „wavy vortex flow“ na „turbulent vortex flow“ při $R \sim 35$, a dále na plně vyvinutou turbulenci při $R > 100$ (Bubáková a kol., 2013).

Tab. 3: Použité gradienty rychlosti a příslušné hodnoty Reynoldsova čísla

Ot/min	G (s ⁻¹)	Re	R
29	20	2733	24,3
44	30	4147	36,9
58	40	5466	48,7
73	50	6880	61,2
88	60	8294	73,9
102	70	9613	85,6
117	80	11027	98,2
131	90	12346	109,9
146	100	13760	122,5
161	110	15174	135,1
175	120	16493	146,9
204	140	19227	171,2
219	150	20640	183,8
233	160	21960	195,5
262	180	24693	219,9

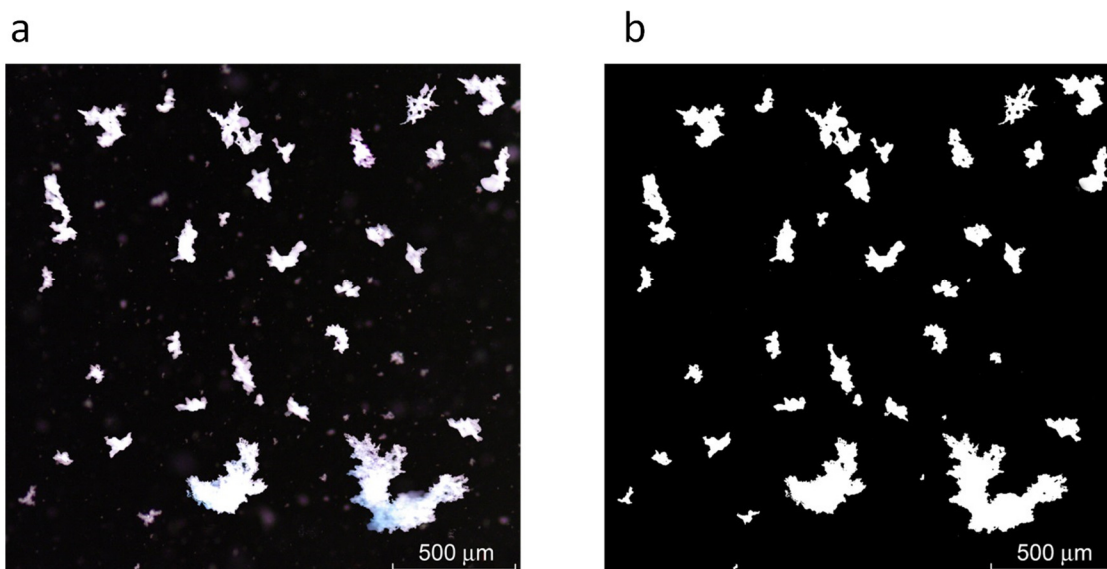
3.4. Obrazová analýza

Pomocí obrazové analýzy byla měřena plocha, obvod agregátů a jejich počet. Tyto hodnoty dále sloužily k určení průměrná velikosti (poloměr) agregátů, maximální velikosti (poloměr) agregátů, fraktální dimenze D_2 a D_{pf} a velikostní distribuce agregátů.

Míchání v TC bylo opakováno vždy pětkrát pro každou suspenzi a příslušný gradient rychlosti. Protože cílem práce bylo zhodnotit především vliv typu znečišťujících příměsí a typu koagulačního činidla na charakter tvořených agregátů v proměnných hydrodynamických podmínkách, byla doba míchání stanovena tak, aby odpovídala tzv. steady state – stádium agregace, kdy je tvořená suspenze již plně

vyvinutá a velikostně stabilizovaná (Bubáková a kol., 2013). To je u daných typů suspenze obvykle dosahováno v čase okolo 30 min, maximálně 45 min (Mutl, a kol., 2006; Bubáková a kol., 2013). Z tohoto důvodu byla doba míchání u všech prováděných experimentů sjednocena na 60 min. Po skončení míchání a zastavení pohybu vloček byl pořízen příslušný snímek. Každý pokus odpovídající příslušnému typu suspenze, viz kap. 3.2.1., a příslušné hodnotě gradientu rychlosti, viz tab. 3, byl proveden pětkrát. Celkem tak bylo získáno 450 snímků, které byly následně vyhodnoceny.

Snímání agregátů probíhalo pomocí fotoaparátu PENTAX K-3II (Asahi, Japan) s rozlišením 24 MPI s objektivem smc PENTAX D FA Macro 50 mm f/2,8 (Asahi, Japan). Rozlišení soustavy fotoaparát objektiv je 6016 x 4000 pixelů odpovídající rozměru snímku 23,5 x 15,6 mm a jeden pixel tedy představuje reálný rozměr 3,9 μm x 3,9 μm . Snímky byly pořizovány ve formátu RAW s plným rozlišením (obr. 4a). Jednotlivé snímky byly zpracovány pomocí software Adobe Photoshop (Adobe Systems Inc., USA) a SigmaScan 5.0 (Systat Software, Inc., USA). Snímky byly konvertovány do formátu BMP. Postup byl následující. Nejprve byly v prostředí programu Photoshop převedeny na stupně šedi, následně byla stanovena hodnota šedi oddělující (rozlišující) agregát od okolí (pozadí) a na základě této hodnoty převedeny všechny objekty s hodnotou vyšší na bílou barvu (0) a všechny objekty s hodnotou nižší na černou barvu (255), tzv. prahování, čímž vznikly pouze kontrastní snímky s bílou (agregát) a černou (okolí) barvou (obr. 4b). Takto upravený snímek byl transformován do BMP (Pivokonský a kol., 2011). Vlastní hodnocení (výpočet) charakteristik agregátů probíhalo v prostředí programu SigmaScan 5.0. Za agregáty byly považovány pouze útvary větší než 2 x 2 pixely. Útvary této velikosti a menší byly považovány za digitální šum, a proto byly vyloučeny z dalšího zpracování (Bubáková a kol., 2013).



Obr. 4: Zpracování snímku pro obrazovou analýzu: a) surový snímek b) snímek upravený prahováním

Základní zjišťované veličiny byly plocha, obvod agregátů a jejich počet. Z plochy agregátů A byl pomocí rovnice č. 17 zjištěn ekvivalentní průměr agregátu d :

$$d = \sqrt{\frac{4A}{\pi}}. \quad (17)$$

Dále byl zjištěn počet agregátů N a jejich průměrná velikost d_{av} a jejich velikostní distribuce na každém snímku (nasnímané oblasti).

Strukturní vlastnosti agregátů byly hodnoceny pomocí fraktálního počtu. Pro hodnocení vlastností agregátů byly použity dvojrozměrné fraktální dimenze D_2 a D_{pf} . Hodnoty obou fraktálních dimenzí byly stanoveny metodou Box-counting (Meakin, 1990).

Fraktální dimenze D_2 byla vypočítána ze směrnice logaritmické závislosti ekvivalentního průměru d a odpovídající plochy (příčného řezu) agregátu A (Bubáková a kol., 2013; Gorczyca a Ganczarzyk, 1999; Chakraborti a kol., 2007; Jiang a Logan, 1996):

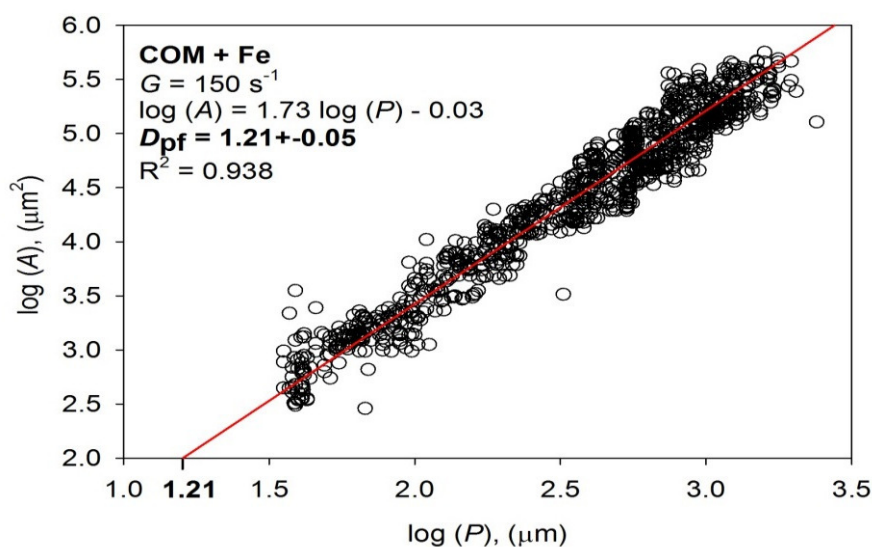
$$A \propto d^{D_2}. \quad (18)$$

Pro výpočet průměrné hodnoty fraktální dimenze D_2 byly použity všechny agregáty na snímku splňující požadavky uvedené výše (tedy agregáty větší než 4 pixely s dobře definovaným obrysem). Množství agregátů na každém snímku je různé a závisí na použitém gradientu rychlosti. Při výpočtu sklonu přímky byla použita směrodatná odchylka. Husté, tedy méně porézní agregáty mají vysokou hodnotu fraktální dimenze, zatímco nižší hodnoty fraktální dimenze mají velké, velmi rozvětvené a volně vázané struktury (Rahmani a kol., 2005; Li a kol., 2006; Chakraborti a kol., 2007).

Povrchová morfologie agregátu byla stanovována pomocí parametru D_{pf} zjištěného na základě obvodu a příslušné plochy agregátu (Rahmani a kol., 2005; Li a kol., 2006; Chakraborti a kol., 2007; Soos a kol., 2008; Bubáková a kol., 2013):

$$A \propto P^{2/D_{pf}}, \quad (19)$$

kde A je plocha agregátu, P je jeho obvod. Hodnoty D_{pf} byly získány podobně jako v případě D_2 ze směrnice logaritmičké závislosti celkového obvodu a plochy agregátu. Postup výpočtu je patrný z obr. 5. Parametr D_{pf} se pohybuje v rozsahu od 1 (pravidelný, kruhový tvar) a 2 (nepravidelný, členitý obvod). Interpretace $D_{pf} > 1$ je následující: se zvětšováním agregátu, tj. jeho plochy A , se jeho obvod P zvyšuje mnohem rychleji než u Euklidovských objektů, takže je hranice (obrys) agregátů mnohem členitější (Rahmani a kol., 2005; Bubáková a kol., 2013).



Obr. 5: Výpočet D_{pf} ze směrnice logaritmičké závislosti plocha - obvod

3.5. Zpracování dat

K charakterizaci souboru dat, tj. velikostí agregátů vyjádřených jako ekvivalentní průměr d jednotlivých agregátů, popisujících stav agregace pro daný typ znečišťujících příměsí, dané koagulační činidlo a příslušný gradient rychlosti byl zvolen aritmetický průměr. Důvodem volby aritmetického průměru byla skutečnost, že všechna hodnocená data měla normální rozložení. Normalita dat pro jednotlivé varianty pokusů byla hodnocena pomocí jednovýběrového Kolmogorova-Smirnovova testu, viz tab. 4 pro hladinu významnosti 0,95 ($\alpha = 0,05$). Z tabulky je zřejmé, že hodnota parametru D_1 je pro všechny testované případy menší než kritická hodnota $D_{1\max}$. V praxi to tedy znamená, že nulová hypotéza „velikostní distribuce agregátů má normální rozložení“ nebyla zamítnuta. Normální rozložení parametru d je zřejmé také grafů na obr. 7, 10 a 13 popisujících velikostní distribuci agregátů v kapitole 4. Výsledky a diskuze. Statistické analýzy byly provedeny pomocí programu Statistica 7.1 (StatSoft, USA).

Tab. 4: Hodnocení normality dat

G (s ⁻¹)	Kaolinit + Al		Kaolinit + Fe		COM + Al		COM + Fe		Kaolinit + COM + Al		Kaolinit + COM + Fe	
	D_1	D_{1max}	D_1	D_{1max}	D_1	D_{1max}	D_1	D_{1max}	D_1	D_{1max}	D_1	D_{1max}
20	0,0259	0,0616	0,0035	0,0728	0,0558	0,1162	0,0669	0,1458	0,0584	0,1216	0,0778	0,1508
30	0,0206	0,0491	0,0028	0,059	0,047	0,0979	0,058	0,1263	0,0511	0,1065	0,0608	0,13
40	0,0177	0,0422	0,0025	0,0512	0,0406	0,0847	0,0528	0,1149	0,0443	0,0923	0,0611	0,1221
50	0,0154	0,0366	0,0021	0,0448	0,0268	0,0558	0,0477	0,104	0,0299	0,0622	0,0544	0,1116
60	0,0137	0,0327	0,0019	0,0404	0,024	0,0501	0,0439	0,0957	0,0261	0,0543	0,0512	0,109
70	0,0124	0,0296	0,0018	0,0365	0,0212	0,0442	0,0296	0,0644	0,0231	0,0481	0,0462	0,0925
80	0,0111	0,0265	0,0016	0,034	0,0199	0,0416	0,0274	0,0598	0,0205	0,0428	0,0393	0,0811
90	0,0105	0,0249	0,0015	0,0315	0,0181	0,0377	0,0252	0,0549	0,0189	0,0393	0,0333	0,0709
100	0,01	0,0239	0,0014	0,03	0,0172	0,0359	0,0232	0,0505	0,0173	0,036	0,0314	0,068
110	0,0101	0,0221	0,0015	0,0318	0,0165	0,0344	0,0223	0,0485	0,016	0,0333	0,0273	0,0535
120	0,0101	0,0209	0,0014	0,0292	0,0155	0,0322	0,0211	0,046	0,0152	0,0317	0,0255	0,0491
140	0,0082	0,0195	0,0012	0,026	0,0145	0,0303	0,0207	0,0452	0,0145	0,0302	0,0233	0,0433
150	0,008	0,0191	0,0012	0,0257	0,0144	0,0301	0,0207	0,0451	0,0141	0,0293	0,0219	0,0455
160	0,008	0,019	0,0012	0,0251	0,0143	0,0299	0,0204	0,0445	0,0134	0,0286	0,0211	0,0451
180	0,0079	0,0187	0,0012	0,0248	0,0137	0,0285	0,0202	0,0441	0,0128	0,0272	0,0209	0,0448

3.6. Reprodukovatelnost výsledků

Reprodukovatelnost výsledků byla ověřována pro všechny varianty suspenzí, tj. kaolinitové částice + Al, kaolinitové částice + Fe, COM + Al, COM + Fe, kaolinitové částice + COM + Al a kaolinitové částice + COM + Fe při gradientech rychlosti $G = 40$ a 160 s^{-1} . Pro všechny uvedené gradienty bylo za stejných podmínek (shodný postup provedení, shodný charakter vody a dávka příslušného koagulačního činidla) provedeno 5 pokusů míchání ukončených exponováním snímků v čase 60 min (naprostá analogie s běžným měřením). Pro oba vybrané gradienty tak bylo získáno 5 souborů dat (ekvivalentní průměr – d a příslušný počet agregátů v hodnocené oblasti). Data byla získána, obdobně jako při vlastním měření, tj. vyhodnocením v programu SigmaScan 5.0 (Systat Software, Inc., USA). Porovnání výsledků dílčích pokusů pro jednotlivé typy suspenzí bylo provedeno analýzou rozptylu jednoduchého třídění (jednofaktorová ANOVA), viz tab. 5. Byla testována nulová hypotéza, že střední hodnoty agregátů dílčích pokusů pro daný typ znečišťujících příměsí a příslušné koagulační činidlo pro oba testované gradienty rychlosti jsou si rovny. Nulová hypotéza byla testována pro hladinu významnosti 0,95 ($\alpha = 0,05$). Pro všechny testované varianty platí, že nulová hypotéza nebyla zamítnuta (Pro všechny pokusy platí, že $P > \alpha$ a $F_{\text{krit}} > F$), což znamená, že nebyla zjištěna statisticky významná odchylka mezi jednotlivými pěti pokusy každé hodnocené varianty pokusů.

Výsledky testování reprodukovatelnosti metody měření velikostních charakteristik agregátů prokázaly, že za dodržení shodných podmínek pokusu (stejný typ znečišťující příměsí, stejné koagulační činidlo a jeho dávka, stejný gradient rychlosti) lze zcela spolehlivě se shodnými výsledky opakovat daný pokus. K podobným závěrům v minulosti došli i další autoři využívající obdobné metody pro charakterizaci průběhu agregace (Pivokonský a kol., 2003; Coufort a kol., 2005; Bubáková a kol., 2011; Bubáková a kol., 2013).

Tab. 5: Analýza rozptylu

	$G\ 40\ s^{-1}$				$G\ 160\ s^{-1}$			
	α	P	F	F_{krit}	α	P	F	F_{krit}
Kaolinit + Al	0,05	1,00	0,14	2,62	0,05	0,84	0,16	3,40
Kaolinit + Fe	0,05	0,98	0,15	2,62	0,05	0,86	0,16	3,40
COM + Al	0,05	0,99	0,14	2,62	0,05	0,84	0,17	3,40
COM + Fe	0,05	0,95	1,14	2,62	0,05	0,87	0,15	3,40
Kaolinit + COM + Al	0,05	0,97	0,15	2,62	0,05	0,88	0,17	3,40
Kaolinit + COM + Fe	0,05	0,99	0,12	2,62	0,05	0,88	0,15	3,40

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

Cílem práce bylo posoudit a zhodnotit vliv různých znečišťujících příměsí (kaolinitové částice, COM peptidy/proteiny a jejich směs) na velikost, velikostní distribuci, tvar a strukturu agregátů tvořených v proměnných hydrodynamických podmínkách (různý gradient rychlosti) v konečné fázi vývoje agregace, tzv. steady state. Agregáty byly ve steady state hodnoceny záměrně, protože v této fázi je ustanovena rovnováha mezi adhezními a tečnými silami, růst agregátů je kompenzován jejich rozbíjením nebo restrukturalizací a k dalším změnám ve velikosti a vlastnostech agregátů již nedochází (Pivokonský a kol., 2011). Je tedy zřejmé, že právě ve steady state je možné popsat vliv chemických faktorů (znečišťujících příměsí a koagulačního činidla) na charakter tvořených agregátů.

4.1. Vlastnosti agregátů

4.1.1. Vlastnosti agregátů tvořených koagulací kaolinitových částic

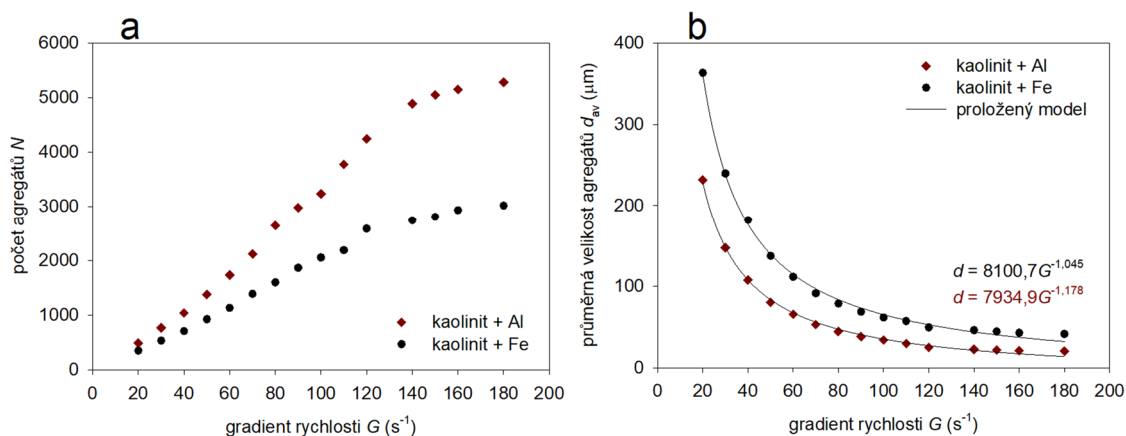
Výsledky dosažené koagulací částic kaolinitu pomocí síranu hlinitého a železitého jsou uvedeny v tab. 6.

Tab. 6: Počet agregátů na snímku, průměrná a maximální velikost, fraktální vlastnosti D_2 a D_{pf} pro kaolinitovou příměs

G (s ⁻¹)	N (-)	d_{av} (μm)	d_{max} (μm)	Fraktální dimenze			R^2
				D_2 (-)	$D_{\text{pf}}(-)$	R^2	
Kaolinit + Al							
20	488 ± 6	231,7 ± 4,0	324,5 ± 6,7	1,62 ± 0,02	1,34 ± 0,01	0,91	0,94
30	766 ± 9	147,4 ± 1,6	285,5 ± 5,2	1,67 ± 0,01	1,32 ± 0,01	0,90	0,94
40	1039 ± 10	107,6 ± 1,9	182,5 ± 6,7	1,70 ± 0,01	1,29 ± 0,01	0,90	0,93
50	1378 ± 29	80,3 ± 3,8	157,6 ± 5,8	1,74 ± 0,01	1,28 ± 0,01	0,92	0,94
60	1732 ± 47	65,5 ± 3,6	105,3 ± 5,5	1,76 ± 0,01	1,26 ± 0,01	0,91	0,93
70	2118 ± 45	53,0 ± 1,9	86,6 ± 7,6	1,79 ± 0,01	1,24 ± 0,01	0,93	0,95
80	2642 ± 54	44,5 ± 3,0	83,5 ± 5,3	1,82 ± 0,01	1,22 ± 0,01	0,91	0,92
90	2977 ± 88	38,2 ± 1,6	81,1 ± 3,8	1,85 ± 0,01	1,19 ± 0,01	0,94	0,95
100	3233 ± 27	34,3 ± 1,6	78,0 ± 4,3	1,87 ± 0,01	1,17 ± 0,01	0,94	0,95
110	3773 ± 119	29,6 ± 1,9	72,5 ± 5,3	1,89 ± 0,01	1,16 ± 0,01	0,92	0,93
120	4240 ± 72	25,0 ± 1,9	48,4 ± 4,0	1,93 ± 0,01	1,13 ± 0,01	0,91	0,94
140	4883 ± 81	22,6 ± 1,6	47,6 ± 2,9	1,95 ± 0,01	1,13 ± 0,01	0,91	0,92
150	5045 ± 159	21,8 ± 1,9	47,6 ± 2,9	1,95 ± 0,01	1,12 ± 0,01	0,92	0,93
160	5149 ± 130	21,1 ± 1,9	41,3 ± 1,9	1,95 ± 0,01	1,12 ± 0,01	0,93	0,95
180	5280 ± 166	20,3 ± 1,6	40,6 ± 3,1	1,95 ± 0,01	1,12 ± 0,01	0,94	0,94
Kaolinit + Fe							
20	349 ± 4	363,5 ± 4,5	691,1 ± 2,9	1,54 ± 0,02	1,43 ± 0,02	0,92	0,95
30	532 ± 7	239,5 ± 4,0	443,0 ± 5,3	1,59 ± 0,01	1,41 ± 0,01	0,92	0,92
40	706 ± 23	181,7 ± 7,2	344,8 ± 4,0	1,62 ± 0,01	1,38 ± 0,01	0,92	0,95
50	923 ± 20	137,3 ± 4,5	273,0 ± 2,5	1,65 ± 0,01	1,37 ± 0,01	0,90	0,95
60	1131 ± 29	111,5 ± 4,0	202,8 ± 5,5	1,68 ± 0,01	1,35 ± 0,01	0,91	0,93
70	1386 ± 22	91,3 ± 1,9	155,2 ± 2,9	1,71 ± 0,01	1,33 ± 0,01	0,90	0,94
80	1596 ± 38	78,8 ± 2,9	134,9 ± 6,3	1,74 ± 0,01	1,31 ± 0,01	0,90	0,93
90	1864 ± 33	68,6 ± 1,9	131,8 ± 8,3	1,76 ± 0,01	1,28 ± 0,01	0,93	0,94
100	2052 ± 71	61,6 ± 2,9	113,9 ± 5,7	1,78 ± 0,01	1,25 ± 0,01	0,92	0,93
110	1826 ± 379	57,2 ± 3,1	110,5 ± 3,9	1,80 ± 0,01	1,24 ± 0,01	0,93	0,95
120	2166 ± 439	49,4 ± 1,9	102,7 ± 4,6	1,84 ± 0,01	1,21 ± 0,01	0,93	0,95
140	2738 ± 116	46,0 ± 2,9	93,6 ± 3,5	1,86 ± 0,01	1,21 ± 0,01	0,92	0,93
150	2802 ± 62	44,5 ± 1,9	82,7 ± 4,5	1,86 ± 0,01	1,20 ± 0,01	0,91	0,94
160	2929 ± 84	42,9 ± 2,5	85,0 ± 4,5	1,85 ± 0,01	1,19 ± 0,01	0,95	0,93
180	3014 ± 107	41,3 ± 1,9	81,9 ± 5,5	1,86 ± 0,01	1,20 ± 0,02	0,94	0,95

Počet, velikost a velikostní distribuce agregátů

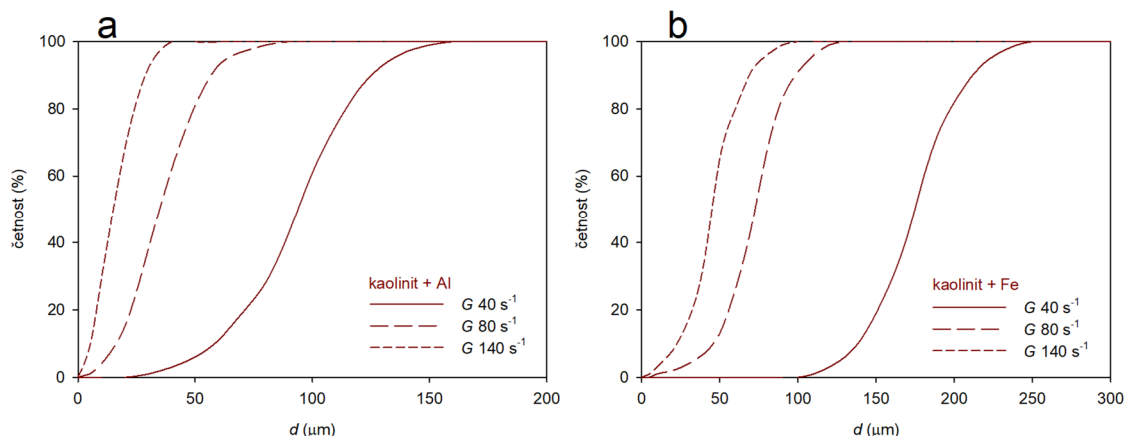
Větší množství agregátů vzniká u všech hodnocených gradientů rychlosti při použití hlinitého koagulačního činidla (488 při $G = 20 \text{ s}^{-1}$ a 5280 při $G = 180 \text{ s}^{-1}$) ve srovnání s činidlem železitým (349 při $G = 20 \text{ s}^{-1}$ a 3014 při $G = 180 \text{ s}^{-1}$), viz obr. 6a. Z tab. 6 obr. 6b je patrné, že d_{av} (stejně tak d_{max}) klesá s rostoucím G . Kaolinit koagulovaný síranem železitým vytvářel až o polovinu větší vločky oproti kaolinitu koagulovaným síranem hlinitým. Maximální velikosti dosahovaly agregáty při nejnižším gradientu rychlosti ($G = 20 \text{ s}^{-1}$), kdy při použití železitého koagulačního činidla byla průměrná velikost vloček $363,48 \text{ }\mu\text{m}$ (maximální $d_{max} = 691,08 \text{ }\mu\text{m}$) a v případě hlinitého $231,66 \text{ }\mu\text{m}$ (maximální $d_{max} = 324,48 \text{ }\mu\text{m}$). Při největší intenzitě míchání ($G = 180 \text{ s}^{-1}$) byly agregáty nejmenší. Koagulací síranem železitým bylo při tomto G dosaženo průměrné velikosti agregátů $d_{av} = 41,34 \text{ }\mu\text{m}$ ($d_{max} = 81,9 \text{ }\mu\text{m}$) a v případě síranu hlinitého byla průměrná velikost vloček $d_{av} = 20,28 \text{ }\mu\text{m}$ ($d_{max} = 40,56 \text{ }\mu\text{m}$). Z obr. 6b, je patrné, že pro obě činidla též platí, že při nízkých gradientech rychlosti jsou změny ve velikosti agregátů výraznější (změny v řádově stovkách μm) než při vysokých gradientech, kde jsou změny ve velikostech minimální (jednotky až desítky μm). Ve shodě s předchozími pracemi bylo potvrzeno, že velikost agregátů klesá s rostoucím gradientem rychlosti (Bubáková a kol., 2013; Bubáková a Pivokonský, 2012; Dyer a Manning, 1999; Tambo a Hozumi, 1979a). Větší velikosti agregátů vznikajících koagulací síranem železitým než hlinitým byly popsány i v pracích Gonzalez-Torres a kol., 2014; Jarvis a kol., 2012; Pivokonská a kol., 2008; Pivokonský a kol., 2009 a,b; Šafaříková a kol., 2013. Vzhledem k tomu, že jediným měněným parametrem byl typ koagulačního činidla, je zřejmé, že rozdíl ve velikosti částic je způsoben právě tímto. Obě koagulační činidla po přidání do vody hydrolyzují, čímž vytváří hydroxopolymery, které se poté účastní vlastní agregace. Železo hydrolyzuje snáze a polymerizuje do vyššího stupně, což je důvodem tvorby větších agregátů (Gregory a Duan, 2001; Šafaříková a kol., 2013).



Obr. 6: Závislost počtu agregátů na snímku (a) a průměrné velikosti (b) na gradientu rychlosti při koagulaci kaolinitových částic síranem hlinitým (Al) a železitým (Fe)

Velikostní distribuce agregátů je znázorněna na obr. 7. Je patrné, že pro obě koagulační činidla se velikostní distribuce zužuje s rostoucím gradientem rychlosti. Při pomalých gradientech je naopak velikostní rozptyl agregátů velký. Například při $G = 40 s^{-1}$ se koagulací kaolinitu hlinitým činidlem tvořily agregáty ve velikostech 30-160 μm a v případě použití činidla železitého vločky o velikostech v rozmezí 60-340 μm , tedy dvakrát větší. Naopak při vysokých gradientech je průběh velikostní distribuce podobný, protože tvořené agregáty jsou velikostně homogenní. Například při $G 140 s^{-1}$ mají vločky koagulované síranem hlinitým velikostní distribuci pouze v rozmezí 5-40 μm . Vločky vzniklé koagulací síranem železitým se pohybují v rozmezí 5-90 μm . Zároveň je patrný rozdíl v rozptylu mezi oběma koagulačními činidly. Agregáty vzniklé použitím železitého činidla mají vždy širší velikostní distribuci než vločky vytvořené koagulací síranem hlinitým. Například při gradientu rychlosti $40 s^{-1}$ má velikostní distribuce agregátů vzniklých při koagulaci železitým činidlem více než dvojnásobný rozsah než v případě činidla hlinitého. K obdobným závěrům došli i jiní autoři Gonzalez-Torres a kol., 2014; Jarvis a kol., 2012; Pivokonská a kol., 2008; Pivokonský a kol., 2009 a,b; Šafaříková a kol., 2013. Obecně platí, že při nízkých gradientech rychlosti vznikají velmi velké agregáty, které nepodléhají výraznému rozbíjení (důvodem jsou malé tečné síly při nízkých hodnotách G), ale zároveň díky nízké kolizní frekvenci při laminárním proudění se v systému stále vyskytují i velmi malé agregáty (Bouyer a kol., 2004; Li a kol., 2006; Mutl a kol., 2006; Bubáková a kol., 2013). Velikostní distribuce má tedy při nízkých gradientech značně široký rozptyl – tvořené agregáty jsou velikostně heterogenní. Se zvyšující se

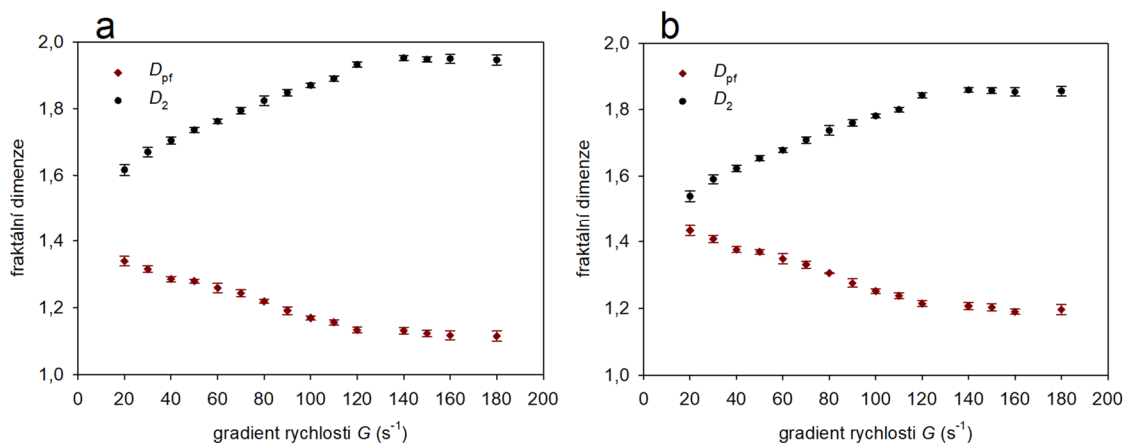
hodnotou gradientu rychlosti, a tedy rostoucí hydrodynamickou silou, se vločky velikostně homogenizují. Důvodem je nárůst hodnoty kolizní frekvence a také růst hodnoty tečných sil, které neumožňují agregátům narůst do velkých rozměrů.



Obr. 7: Velikostní distribuce agregátů v závislosti na gradientu rychlosti při koagulaci kaolinitových částic síranem hlinitým (a) a železitým (b)

Fraktální dimenze

Na obr. 8, viz též tab. 6, jsou znázorněny hodnoty fraktálních dimenzí popisujících vlastnosti agregátů vznikajících koagulací kaolinitových částic pomocí Al (obr. 8a) a Fe (obr. 8b) činidel v proměnných hodnotách G . U obou typů koagulačních činidel je patrné, že fraktální dimenze D_2 roste se zvyšujícím se gradientem rychlosti. Agregáty se tak stávají více kompaktní s klesající velikostí částic vlivem rostoucí hodnoty G , respektive hodnoty tečné síly F_t . Oproti tomu fraktální dimenze D_{pf} u obou koagulačních činidel vykazovala s rostoucím gradientem rychlosti (a tedy zmenšující se velikostí agregátů) pokles, protože agregáty se stávaly pravidelnější. Fraktální dimenze D_2 byla nižší u železitého činidla při všech gradientech rychlosti (1,54-1,86) a D_{pf} byla naopak větší (1,20-1,43) než u hlinitého koagulačního činidla ($D_2 = 1,62-1,95$, $D_{pf} = 1,12-1,34$). Agregáty vytvořené hlinitým činidlem byly tedy hustší a jejich povrch nebyl tak členitý jako v případě vloček vzniklých koagulací činidlem železitým. Nárůst hustoty agregátů s jejich zmenšující se velikostí byl popsán již v předchozích studiích (Tambo a Watanabe, 1979; Chakraborti a kol., 2003). Pravidelnější uspořádání povrchu, které vykazují menší agregáty vytvořené při vyšších gradientech rychlosti, potvrzují také práce Bubáková a kol. (2013), Bubáková a Pivokonský (2011, 2012), Li a kol. (2006) a Gregory (1998).



Obr. 8: Fraktální dimenze D_2 a D_{pf} při koagulaci kaolinitových částic síranem hlinitým (a) a železitým (b) - chybové úsečky znázorňují směrodatnou odchylku naměřených hodnot D_2 a D_{pf}

4.1.2. Vlastnosti agregátů tvořených koagulací COM peptidů/proteinů

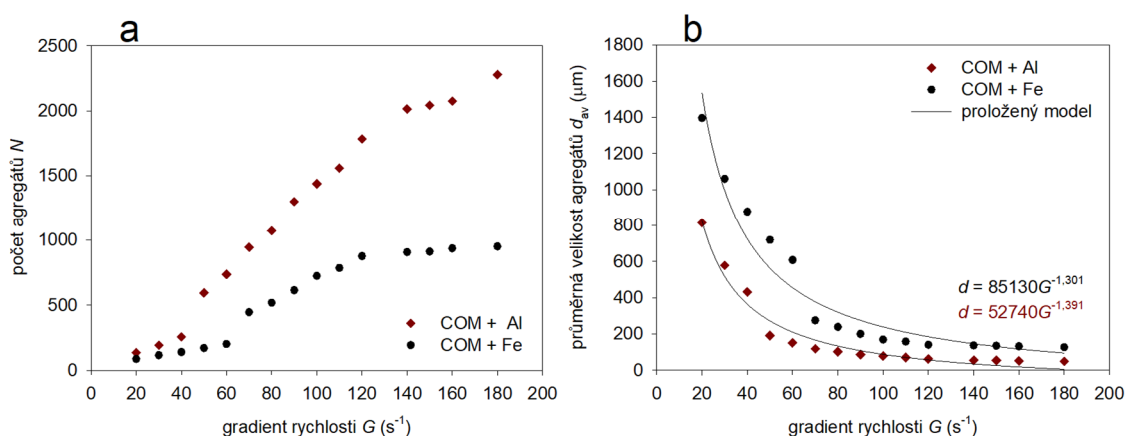
Výsledné hodnoty získané posouzením vlastností agregátů vzniklých koagulací COM peptidů/proteinů se síranem hlinitým a železitým jsou uvedeny v tab. 7.

Tab. 7: Počet agregátů na snímku, průměrná a maximální velikost, fraktální vlastnosti D_2 a D_{pt} pro COM příměs

G (s ⁻¹)	N (-)	d_{av} (μm)	d_{max} (μm)	Fraktální dimenze			R^2
				D_2 (-)	D_{pt} (-)	R^2	
COM + Al							
20	137 ± 2	813,5 ± 4,0	1751,1 ± 58,5	1,45 ± 0,03	1,46 ± 0,07	0,91	0,95
30	193 ± 3	578,8 ± 4,0	1548,3 ± 18,0	1,49 ± 0,02	1,42 ± 0,07	0,93	0,92
40	258 ± 8	431,3 ± 5,3	1200,4 ± 13,8	1,54 ± 0,01	1,39 ± 0,01	0,91	0,95
50	594 ± 11	191,1 ± 5,5	812,8 ± 17,9	1,57 ± 0,02	1,36 ± 0,01	0,90	0,95
60	737 ± 10	151,3 ± 2,9	522,6 ± 20,2	1,60 ± 0,01	1,31 ± 0,03	0,91	0,93
70	945 ± 14	118,6 ± 1,9	412,6 ± 16,2	1,75 ± 0,01	1,30 ± 0,02	0,90	0,95
80	1071 ± 43	103,0 ± 3,1	333,8 ± 17,9	1,78 ± 0,01	1,27 ± 0,02	0,90	0,93
90	1300 ± 41	86,6 ± 2,9	303,5 ± 14,5	1,80 ± 0,01	1,24 ± 0,01	0,93	0,94
100	1438 ± 40	78,0 ± 2,5	262,1 ± 21,6	1,82 ± 0,01	1,22 ± 0,01	0,92	0,93
110	1559 ± 36	71,0 ± 2,9	221,5 ± 6,7	1,85 ± 0,01	1,19 ± 0,01	0,93	0,93
120	1783 ± 47	62,4 ± 2,5	166,1 ± 10,6	1,89 ± 0,01	1,16 ± 0,01	0,93	0,95
140	2014 ± 43	56,2 ± 1,9	153,7 ± 1,9	1,95 ± 0,01	1,16 ± 0,01	0,91	0,92
150	2042 ± 34	54,6 ± 2,5	98,3 ± 2,9	1,95 ± 0,01	1,15 ± 0,01	0,91	0,95
160	2074 ± 54	52,3 ± 3,1	95,2 ± 4,0	1,96 ± 0,01	1,15 ± 0,01	0,92	0,95
180	2278 ± 35	49,1 ± 1,9	90,5 ± 2,9	1,95 ± 0,01	1,15 ± 0,00	0,93	0,95
COM + Fe							
20	87 ± 2	1396,4 ± 9,8	2876,7 ± 44,7	1,38 ± 0,03	1,54 ± 0,07	0,92	0,93
30	116 ± 3	1059,7 ± 10,6	2054,5 ± 24,3	1,42 ± 0,02	1,50 ± 0,07	0,90	0,94
40	140 ± 2	876,9 ± 3,3	1726,9 ± 25,7	1,47 ± 0,01	1,47 ± 0,01	0,91	0,93
50	171 ± 2	719,3 ± 4,4	1322,9 ± 13,8	1,50 ± 0,02	1,44 ± 0,01	0,90	0,95
60	202 ± 2	607,5 ± 4,3	1131,0 ± 7,4	1,53 ± 0,01	1,39 ± 0,03	0,92	0,95
70	446 ± 3	274,5 ± 2,8	666,9 ± 6,5	1,70 ± 0,01	1,35 ± 0,02	0,93	0,93
80	518 ± 6	238,3 ± 3,8	655,2 ± 8,2	1,73 ± 0,01	1,31 ± 0,02	0,93	0,95
90	614 ± 8	199,8 ± 3,3	461,8 ± 13,4	1,75 ± 0,01	1,28 ± 0,01	0,93	0,93
100	724 ± 10	168,7 ± 3,0	453,2 ± 4,5	1,77 ± 0,01	1,26 ± 0,01	0,93	0,94
110	785 ± 13	157,6 ± 3,8	452,4 ± 2,5	1,80 ± 0,01	1,23 ± 0,01	0,91	0,93
120	876 ± 12	139,9 ± 2,8	431,3 ± 10,3	1,84 ± 0,01	1,20 ± 0,01	0,91	0,95
140	907 ± 17	136,9 ± 3,3	404,0 ± 8,0	1,85 ± 0,01	1,19 ± 0,01	0,93	0,95
150	911 ± 16	134,7 ± 3,0	342,4 ± 9,7	1,85 ± 0,01	1,18 ± 0,01	0,92	0,93
160	936 ± 10	131,7 ± 1,8	323,7 ± 8,9	1,86 ± 0,01	1,18 ± 0,01	0,94	0,95
180	951 ± 7	127,3 ± 1,8	303,4 ± 5,2	1,85 ± 0,01	1,18 ± 0,00	0,94	0,96

Počet, velikost a velikostní distribuce agregátů

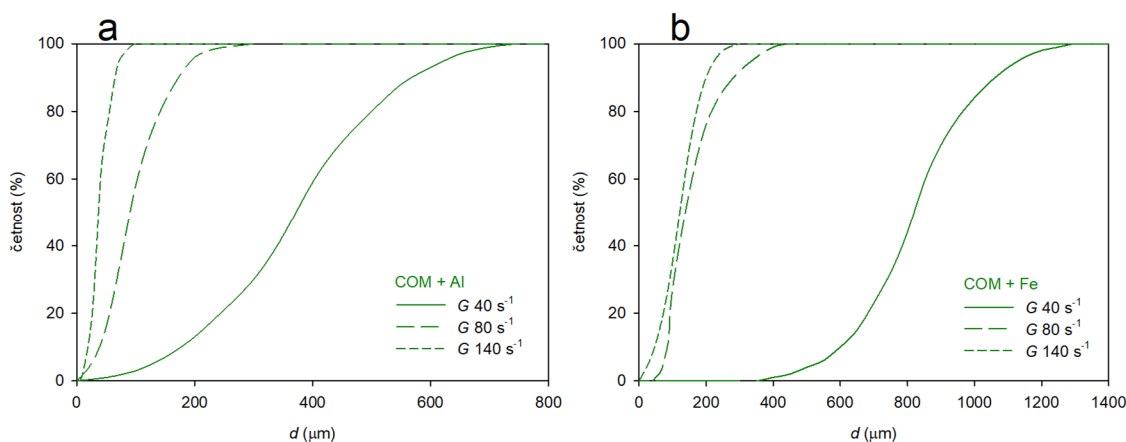
Více agregátů vzniká při použití hlinitého činidla (137 při $G = 20 \text{ s}^{-1}$ a 2278 při $G = 180 \text{ s}^{-1}$) oproti činidlu železitému (87 při $G = 20 \text{ s}^{-1}$ a 951 při $G = 180 \text{ s}^{-1}$), a to při všech testovaných gradientech rychlosti, viz obr. 9a. Velikost agregátů (d_{av} i d_{max}) logicky opět klesá s rostoucím gradientem rychlosti, viz obr. 9b a tab. 7. Při nejvyšším měřeném gradientu rychlosti 180 s^{-1} byla pro síran hlinitý zjištěna nejmenší průměrná velikost agregátů $49,14 \text{ }\mu\text{m}$, pro síran železitý pak $127,28 \text{ }\mu\text{m}$. Naopak největší agregáty se tvořily při $G = 20 \text{ s}^{-1}$, kdy průměrná velikost agregátů dosahovala $813,54 \text{ }\mu\text{m}$ pro síran hlinitý a $1396,38 \text{ }\mu\text{m}$ pro síran železitý. Je opět patrné (stejně jako u koagulace kaolinitu, viz kap. 4.1.1.1.), že agregáty vytvořené železitém koagulačním činidlem byly větší než při použití hlinitého koagulačního činidla. Změny ve velikosti agregátů jsou opět větší pro nízké gradienty než pro gradienty vysoké. V případě hlinitého koagulačního činidla jsou velké změny ve velikosti částic patrné mezi gradienty rychlosti $20\text{-}50 \text{ s}^{-1}$, největší skok ve velikosti částic je pak mezi $G = 40 \text{ s}^{-1}$ a $G = 50 \text{ s}^{-1}$ (ze $432,3 \text{ }\mu\text{m}$ na $191,1 \text{ }\mu\text{m}$). Od $G = 50 \text{ s}^{-1}$ je již změna velikosti částic pozvolná. Při koagulaci síranem železitém je možné pozorovat velké změny ve velikosti agregátů až do gradientu rychlosti 70 s^{-1} , kde největší rozdíl je mezi gradienty 60 a 70 s^{-1} (z $607,5 \text{ }\mu\text{m}$ na $274,5 \text{ }\mu\text{m}$).



Obr. 9: Závislost počtu agregátů na snímku (a) a průměrné velikosti (b) na gradientu rychlosti při koagulaci COM peptidů/proteinů síranem hlinitým (Al) a železitém (Fe)

Stejně jako v případě kaolinitu i při koagulaci COM peptidů/proteinů se velikostní distribuce agregátů zužuje s rostoucím gradientem rychlosti, a to pro obě použité koagulační

činidla, viz obr. 10. Zatímco při nízkých hodnotách G ($<70 \text{ s}^{-1}$) je velikostní distribuce vloček značně heterogenní, při vysokých G ($>110 \text{ s}^{-1}$) se velikostní distribuce zužuje. Pro $G = 40 \text{ s}^{-1}$ se při koagulaci COM peptidů/proteinů síranem hlinitým (obr. 10a) vyskytovaly agregáty ve velikostech 40-800 μm a 70-1400 μm v případě použití síranu železitého (obr. 10b). Naopak při vysokých gradientech je velikostní distribuce výrazně užší, a to pro obě činidla. Například při $G = 140 \text{ s}^{-1}$ se velikostní distribuce agregátů vytvořených prostřednictvím síranu hlinitého pohybovala v rozmezí 20-150 μm , zatímco rozpětí velikostí agregátů vzniklých koagulací železitém činidlem dosahovalo 30-400 μm . Zároveň je mezi oběma koagulačními činidly patrný značný rozdíl v rozptylu velikostí agregátů. Síran železitý poskytuje agregáty s širší velikostní distribucí než síran hlinitý. Například pro $G 140 \text{ s}^{-1}$ je při použití železitého koagulačního činidla rozsah velikostí agregátů více než dvojnásobný oproti činidlu hlinitému.



Obr. 10: Velikostní distribuce agregátů v závislosti na gradientu rychlosti při koagulaci COM peptidů/proteinů síranem hlinitým (a) a železitém (b)

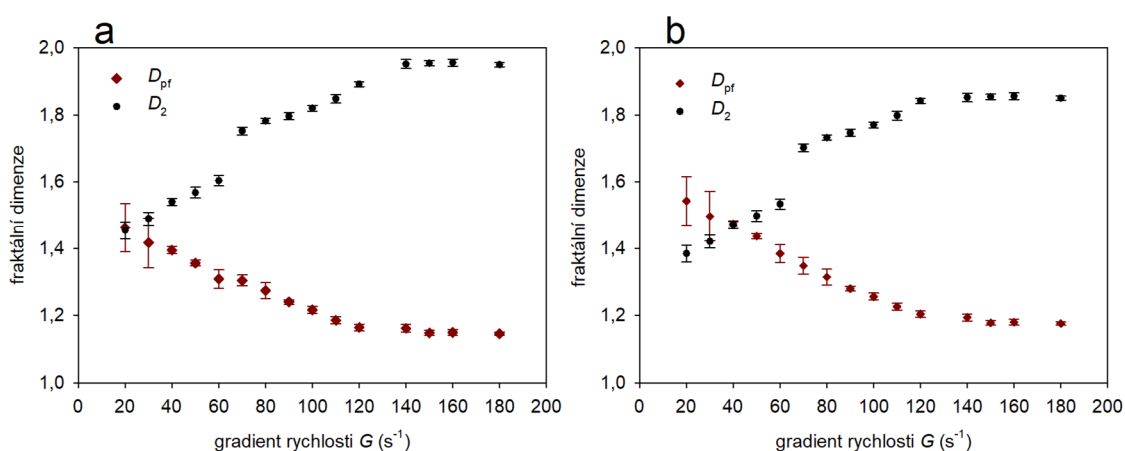
Fraktální dimenze

Výsledky fraktální analýzy prokázaly, že při použití obou koagulačních činidel roste fraktální dimenze agregátů D_2 se zvyšujícím se G a fraktální dimenze D_{pf} naopak se zvyšujícím se G klesá, viz obr. 11 a tab. 7. Fraktální dimenze D_2 byla při všech hodnotách G nižší pro agregáty vytvořené pomocí síranu železitého ve srovnání se síranem hlinitým. Dimenze D_{pf} byla naopak vyšší v případě koagulace železitém činidlem v porovnání s hlinitým. Z výsledků je tedy zřejmé, že COM peptidy/proteiny koagulované hlinitým činidlem tvoří hustší a pravidelnější agregáty, než je tomu u železitého koagulačního činidla. To je však v rozporu

s prací Gonzalez-Torres a kol. (2014), kteří popsali, že vločky tvořené železitým činidlem jsou kompaktnější než ty vzniklé koagulací hlinitým činidlem. V této souvislosti je však třeba podotknout, že pro hodnocení vlastností agregátů nepoužili shodnou metodiku, jaká je použita v této práci. Velikost agregátů měřili pomocí laserové difrakce na zařízení Mastersizer 2000 (Malvern, USA). Což je metoda velmi efektivní, ale pouze pro i malé agregáty ($d < 1$ mm), které jsou řádově menší, než je průměr měřicí komory. Agregáty větší tak nelze prakticky vůbec postihnout, a dochází tak k značnému zkreslení výsledků. Dalším nedostatkem použit metody je, že zkoumaná suspenze je nasávána čerpadlem do prostoru měřicí komory, čímž dochází k jejímu rozbíjení. Dále se nezabývali koagulací COM, ale celých buněk sinice *M. aeruginosa* a jako koagulační činidlo použili chlorid železitý. Dále je třeba upozornit na skutečnost, že mezi velikostmi agregátů a hodnotami D_2 a D_{pf} existuje úzká závislost. Platí, že s klesající velikostí agregátů roste hodnota D_2 , a naopak klesá hodnota D_{pf} (Bubáková a Pivokonský, 2012). Lze tedy očekávat, že menší agregáty vzniklé pomocí koagulace hlinitým činidlem budou mít vyšší hodnotu D_2 , a naopak nižší hodnotu D_{pf} ve srovnání s agregáty vytvořenými prostřednictvím železitého činidla. Z obr. 11a a obr. 11b je dále patrné, že u fraktální dimenze D_2 dochází u obou koagulačních činidel k velkým změnám hodnot mezi G 60 a 70 s^{-1} . Tento skok znamená nepochybně i velkou změnu ve struktuře agregátů. Je pravděpodobné, že na rozhraní mezi G cca $60\text{-}70 \text{ s}^{-1}$ dochází k překročení určité hodnoty tečné síly (smykového napětí) vedoucí k restrukturalizaci, spíše ale k rozbíjení vznikajících agregátů. Tvrzení o rozbíjení agregátů je navíc podpořené skutečností, že u koagulace síranem železitým je patrný výrazný pokles velikostí agregátů a nárůst jejich počtu právě v této oblasti gradientů rychlosti, viz obr. 9. Je ovšem zajímavé, že u hlinitého koagulačního činidla dochází k výrazným změnám v počtu a velikosti částic už při G 40 a 50 s^{-1} , viz obr. 11, ale změna v hodnotě D_2 je patrná při stejných hodnotách G jako u železitého činidla, viz výše a obr. 11. Takže částice jsou od $G = 50 \text{ s}^{-1}$ sice výrazně menší než agregáty vytvořené při nižších gradientech rychlosti, ale mají méně uspořádanou strukturu, a to až do $G = 70 \text{ s}^{-1}$, kde dochází k výraznému nárůstu jejich kompaktnosti. Další průběh v hodnotě D_2 již nemá u obou koagulačních činidel žádné výrazné skoky. Platí, že se zvyšujícím se gradientem rychlosti se rozdíl ve fraktálních dimenzích zmenšují, až jsou při vysokých G téměř stejné.

Důvodem rozdílné hodnoty G , při které dochází ke změně v počtu a velikosti agregátů v porovnání s hodnotou pro změnu D_2 u hlinitého koagulačního činidla je pravděpodobně daný tím, že Al tvoří vločky více náchylné k rozbíjení, a naopak méně se u nich projevují

změny vnitřní struktury dané restrukturalizací agregátů. Vločky se tak již při G okolo 40 s^{-1} rozpadají, nicméně struktura jejich dceřiných částí odpovídá struktuře mateřské vločky. To lze vysvětlit menšími adhezními silami vedoucími k tvorbě agregátů u hlinitých činidel ve srovnání s činidly železitými (Gregory a Duan, 2001; Šafaříková a kol., 2013). V případě D_{pf} žádné podobné skoky s měnícím se gradientem rychlosti zaznamenány nebyly. Obecně pak platí již dříve popsaná závislost, že s rostoucím gradientem rychlosti dochází ke zhutňování agregátů a ty zároveň nabývají pravidelnějších tvarů (blíží se tvarem koule) (Bubáková a kol., 2013).



Obr. 11: Fraktální dimenze D_2 a D_{pf} při koagulaci COM peptidů/proteinů síranem hlinitým (a) a železitým (b) - chybové úsečky znázorňují směrodatnou odchylku naměřených hodnot D_2 a D_{pf}

4.1.3. Vlastnosti agregátů tvořených koagulací směsí kaolinitových částic a COM peptidů/proteinů

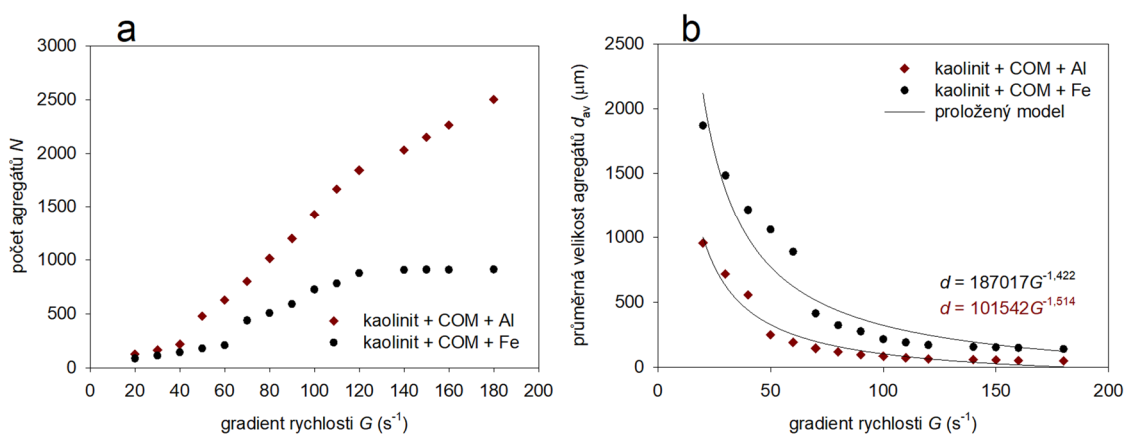
Hodnoty posuzovaných vlastností agregátů tvořených koagulací dvou znečišťující příměsí kaolinitu a COM peptidů/proteinů prostřednictvím síranu hlinitého a železitého jsou uvedeny v tab. 8.

Tab. 8: Počet agregátů na snímku, průměrná a maximální velikost, fraktální vlastnosti D_2 a D_{pf} pro kaolinit + COM příměs

G (s^{-1})	N (-)	d_{av} (μm)	d_{max} (μm)	Fraktální dimenze			
				D_2 (-)	R^2	D_{pf} (-)	
Kaolinit + COM + Al							
20	125 ± 3	957,1 ± 7,6	1766,7 ± 31,5	1,32 ± 0,02	0,91	1,61 ± 0,08	0,93
30	163 ± 6	717,6 ± 3,5	1731,6 ± 35,7	1,35 ± 0,02	0,90	1,56 ± 0,08	0,95
40	217 ± 4	555,4 ± 4,0	1293,2 ± 30,5	1,40 ± 0,01	0,92	1,53 ± 0,01	0,95
50	478 ± 10	249,6 ± 2,5	926,8 ± 26,2	1,49 ± 0,02	0,93	1,42 ± 0,01	0,93
60	627 ± 10	191,1 ± 2,5	791,7 ± 35,0	1,53 ± 0,01	0,93	1,38 ± 0,03	0,95
70	801 ± 10	145,9 ± 3,1	463,3 ± 40,0	1,67 ± 0,01	0,90	1,37 ± 0,02	0,93
80	1012 ± 34	118,6 ± 4,0	375,2 ± 17,2	1,70 ± 0,01	0,90	1,34 ± 0,03	0,94
90	1198 ± 55	96,7 ± 1,6	356,5 ± 24,0	1,71 ± 0,01	0,93	1,30 ± 0,01	0,93
100	1425 ± 27	84,2 ± 1,9	333,1 ± 22,0	1,73 ± 0,01	0,92	1,28 ± 0,01	0,95
110	1664 ± 58	72,5 ± 4,0	231,7 ± 10,3	1,76 ± 0,01	0,93	1,25 ± 0,01	0,95
120	1842 ± 59	64,7 ± 4,0	180,2 ± 16,1	1,84 ± 0,03	0,93	1,22 ± 0,01	0,93
140	2032 ± 33	59,3 ± 1,6	158,3 ± 14,5	1,91 ± 0,01	0,93	1,20 ± 0,01	0,94
150	2150 ± 59	56,2 ± 1,9	99,8 ± 9,4	1,92 ± 0,01	0,92	1,19 ± 0,01	0,93
160	2261 ± 85	52,3 ± 1,9	90,5 ± 4,5	1,92 ± 0,01	0,91	1,19 ± 0,01	0,94
180	2501 ± 99	48,4 ± 1,9	84,24 ± 4,7	1,91 ± 0,01	0,93	1,18 ± 0,01	0,93
Kaolinit + COM + Fe							
20	85 ± 3	1869,2 ± 4,9	2876,7 ± 44,7	1,30 ± 0,03	0,91	1,57 ± 0,07	0,95
30	111 ± 2	1483,7 ± 2,3	2054,5 ± 24,3	1,33 ± 0,02	0,92	1,53 ± 0,07	0,93
40	142 ± 4	1215,8 ± 6,5	1726,9 ± 25,7	1,38 ± 0,01	0,92	1,50 ± 0,01	0,95
50	178 ± 3	1059,7 ± 3,8	1322,9 ± 13,8	1,41 ± 0,02	0,92	1,47 ± 0,01	0,93
60	207 ± 2	888,0 ± 5,2	1131,0 ± 7,4	1,44 ± 0,02	0,91	1,42 ± 0,03	0,94
70	437 ± 3	413,7 ± 4,9	666,9 ± 6,5	1,66 ± 0,01	0,93	1,36 ± 0,02	0,93
80	507 ± 3	322,6 ± 2,8	655,2 ± 8,2	1,69 ± 0,01	0,93	1,32 ± 0,02	0,95
90	590 ± 4	275,3 ± 1,8	461,8 ± 13,4	1,71 ± 0,01	0,93	1,29 ± 0,01	0,95
100	724 ± 2	215,3 ± 2,8	453,2 ± 4,5	1,73 ± 0,01	0,93	1,27 ± 0,01	0,93
110	781 ± 6	190,9 ± 3,8	452,4 ± 2,5	1,76 ± 0,01	0,93	1,24 ± 0,01	0,94
120	876 ± 12	170,9 ± 2,8	431,3 ± 10,3	1,81 ± 0,01	0,92	1,21 ± 0,01	0,93
140	906 ± 13	156,1 ± 3,6	404,0 ± 8,0	1,82 ± 0,01	0,93	1,21 ± 0,01	0,95
150	909 ± 12	152,4 ± 1,5	342,4 ± 9,7	1,82 ± 0,01	0,95	1,19 ± 0,01	0,95
160	908 ± 6	148,7 ± 1,5	323,7 ± 8,9	1,83 ± 0,01	0,93	1,19 ± 0,01	0,95
180	911 ± 8	139,9 ± 2,8	303,4 ± 5,2	1,83 ± 0,01	0,93	1,19 ± 0,01	0,94

Počet, velikost a velikostní distribuce agregátů

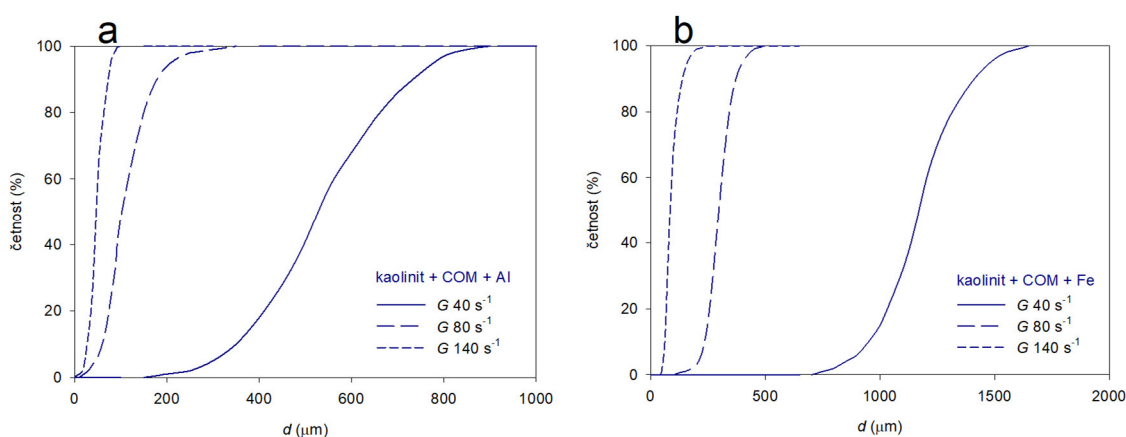
Větší počet agregátů vzniká při aplikaci hlinitého koagulačního činidla oproti činidlu železitému, a to při všech gradientech rychlosti, viz obr. 12a. Z obr. 12 b. je, jako v předchozích případech, patrný trend poklesu velikosti částic (d_{av} i d_{max}) s rostoucí hodnotou G . V případě hlinitého koagulačního činidla dosahovaly při nejmenším gradientu rychlosti agregáty průměrné velikosti 957,06 μm , při největším pak pouze 48,36 μm . Železité vločky byly opět větší než hlinité (2x až 4,6x v závislosti na hodnotě G , viz tab. 8). Při $G 20 \text{ s}^{-1}$ dosahovala průměrná velikost agregátů 1869,24 μm a při $G 180 \text{ s}^{-1}$ 139,86 μm , viz obr. 12b. Změny ve velikosti agregátů jsou opět větší pro nízké gradienty než pro vysoké. V případě použití síranu hlinitého jsou největší změny ve velikosti agregátů patrné mezi gradienty rychlosti 20-50 s^{-1} , největší skok ve velikosti je pak mezi $G 40$ a 50 s^{-1} (z 555,4 μm na 249,6 μm) a od $G = 50 \text{ s}^{-1}$ je již změna velikosti vloček pozvolná. Při koagulaci prostřednictvím železitého činidla je možné pozorovat velké změny ve velikostech agregátů až do gradientu rychlosti 70 s^{-1} , kde je největší rozdíl mezi gradienty 60 a 70 s^{-1} (z 888,0 μm na 413,7 μm).



Obr. 12: Závislost počtu agregátů na snímku (a) a průměrné velikosti (b) na gradientu rychlosti při koagulaci kaolinitových částic a COM peptidů/proteinů síranem hlinitým (Al) a železitým (Fe)

Z obr. 13 je patrné, že zatímco při nízkých gradientech rychlosti ($\leq 40 \text{ s}^{-1}$) je velikost vloček heterogenní, při vyšších gradientech rychlosti ($\geq 80 \text{ s}^{-1}$) se distribuce zužuje. Při $G = 40 \text{ s}^{-1}$ se pro kombinaci znečišťujících příměsí COM peptidů/proteinů a kaolinitu koagulovaných hlinitým činidlem (obr. 13a) vyskytovaly agregáty ve velikostech 30-160 μm

a se železitým činidlem (obr. 13b) 60-300 μm . Naopak při vysokých gradientech je velikostní distribuce v případě použití obou činidel homogennější. Například při gradientu rychlosti 140 s^{-1} měly agregáty vzniklé za pomoci síranu hlinitého velikostní distribuci pouze v rozmezí 5-40 μm a ty koagulované síranem železitým 5-90 μm . Zároveň je patrný rozdíl v rozptylu mezi oběma koagulačními činidly. Síran železitý poskytuje agregáty s širší velikostní distribucí než síran hlinitý. Například při gradientu rychlosti 140 s^{-1} je při použití železitého koagulačního činidla rozsah velikostí agregátů více než dvojnásobný oproti činidlu hlinitému.

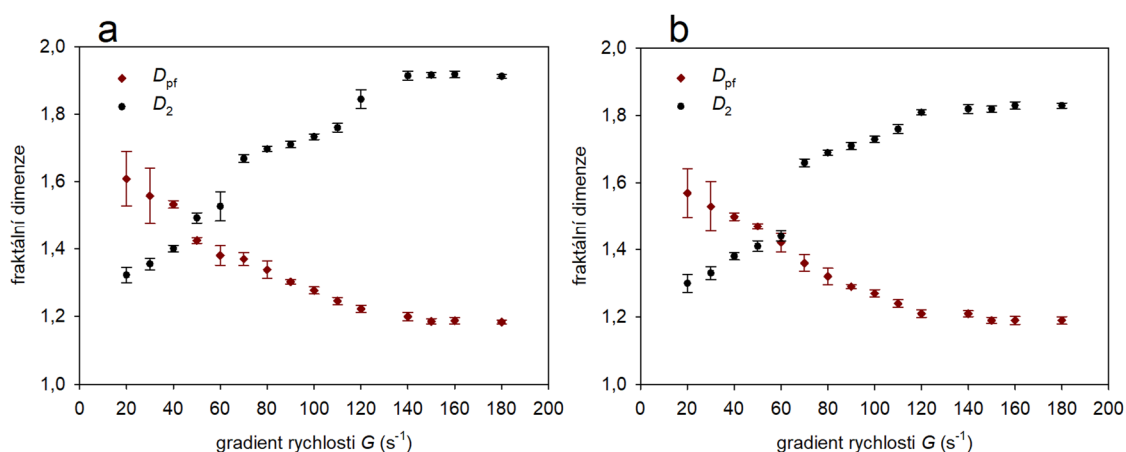


Obr. 13: Velikostní distribuce agregátů v závislosti na gradientu rychlosti při koagulaci kaolinitových částic a COM peptidů/proteinů síranem hlinitým (a) a železitým (b)

Fraktální dimenze

Fraktální analýza prokázala, že hodnoty D_2 se zvyšují, a naopak hodnoty D_{pf} se snižují s rostoucím gradientem rychlosti, tj. se zmenšující se velikostí agregátu, viz obr. 14. Fraktální dimenze D_2 pak dosahuje nižších hodnot pro železité agregáty než pro hlinité. U D_{pf} takto jednoznačný trend mezi hlinitým a železitým činidlem patrný není. Lze tedy předpokládat, že hlinité činidlo opět poskytuje při daných gradientech rychlosti kompaktnější a hustší agregáty než činidlo železité. Tvar agregátů takto jednoznačně ale popsat nelze. Agregáty vytvořené koagulací se síranem hlinitým vykazují při G 50-60 s^{-1} větší členitost povrchu oproti těm vzniklým při koagulaci se železitým činidlem. Podobně jako v případě koagulace COM peptidů/proteinů je i zde pro obě koagulační činidla mezi gradienty rychlosti 60 a 70 s^{-1} viditelný výrazný skok v hodnotách D_{pf} . U železitého činidla, kde je skoková změna D_{pf} zvláště patrná, se ve stejném rozmezí gradientů rychlosti mění výrazně i počet a velikost

agregátů. Při použití hlinitého činidla je sice patrná výrazná změna D_{pf} agregátů mezi G 60 a 70 s^{-1} , ale výraznější změnu ve velikosti a počtu částic je možné pozorovat již mezi G 40 a 50 s^{-1} . Se zvyšujícím se gradientem rychlosti se rozdílly ve fraktálních dimenzích zmenšují, až jsou při vysokých G téměř stejné. Pro D_2 nebyly žádné podobné skoky s měnícím se gradientem rychlosti pozorovány.



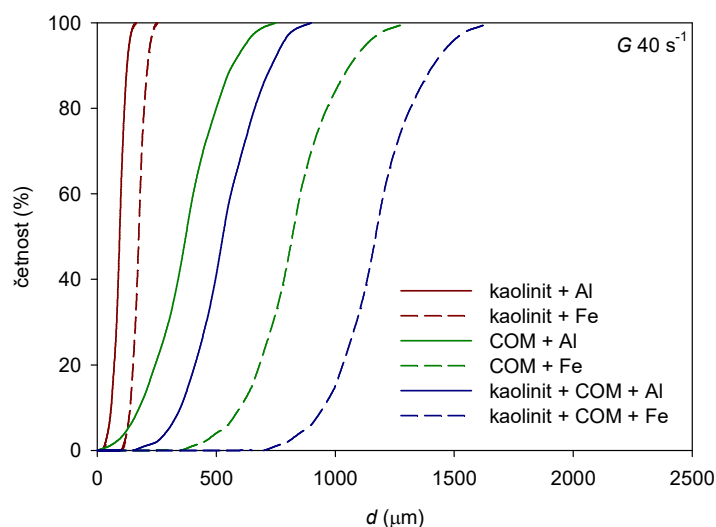
Obr. 14: Fraktální dimenze D_2 a D_{pf} při koagulaci kaolinitových částic a COM peptidů/proteinů síranem hlinitým (a) a železitým (b) - chybové úsečky znázorňují směrodatnou odchylku naměřených hodnot D_2 a D_{pf}

4.2. Srovnání podle charakteru příměsí

Protože důležitým cílem této práce je popsat rozdíly agregátů vznikajících koagulací různých znečišťujících příměsí, je nutné srovnání rozdílů mezi vlastnostmi agregátů právě v závislosti na měnícím se typu koagulované směsi. Toto srovnání bylo prováděno vždy pro nízké (40 s^{-1}), střední (80 s^{-1}) a vysoké (140 s^{-1}) gradienty rychlosti.

Při gradientu 40 s^{-1} je patrný rozdíl mezi jednotlivými typy koagulačních činidel, kdy železité má vždy větší velikostní distribuci než hlinité, viz obr. 15. Patrný je i rozdíl mezi charakterem agregátů tvořených různým typem znečišťující příměsí. Zatímco velikostní distribuce kaolinitových agregátů je relativně úzká, rozsah velikostí agregátů vytvořených koagulací COM peptidů/proteinů samotných a ve směsi s kaolinitem je podstatně širší. Zajímavé je, že zatímco kaolinitové agregáty jsou si velmi podobné bez ohledu na typ použitého koagulačního činidla, u vloček tvořených COM peptidy/proteiny samotnými nebo ve směsi s kaolinitem sehrává typ koagulantu mnohem výraznější roli. Svými vlastnostmi se totiž podobají agregáty tvořené z jiné kombinace znečišťujících příměsí (samotné COM

peptidy/proteiny a směs COM peptidů/proteinů s kaolinitem) koagulovaných stejným typem činidla. Tedy pokud jsou součástí koagulované směsi COM peptidy/proteiny, a to i ve směsi s kaolinitem, hrají pravděpodobně právě ony v průběhu koagulace zásadní roli. Tuto skutečnost lze vysvětlit pomocí mechanismů interakcí, které probíhají mezi koagulačním činidlem a částicemi jednotlivých znečišťujících příměsí, viz dále a tab. 9. Zatím co při koagulaci kaolinitových částic se uplatňuje převážně jeden typ interakcí, a to nábojová neutralizace povrchu kaolinitových částic adsorpcí částic hydratovaných oxidů Al/Fe, je množství interakcí poskytovaných polymerními COM peptidy/proteiny podstatně větší (elektrostatické interakce, polymerní můstky, vodíkové vazby atd.) (Pivokonský a kol., 2013; Šafaříková a kol., 2013).

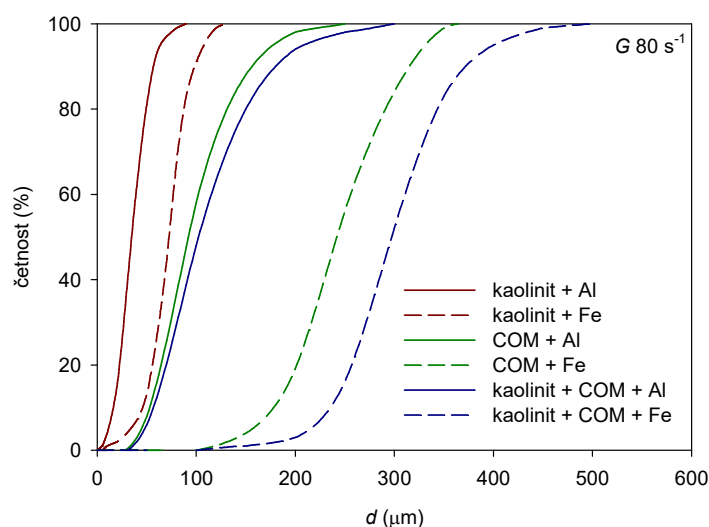


Obr. 15: Velikostní distribuce agregátů při $G = 40 \text{ s}^{-1}$

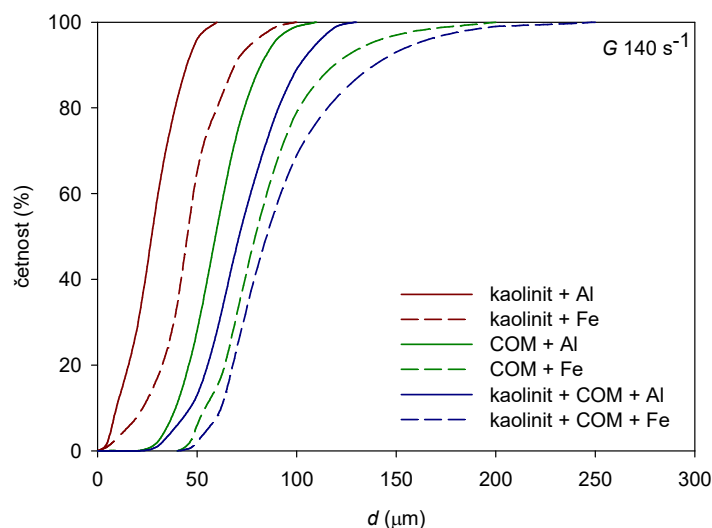
Tab. 9: Mechanismy koagulace

Suspenze	Optimální pH	Mechanismus	Reference
Kaolínit + Al	7,0-8,5	koagulace - adsorpce a nábojová neutralizace mezi záporně nabitými částicemi <i>kaolinitu</i> a kladně nabitými koloidními částicemi <i>AlO(OH)</i>	Šafaříková a kol., 2013
Kaolínit + Fe	6,4-8,0	koagulace - adsorpce a nábojová neutralizace mezi záporně nabitými částicemi <i>kaolinitu</i> a kladně nabitými koloidními částicemi <i>FeO(OH)</i>	Šafaříková a kol., 2013
COM + Al	5,2-6,7	koagulace - nábojová neutralizace elektrostatickými interakcemi mezi záporně nabitými $-COO^-$ COM a kladně nabitými <i>Al-polyhydroxokomplexy</i>	Pivokonský a kol., 2015
COM + Fe	4,0-6,0	koagulace - nábojová neutralizace elektrostatickými interakcemi mezi záporně nabitými $-COO^-$ COM a kladně nabitými <i>Fe-polyhydroxokomplexy</i>	Pivokonský a kol., 2012
Kaolínit + COM + Al	5,0-6,5	koagulace - nábojová neutralizace elektrostatickými interakcemi mezi amfoterními COM, záporně nabitými částicemi <i>kaolinitu</i> a kladně nabitými <i>Al-polyhydroxokomplexy</i>	Šafaříková a kol., 2013
Kaolínit + COM + Fe	4,0-6,0	koagulace - nábojová neutralizace elektrostatickými interakcemi mezi amfoterními COM, záporně nabitými částicemi <i>kaolinitu</i> a kladně nabitými <i>Fe-polyhydroxokomplexy</i>	Šafaříková a kol., 2013

Stejně jako v případě $G = 40 \text{ s}^{-1}$ je i při gradientu rychlosti 80 s^{-1} možné pozorovat, že koagulační činidlo hraje větší roli ve velikosti agregátů v případě, že koagulovaná směs obsahuje COM peptidy/proteiny, viz obr 16. Navíc vločky COM peptidů/proteinů samotných a ve směsi s kaolinitem koagulované železitým činidlem mají širší velikostní distribuci než ty, na jejichž koagulaci byl použit síran hlinitý. Totéž platí i pro samotný kaolinit, rozdíl v rozptylu velikostních distribucí ale není tak markantní.



Obr. 16: Velikostní distribuce agregátů při $G = 80 \text{ s}^{-1}$



Obr. 17: Velikostní distribuce agregátů při $G = 140 \text{ s}^{-1}$

Při gradientu rychlosti 140 s^{-1} se stále zachovávají popsané trendy: (i) kaolinitové agregáty mají nejužší velikostní distribuci prakticky bez ohledu na typ použitého koagulačního činidla a (ii) v případě, že koagulovaná směs obsahuje COM peptidy/proteiny samotné nebo ve směsi s kaolinitem, hraje již typ koagulačního činidla ve velikostní distribuci agregátů mnohem důležitější roli, přičemž nejširší rozsah velikostí mají vločky koagulované síranem železitým, viz obr. 17. Jednotlivé rozdíly už však nejsou tak patrné jako u gradientů rychlosti 40 s^{-1} a 80 s^{-1} .

Platí tedy, že hlinité koagulační činidlo produkuje vždy homogennější suspenze než železité, velikostní distribuce se mění v závislosti na koagulované příměsi v pořadí kaolinit < COM < kaolinit + COM, což platí pro oba typy koagulačních činidel, a že kaolinit tvoří při všech popsaných gradientech rychlosti s oběma činidly homogennější suspenzi než COM peptidy/proteiny samotné nebo ve směsi s kaolinitem. Rozdíl mezi suspenzemi je pravděpodobně způsoben interakčními mechanismy mezi znečišťujícími příměsemi a koagulačním činidlem (viz tab. 9). Koagulační činidlo po přidání do vody hydrolyzuje a příslušný produkt pak reaguje s příměsí ve vodě. Jaký produkt vznikne, je závislé na reakčním pH, přičemž každé činidlo má jiné vhodné produkty hydrolyzy pro konkrétní příměs, a tak je nutné i upravit pH pro dosažení optimálních reakčních podmínek (viz tab. 9). Jelikož síran hlinitý a síran železitý jsou trojmocné soli kovů, mohou vytvářet mnoho hydroxidových iontů (v závislosti na pH kladně i záporně nabitých), tedy mononukleární hydroxohlinitanu nebo hydroxoželezitanu. Ty se pak polymeračními reakcemi spojují do polynukleárních hydroxohlinitanů nebo hydroxoželezitanů. Dalším zvýšením pH vznikne sraženina amorfního hydratovaného oxidu příslušného kovu (Gregory a Duan, 2001). Optimální pH pro odstranění kaolinitu je v případě použití hlinitého koagulačního činidla 7-8,5 a 6,4-8 při použití železitého (Šafaříková a kol., 2013). Kaolinit nese při pH používaném při úpravě pitné vody vždy záporný náboj. Železo a hliník vytváří při zmíněných hodnotách pH hydratované oxidy, a dochází tak k adhezi záporně nabitého kaolinitu na jejich povrch. Tato adsorpce je popisována jako elektrostatická interakce, výměnná reakce a vodíková vazba (Šafaříková a kol., 2013). Destabilizace proteinové složky je nejúčinnější, pokud se koagulační činidlo může navázat na aktivní centra (funkční skupiny) na povrchu makromolekul. Makromolekuly mohou ve vodě zaujímat různá uspořádání v závislosti na pH (od svinutých klubek po roztažená vlákna). Změny v uspořádání závisí na reakčních podmínkách. Otevřené uspořádání je typické pro nízké hodnoty pH a uzavřené převažuje při

vyšších hodnotách pH. Aktivní centra jsou lépe dostupná při otevřeném uspořádání. Takže proces agregace usnadňuje, když hydrofilní částice mají otevřenou strukturu, nebo když makromolekula má rozpletený řetězec, a funkční skupiny jsou tak snadno dostupné (Pivokonský a kol., 2009a,b). COM peptidy/proteiny obsahují velké množství funkčních skupin jako jsou -OH, -COOH, -SH, -NH₂, -CONH₂ a jiné, které jsou schopné disociace, a získají tak náboj dle pH okolního prostředí. Takže povrchový náboj proteinů je zdrojem jejich reaktivity, která vede k elektrostatické interakci s koagulačním činidlem. V případě hlinitého koagulačního činidla je optimální reakční pH 5,2-6,7, v případě železitého činidla pak 4-6 (Pivokonský a kol., 2013; Šafaříková a kol., 2013). Při zmíněných hodnotách pH vytváří příslušná koagulační činidla hydroxopolymery. Výsledkem je koagulace COM peptidů/proteinů nábojovou neutralizací. Disociovaná skupina -COO⁻ na povrchu proteinů reaguje se záporně nabitým hydroxopolymerem. Pokud by bylo pH vyšší (6-8 pro Fe) uplatní se mechanismus adsorpce na povrchu koloidních sraženin hydratovaných oxidů. Tento mechanismus je ale účinný jen při poměru koncentrací DOC/koagulační činidlo < 0,33 (Pivokonský a kol., 2012, 2015). Pokud je v koagulované směsi přítomná jak proteinová složka COM, tak kaolinit, největší účinnosti koagulace proteinů se dosáhne při pH, kdy jsou na proteinovém řetězci přítomné kladně nabitě skupiny -NH₃⁺ a =NH₂⁺ a negativně nabitě -COO⁻ skupiny, které se vyskytují již při relativně nízkém pH. Proteiny pak elektrostaticky reagují nejen s pozitivně nabitým hydroxopolymerem soli ale také s negativně nabitým povrchem kaolinitu. Koagulační testy mezi kaolinitem a Al/Fe koagulanty ukázaly, že kaolinit nereaguje s hydroxopolymery při pH vhodném k odstranění proteinů, ale pouze s hydratovanými oxidy železa a hliníku, které vznikají při vyšších hodnotách pH. Tedy při koagulaci COM s kaolinitem a koagulačním činidlem je kaolinit odstraňován pomocí interakce s COM složkou, nikoliv Al/Fe koagulačním činidlem (Šafaříková a kol., 2013). Kladně nabitě funkční skupiny -NH₃⁺ a =NH₂⁺ reagují elektrostaticky se záporně nabitým povrchem kaolinitu. Při vyšším pH 6-8 mohou být proteiny adsorbovány na povrch Fe hydroxoxidů, tzv. elektrostatický patch model. Zvláště když poměr mezi koncentracemi DOC a koagulačním činidlem je > 0,33 (Pivokonský a kol., 2012). Ale v případě společné koagulace s kaolinitem je na povrch těchto produktů koagulačního činidla adsorbován pouze kaolinit a proteiny ne. I v tomto případě je zde patrný rozdíl mezi hodnotami pH, kdy probíhá koagulace s železitém a kdy s hlinitým činidlem, a to proto, že tato činidla vytváří při stejném pH různé produkty hydrolyzy, jak bylo zmíněno výše. COM peptidy/proteiny i kaolinit jsou

odstraňovány při pH nižším než je neutrální jako výsledek elektrostatické interakce mezi COM peptidy/proteiny, kaolinitem a Al – hydroxopolymerem. Při pH neutrálním a vyšším (7-8,5) je odstraňován kaolinit adsorpcí na hydratovaný oxid Al, ale COM peptidy/proteiny již s tímto produktem hydrolyzy nereagují (Šafaříková a kol., 2013). Protože v popsáných systémech dochází k různým interakcím mezi jejich složkami, budou síly mezi částicemi různé, a to ve výsledku ovlivňuje charakter tvořených agregátů (velikostní distribuce, velikost agregátů, morfologie). Vliv těchto interakcí na pevnost agregátů jsou diskutovány v následující kapitole.

4.3. Vliv G na vlastnosti agregátů v závislosti na charakteru znečišťující příměsi

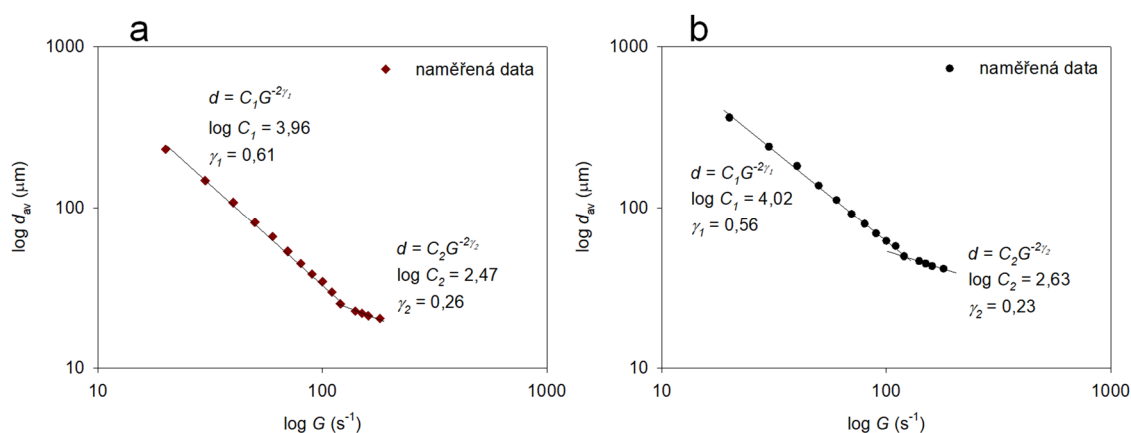
Průměrná velikost agregátů koagulovaných pomocí Al i Fe se zmenšovala pro příslušné gradienty v pořadí kaolinit + COM > COM > kaolinit. Železité koagulační činidlo pak vytváří s příslušnou příměsí vždy větší agregáty než činidlo hlinité.

Práce Pivokonský a kol., 2011 a Bubáková a kol., 2013 popsaly, že velikost agregátů ve steady state neklesá plynule s rostoucí hodnotou gradientu rychlosti, viz rovnice č. 14, ale je zde patrný výrazný zlom oddělující dvě oblasti s různou rychlostí změny velikosti agregátů v závislosti na změně gradientu rychlosti. Znamená to tedy, že průběh závislosti velikosti agregátů je tvořen dvěma odlišnými exponenciálně klesajícími křivkami s různými hodnotami C a γ (rovnice č. 14), přičemž zlom mezi křivkami představuje hodnotu kritického gradientu rychlosti, při němž se mění poměr adhezních J a hydrodynamických (tečných) F sil. Průběh první z křivek (při menší intenzitě míchání) se dá interpretovat tak, že síla vazeb v agregátu převažuje nad hydrodynamickými silami $J > F$. V úseku mezi křivkami dochází k vyrovnání těchto sil $J \sim F$. A v oblasti druhé z křivek (při vysoké intenzitě míchání) naopak převažují hydrodynamické síly nad přitažlivým $F > J$. Tento trend byl ve studii Bubáková a kol., 2013 prokázán i na datech jiných autorů, kteří své výsledky původně prokládali pouze jedinou křivkou: Bouyer a kol. (2004), Li a kol. (2006) a Mutl a kol. (2006), viz tab. 10.

Tab. 10: Hodnoty koeficientů z rovnice č. 14, převzato Bubáková a kol. (2013)

Reference	Příměs + činidlo	G (s ⁻¹)	Log C	γ
Bouyer a kol. (2004)	Bentonit + síran hlinitý	<100	3,01	0,25
		≥100	2,49	0,15
Li a kol. (2006)	Kaolinit + síran hlinitý	≤100	3,37	0,33
		>100	2,24	0,08
Mutl a kol. (2006)	Nádrž Vrchlice + chlorid železitý	≤100	5,47	0,72
		>100	2,60	0,14
Bubáková a kol. (2013)	Nádrž Švihov + síran železitý	<110	4,66	0,56
		≥100	2,46	0,14

Obdobný průběh závislosti velikosti agregátů na hodnotě gradientu rychlosti, jaký byl popsán v pracích Pivokonský a kol. (2011) a Bubáková a kol. (2013), je patrný i na datech získaných v této práci. Vyneseme-li průměrné velikosti kaolinitových agregátů v závislosti na G v logaritmickém měřítku, je patrný výrazný zlom v oblasti $G = 110$ s⁻¹, který rozděluje aplikované gradienty na nízké a vysoké. Gradient odpovídající zlomu je pak již výše zmíněný kritický gradient, při kterém dochází ke změně v poměru adhezních a tečných sil, viz obr. 18. Aplikace rovnice č. 14 na oblast před a po kritickém G je zřejmá z tab. 11.



Obr. 18: Závislost velikosti agregátů na hodnotě gradientu rychlosti pro kaolinitové částice se síranem hlinitým (a) a síranem železitým (b)

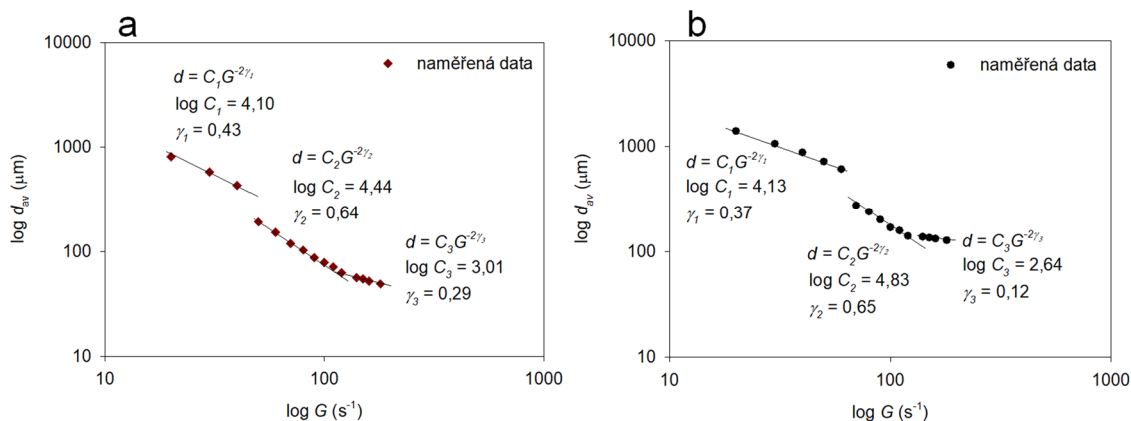
Obdobný průběh je patrný i pro agregáty tvořené COM peptidy/proteiny a kaolinitem s COM peptidy/proteiny, viz obr. 19 a obr. 20, avšak s tím rozdílem, že zde jsou patrné zlomy dva, které rozdělí gradienty rychlosti na tři oblasti se specifickými hodnotami C a γ , viz tab. 11. Tyto zlomy jsou obdobně jako v případě čistě kaolinitových částic dány změnou poměru přitažlivých J a hydrodynamických F sil.

První zlom je pro COM a kaolinit + COM mezi G 40 a 50 s^{-1} pro hlinité koagulační činidlo a mezi G 60 a 70 s^{-1} pro činidlo železité. Druhý zlom (pro kaolinitové suspenze jediný) nastává mezi G 110 a 120 s^{-1} bez ohledu na koagulační činidlo. Pravděpodobným důvodem dvou zlomů u COM suspenzí a jednoho u čistě kaolinitové suspenze je v rozdílu vlastností znečišťujících příměsí ovlivňujících charakter a velikost přitažlivých interakcí. Kaolinitová příměs je velmi homogenní. Agregáty tvoří pouze pevné částice o velikosti < 4 μm , které mají stejný povrchový náboj, a tak vytváří stále stejně silné interakce s koagulačním činidlem, viz tab. 11. COM peptidy/proteiny jsou naopak směsí látek s různou délkou řetězce (molekulovou hmotností), nábojovou hustotou a samotným nábojem (Pivokonský a kol., 2014). Interakce (elektrostatické, hydrofobní interakce, vodíkové můstky, polymerní interakce atd.) jednotlivých frakcí proteinů s koagulačním činidlem a kaolinitovými částicemi tak budou různě silné, viz tab. 9 (Pivokonský a kol., 2012, 2015; Šafaříková a kol., 2013). Důvodem prvního zlomu v oblasti G 40-50 s^{-1} pro Al činidlo a 60-70 s^{-1} pro Fe činidlo (rozdíl mezi Al a Fe byl již dříve diskutován v kapitole 4.2.) je tedy způsoben tím, že na tvorbě agregátů se podílejí i interakce, které sice vedou při nízkých hodnotách G ke vzniku rozměrných a velmi strukturovaných agregátů, nicméně mají nízkou vazebnou energii. Jedná se např. o vodíkové můstky nebo hydrofobní interakce, které při zvýšení tečných sil vlivem nárůstu intenzity míchání nejsou následně schopny vytvořené velmi rozměrné agregáty udržet pohromadě. V případě suspenzí s COM peptidy/proteiny tak vznikají při velmi nízkých G agregáty právě díky přídavnému efektu některých slabých interakcí. Po jejich rozbití vlivem zvyšování hodnoty G je již průběh podobný jako u kaolinitových částic a jak bylo popsáno v předchozích pracích Bouyer a kol. (2004), Li a kol. (2006) a Mutl a kol. (2006), Bubáková a kol., 2013, viz tab. 9. Na této skutečnosti nic nemění ani fakt, že na tvorbě agregátů obsahující COM peptidy/proteiny se podílí polymerní interakce s relativně velkou vazebnou energií (Gonzalez-Torrez a kol., 2014), která však zřejmě není schopna zcela eliminovat porušení vazem nárůstem tečného napětí a přetrháním výše zmíněných slabých interakcí.

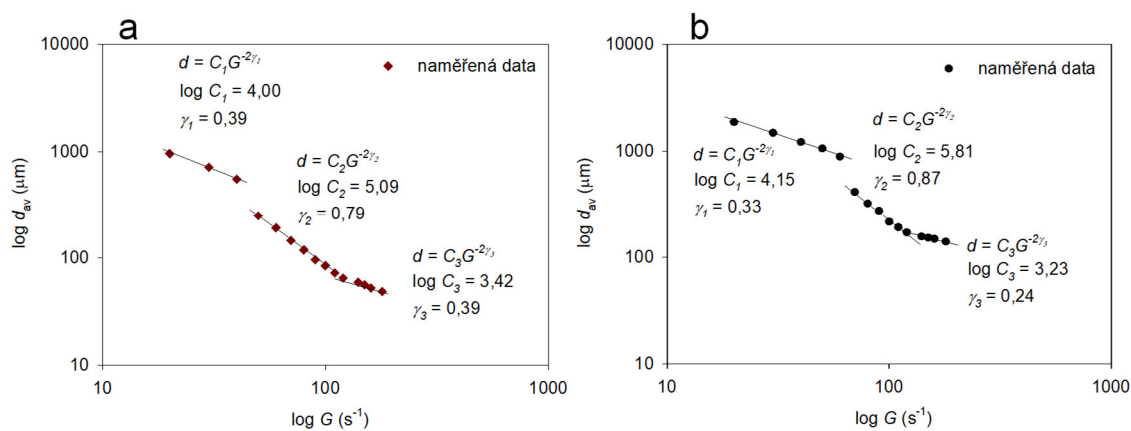
Jak bylo uvedeno v kapitole 2.2.2.1., koeficient γ vyjadřuje náchylnost agregátů k rozbíjení vlivem hydrodynamických sil daných především velikostí gradientu rychlosti a doby jeho působení a koeficient C je pak vyjádření vlivu adhezních sil daných chemickými podmínkami (typ a dávka koagulačního činidla, charakter primárních částic znečišťujících příměsí, reakční pH). Ze srovnání všech typů zkoumaných suspenzí je patrné, že nejpevnější agregáty jsou tvořené směsí kaolinitu a COM peptidů/proteinů a nejméně pevné agregáty vznikají koagulací samotného kaolinitu. Obecně tedy můžeme říci, že tam, kde se vlivem přítomnosti COM peptidů/proteinů uplatňují také polymerní interakce, vznikají větší a pevnější agregáty, viz tab. 11. Polymerní charakter především dlouhých řetězců COM peptidů/proteinů poskytuje díky značnému množství povrchového náboje vzniklého disociací funkčních skupin, především COOH, dostatek vazebných míst s dostatečně velkou vazebnou energií, přičemž je třeba si uvědomit, že principem koagulace nabitých polymerních COM jsou opět silné elektrostatické interakce (Pivokonský a kol., 2012). Sílu interakcí vedoucích k účinné agregaci zkoumali také Li a kol. (2006), kteří uvádějí, že nejodolnější proti rozbíjení jsou agregáty vzniklé pomocí polymerních můstků, poté enmeshmentem (vychytávání ve sraženině) a nejslabší agregáty vznikají povrchovou adsorpcí spojenou s nábojovou neutralizací. Tyto výsledky potvrdila také práce Gonzalez-Torrez a kol. (2014), která prokázala, že při použití hlinitého i železitého činidla jsou agregáty vzniklé enmeshmentem pevnější než ty vytvořené nábojovou neutralizací.

Při porovnávání vlivu koagulačního činidla je nutné koeficienty γ a C srovnávat v rozsazích navzájem si odpovídajících gradientů rychlosti příslušných křivek popisujících vliv G na velikost agregátů, viz obr. 18, obr. 19 a obr. 20. Nejjednodušší situace je u kaolinitových agregátů. Zlomová hodnota gradientu rychlosti je pro obě koagulační činidla stejná, mezi G 110 a 120 s^{-1} . Pro oba úseky pak platí, že obě činidla vytváří agregáty podobných mechanických vlastností. Koeficienty γ a C mají téměř shodné hodnoty, tj. rychlosti poklesu velikostí agregátů v závislosti na G jsou pro obě činidla přibližně stejné. U agregátů tvořených COM peptidy/proteiny s i bez příměsí kaolinitu je situace obtížnější, protože první zlom mezi velikostmi agregátů nastává pro hlinité činidlo mezi gradienty rychlosti 40 a 50 s^{-1} , ale pro železité až mezi gradienty rychlosti 60 a 70 s^{-1} . Druhý zlom je pro obě činidla shodný se zlomem u kaolinitových agregátů (mezi G 110 a 120 s^{-1}). Nicméně i při srovnání koeficientů γ a C v těchto intervalech gradientů rychlosti nelze jednoznačně říci, že by agregáty tvořené jedním či druhým činidlem byly odolnější vůči rozbíjení. Ukazuje se tak,

že mnohem podstatnější pro mechanickou odolnost agregátů než typ koagulačního činidla je přítomnost polymerních COM poskytujících silné interakce vedoucí k tvorbě odolných agregátů.



Obr. 19: Závislost velikosti agregátů na hodnotě gradientu rychlosti pro COM peptidy/proteiny se síranem hlinitým (a) a síranem železitým (b)



Obr. 20: Závislost velikosti agregátů na hodnotě gradientu rychlosti pro kaolinit a COM peptidy/proteiny se síranem hlinitým (a) a síranem železitým (b)

Tab. 11: Hodnoty koeficientů $\log C$ a γ pro naměřená data d_{av}

	Al			Fe		
	G (s^{-1})	$\log C$	γ	G (s^{-1})	$\log C$	γ
Kaolinit	20-110	3,96	0,61	20-110	4,02	0,56
	120-180	2,47	0,26	120-180	2,63	0,23
COM	20-40	4,10	0,43	20-60	4,13	0,37
	50-110	4,44	0,64	70-110	4,83	0,65
	120-180	3,01	0,29	120-180	2,64	0,12
Kaolinit + COM	20-50	4,00	0,39	20-60	4,15	0,33
	50-110	5,09	0,79	70-110	5,81	0,87
	120-180	3,42	0,39	120-180	3,23	0,24

4.4. Praktické aspekty práce

Výsledná kvalita pitné vody je závislá na účinné koagulaci příměsí a na odstranění vzniklých agregátů. K tomu je nejběžněji využíváno jednostupňové nebo dvoustupňové úpravy. Jednostupňová obsahuje pouze pískovou filtraci. U dvoustupňové předchází filtraci obvykle sedimentace či flotace. Z výsledků je zřejmé, že dle typu suspenze, koagulačního činidla a hydrodynamických podmínek vznikají agregáty různých vlastností, které jsou vhodné pro různé typy separace. Pivokonský a kol. (2009) popsali, že mikroagregáty mohou být odstraněny v jediném kroku separace – filtrací. Oproti tomu makroagregáty jsou pro filtraci nevhodné. Suspenzi s obsahem makroagregátů je tedy nutné separovat ve dvou krocích – nejprve odstranit makroagregáty sedimentací a poté zbylé mikroagregáty separovat filtrací (Pivokonský a kol., 2009b). Podle prací Bubáková a Pivokonský (2012) a Pivokonský a kol. (2011) je filtrace vhodná pro velikostně homogenní agregáty formované při vyšších gradientech rychlosti. Jak bylo zmíněno výše, vznikají tak malé a kompaktní agregáty s pravidelným povrchem, které se zachytávají v celé hloubce filtračního lože. Hloubka průniku se zvětšuje se zmenšující se velikostí agregátů a zvětšující se D_2 fraktální dimenzí agregátů (kromě vlastností agregátů je závislá i na jiných parametrech, např. zrnitosti filtračního lože a filtrační rychlosti). Nejlepších výsledků filtrace bylo dosaženo se suspenzí obsahující agregáty s průměrnou velikostí cca 60 μm a $D_2 \geq 1,89$. Naopak velikostně heterogenní agregáty, formované při nízkých gradientech rychlosti, které zahrnovaly velké množství velkých porézních a nepravidelných makroagregátů jsou na filtrech zachyceny ve vyšších vrstvách a filtrace není již tak účinná (dochází ke kolmataci povrchových vrstev filtru a vzniku značných tlakových ztrát). Pokud jsou tedy agregáty větší, nebo nesplňují požadavky na fraktální

vlastnosti, je vhodné použít dvoustupňovou separaci se sedimentací či flotací. Flotace je vhodná pro agregáty o velikosti 25-50 μm a sedimentace pro agregáty větší 100 μm (Edzwald, 2010). Nicméně je třeba zmínit, že pro separaci sedimentací nejsou vhodné ani agregáty s příliš nízkou hustotou. Platí ale, že s rostoucí velikostí agregátu klesá jeho hustota (Pivokonský a kol., 2011). V praxi jsou tedy pro sedimentaci vhodné velké a husté agregáty, protože se zvyšující se hustotou agregátu roste jejich sedimentační rychlost (Tambo a Watanabe, 1979; Dyer a Manning, 1999; Gregory, 1998; Pivokonský a kol., 2011).

Je tedy zřejmé, že agregáty vzniklé koagulací kaolinitu hlinitým činidlem splňují podmínku pro optimální velikost agregátů na filtraci od $G = 70 \text{ s}^{-1}$, ale při přihlédnutí k hodnotám D_2 až od $G = 110 \text{ s}^{-1}$. Suspenze vytvořená mezi $G = 70 \text{ s}^{-1}$ a 110 s^{-1} tedy splňuje podmínky pro separaci dvoustupňovou úpravou pitné vody s flotací. Pro nižší gradienty rychlosti je nejvhodnější dvoustupňová separace pomocí sedimentace, protože agregáty vzniklé při pomalejších gradientech jsou velikostně heterogenní, a tak při sedimentaci dojde k odstranění velkých vloček s dostatečnou hustotou a při následné filtraci se budou separovat i menší agregáty, které sedimentací odstranit nelze.

Koagulací kaolinitových částic železitým činidlem vzniknou sice agregáty pro $G \geq 110 \text{ s}^{-1}$ menší než 60 μm , ale nespĺňují dostatečně podmínku vysoké D_2 . Nelze je tedy považovat za zcela vhodné pro separaci přímou filtrací. Při $G < 110 \text{ s}^{-1}$ je vhodná dvoustupňová úprava sedimentací, od $G = 110 \text{ s}^{-1}$ dvoustupňová úprava s flotací.

Agregáty tvořené COM peptidy/proteiny jsou větší než ty tvořené kaolinitem, a tak podmínky pro jednostupňovou úpravu splnily pouze COM + Al pro $G > 120 \text{ s}^{-1}$. Jelikož pro $G \leq 120 \text{ s}^{-1}$ jsou už agregáty poměrně velké a kompaktní, hodí se pro dvoustupňovou úpravu pomocí sedimentace. Suspenze koagulovaná železitým činidlem měla v případě COM peptidů/proteinů příměsi příliš velké a poměrně i kompaktní agregáty při všech zkoumaných gradientech rychlosti, a tedy jediný vhodný způsob separace takových agregátů je sedimentace následovaná filtrací.

U vody obsahující kaolinit i COM peptidy/proteiny se pro jednostupňovou úpravu hodí pouze koagulace Al při $G > 120 \text{ s}^{-1}$. Při nižších gradientech rychlosti jsou agregáty příliš velké a kompaktní pro flotaci, a tedy je vhodná dvoustupňová úprava se sedimentací. V případě použití železitého činidla se při všech zkoumaných gradientech rychlosti tvořily příliš velké agregáty nevhodné pro jednostupňovou úpravu filtrací i pro dvoustupňovou úpravu flotací. Byly by tedy vhodné pro sedimentaci a následnou filtraci.

Je pravděpodobné, že suspenze s COM složkou vytváří větší agregáty, protože dlouhé polymerní řetězce proteinů se mohou chovat jako neiontové a aniontové polyelektrolyty, které ve výsledku vytváří adhezí větší agregáty, a tak obecně budou vody s obsahem COM nevhodné pro jednoduškovou úpravu pitné vody (Pivokonský a kol., 2011).

5. ZÁVĚR

Cílem práce bylo popsat vliv charakteru znečišťující příměsi na velikost, strukturu a tvar agregátů tvořených koagulací při úpravě pitné vody. Byla použita dvě koagulační činidla – síran hlinitý a síran železitý a koagulovanými látkami byl kaolinit a COM peptidy/proteiny a jejich směs.

Byly formulovány hypotézy, že (i) agregáty vzniklé koagulací AOM mají jiné vlastnosti (velikost, tvar, strukturu) oproti agregátům vzniklým koagulací kaolinitových částic; (ii) polymerní charakter a velký povrchový náboj AOM vede k vzniku větších a pevnějších agregátů než v případě agregátů vzniklých koagulací kaolinitových částic; (iii) průběh závislosti velikosti agregátů na hodnotě aplikovaného gradientu rychlosti nemá monotónní charakter a je tvořen několika dílčími úseky v závislosti na změně poměru adhezních a tečných sil a (iv) agregáty tvořené pomocí koagulace železitým koagulačním činidlem jsou ve srovnání s agregáty tvořenými činidlem hlinitým větší, mají méně pravidelný tvar a volnější strukturu. Všechny tyto hypotézy se v průběhu řešení této práce podařilo potvrdit.

Podstatná zjištění této práce jsou:

- Velikost agregátů je závislá na typu koagulačního činidla, typu koagulované příměsi a aplikovaném gradientu rychlosti. S rostoucím gradientem rychlosti se velikost agregátů zmenšuje. Železité koagulační činidlo produkuje větší agregáty než hlinité koagulační činidlo. Podle příměsi rostla velikost agregátů v pořadí kaolinit < COM < kaolinit + COM.
- Velikostní distribuce se stává homogennější s rostoucím gradientem rychlosti. Železité činidlo produkuje vločky se širší velikostní distribucí než hlinité koagulační činidlo. Kaolinit má při všech popsaných gradientech rychlosti s oběma činidly homogennější velikostní distribuci agregátů než COM peptidy/proteiny i než směs COM peptidů/proteinů s kaolinitem. Jsou-li v příměsi přítomné COM proteiny/peptidy, má větší vliv na velikostní distribuci koagulační činidlo než další příměsi. Konkrétně rostla heterogenost velikostní distribuce v pořadí kaolinit + Al < kaolinit + Fe < COM + Al < kaolinit + COM + Al < COM + Fe < kaolinit + COM + Fe.
- Fraktální dimenze D_2 popisující strukturu agregátů se zvyšovala s rostoucím gradientem rychlosti. Při použití hlinitého koagulačního činidla vznikají ve srovnání s činidlem železitým kompaktnější agregáty (mají vyšší hodnotu D_2). Z hlediska

příměsí pak hodnota D_2 klesala v pořadí kaolinit > COM > kaolinit + COM bez ohledu na použité koagulační činidlo. Členitost povrchu, počítaná jako fraktální dimenze D_{pf} , se snižovala s rostoucím gradientem rychlosti. Pouze v případě příměsí samotného kaolinitu a samotných COM peptidů/proteinů platí, že hlinité koagulační činidlo produkuje pravidelnější agregáty než železité. U příměsí kaolinit + COM se poměr hodnot D_{pf} koagulačních činidel měnil různě podle použitého gradientu rychlosti. U příměsí se D_{pf} zvyšovala v pořadí kaolinit < COM < kaolinit + COM.

- Síla a pevnost agregátů hodnocená podle koeficientů γ a C se snižovala s rostoucím gradientem rychlosti. Nejpevnější agregáty byly tvořeny koagulací kaolinitu s COM peptidy/proteiny, poté samotnými COM peptidy/proteiny a na konec pouze kaolinitem. Pevnost agregátů nebyla zásadně ovlivněna typem koagulačního činidla. Zásadní vliv na pevnost agregátů tak měla přítomnost COM peptidů/proteinů, které díky polymernímu charakteru a značnému povrchovému náboji umožňovaly tvorbu agregátů pomocí silných elektrostatických interakcí mechanismem polymerních můstků.
- Závislost velikosti agregátů na aplikovaném gradientu rychlosti nelze popsat jednou monotónně klesající exponenciální funkcí pomocí rovnice č. 14. V závislosti na typu koagulované příměsí byly naopak při určitých gradientech rychlosti pozorovány skokové změny ve velikostech agregátů, ale i jiných parametrů (počet agregátů, D_2). Kaolinitová suspenze jako poměrně homogenní soustava částic vykazovala pouze jednu výraznou změnu v uvedených vlastnostech, a to mezi gradienty 110 a 120 s^{-1} . U agregátů tvořených COM peptidy/proteiny ale i ve směsi s kaolinitem byly zaznamenány dvě výrazné změny. Důvodem je pravděpodobně heterogenita zkoumaných směsí poskytující několik typů interakcí s různou vazebnou energií. Agregáty tvořené COM peptidy/proteiny (s i bez kaolinitu) si vytvářely při koagulaci síranem železitým velké makroagregáty s nízkou hodnotou D_2 až do $G = 60 s^{-1}$. Po překročení této hodnoty G se vlastnosti agregátů prudce změnily. Agregáty byly menší, kompaktnější (hustší) a více početné. U hlinitého koagulačního činidla s COM peptidy/proteiny (s i bez kaolinitu) došlo ke zlomu ve velikosti agregátů i jejich počtu mezi $G 40$ a $50 s^{-1}$. Hustota se však výrazně změnila až mezi $G 60-70 s^{-1}$. Druhý zlom na křivce závislosti velikosti agregátů, případně jejich počtu a D_2 , se nacházel pro obě činidla stejně jako u kaolinitu mezi $G 110$ a $120 s^{-1}$. Jednotlivé zlomy na křivkách

představují hodnoty tzv. kritických gradientů rychlosti, kdy dochází ke změnám v poměru adhezních J a tečných sil F .

- Skokové změny vlastností agregátů při určitých limitních gradientech rychlosti jsou dány charakterem interakcí mezi jednotlivými složkami systému. Homogenní směs kaolinitových částic poskytuje stále stejný typ vazebných interakcí (povrchová adsorpce) s konstantní vazebnou interakcí. COM proteiny jsou naopak směsí látek s různými vlastnostmi (molekulovou hmotností, nábojovou hustotou atd.) a poskytují tak různé typy interakcí s různou vazebnou energií. Důvodem dvou oblastí skokové změny ve vlastnostech agregátů je skutečnost, že na tvorbě agregátů s COM se podílejí i interakce, které sice vedou při nízkých hodnotách G ke vzniku rozměrných a velmi strukturovaných agregátů, nicméně mají nízkou vazebnou energii, např. vodíkové můstky, hydrofobní interakce, která při zvýšení tečných sil vlivem nárůstu intenzity míchání není následně schopna vytvořené velmi rozměrné agregáty udržet pohromadě.

6. LITERATURA

- Bache, D.H., Rasool, E., Moffat, D., McGilligan, F. (1999): On the strength and character of alumino-humic floccs. *Water Science and Technology* 40, 81–88.
- Bache, D.H. (2004): Flocc rupture and turbulence: A framework for analysis. *Chemical Engineering Science* 59, 2521–2534.
- Bache, D.H., Rasool, E. (2001): Characteristics of turbulence in a multigrad mixer. *Chemical Engineering Journal* 83, 67–78.
- Bache D.H., Gregory R.: Floccs in water treatment. London: *IWA Publishing*, 2007.
- Bernhardt, H., Schell, H., Hoyer, O., Lüsse, B.: Influence of allogenetic organic substances on flocculation and filtration. *Water Institute o Southern Africa, South Africa*, 1989.
- Bouyer, D., Coufort, C., Liné, A., Do-Quang, Z. (2005): Experimental analysis of flocc size distributions in a 1-L jar under different hydrodynamics and physicochemical conditions. *Journal of Colloid and Interface Science* 292, 413–428.
- Benze, F. (1967): Coagulation and stability in shear flow. *Chemie Ingenieur Technik* 39, 1116–1142.
- Black A. P., Chen, C. J. (1965): Electrophoretic studies of coagulation and flocculation of river sediment suspensions with aluminium sulfate. *Journal of American Water Works Association* 57 (3), 438-452.
- Bouyer, D., Line, A., Do-Quang, Z. (2004): Experimental analysis of flocc size distribution under different hydrodynamics in a mixing tank. *American Institute of Chemical Engineers Journal* 50, 2064–2081.
- Briley, D.S., Knappe, D.R.U. (2002): Optimizing ferric sulfate coagulation of algae with streaming current measurements. *Journal of American Water Works Association* 94, 80–90.
- Brown, M.R. (1991): The amino-acid and sugar composition of 16 species of microalgae used in mariculture. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 145, 79–99.
- Bubáková, P., Pivokonský, M. (2012): The influence of velocity gradient on properties and filterability of suspension formed during water treatment. *Separation and Purification*

Technogy 92, 161–167.

- 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.
- Camp, T.R., Stein, P.C. (1943): Velocity gradients and internal work in fluid motion. boston society of civil engineers. *Journal of Boston Society of Civil Engineering* 30(4), 219–237.
- Clark, M.M., Flora, J.R.V. (1991): Floc restructuring in varied turbulent mixing. *Journal of Colloid and Interface Science* 147, 407–421.
- Coufort, C., Bouyer, D., Liné, A. (2005): Flocculation related to local hydrodynamics in a Taylor–Couette reactor and in a jar. *Chemical Engineering Science* 60, 2179–2192.
- De Philippis, R., Paperi, R., Sili, C. (2007): Heavy metal sorption by released polysaccharides and whole cultures of two exopolysaccharide-producing cyanobacteria. *Biodegradation* 18, 181–187.
- Duan, J., Gregory, J. (2003): Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science* 100-102, 475–502.
- Dyer, K.R., Manning, A.J. (1999): Observation of the size, settling velocity and effective density of flocs, and their fractal dimension. *Journal of Sea Research*, 41, 87-95.
- Edzwald, J.K. (2010): Dissolved air flotation and me. *Water Research* 44(7), 2077-2106.
- Ehrl, L., Soos, M., Wu, H., Morbidelli, M. (2010): Effect of flow field heterogeneity in coagulators on aggregate size and structure. *American Institute of Chemical Engineers Journal* 56, 2573–2587.
- Fang, J., Yang, X., Ma, J., Shang, C., Zhao, Q. (2010): Characterization of algal organic matter and formation of DBPs from chlor(am)ination. *Water Research* 44, 5897–5906.
- Flesch, J.C., Spicer, P., Pratsinis, S.E. (1999): Laminar and Turbulent Shear-Induced Flocculation of Fractal Aggregates. *American Institute of Chemical Engineers Journal* 45, 1114–1124.
- François, R.J. (1987): Strength of aluminium hydroxide flocs. *Water Research* 21, 1023–1030.

- Gonzalez-Torres, A., Putnam, J., Jefferson, B., Stuetz, R.M., Henderson, R.K. (2014): Examination of the physical properties of *Microcystis aeruginosa* flocs produced on coagulation with metal salts. *Water Research* 60, 197–209.
- Gorczyca, B., Ganczarczyk, J. (1999): Structure and Porosity of Alum Coagulation Flocc. *Water Quality Research Journal Canada* 34(4), 653-666.
- Gregory, J.: Particles in water. Properties and processes. *CRC Taylor and Francis group, IWA Publishing, London*, 2006.
- Gregory, J., Duan, J. (2001): Hydrolyzing metal salts as coagulants. *Pure and Applied Chemistry* 73, 2017–2026.
- Hamdy, A. (2000): Biosorption of heavy metals by marine algae. *Current Microbiology* 41, 232–238.
- Hellebust, J. A. (1974): Extracellular Products. *Algal Physiology and Biochemistry* 838–863.
- Henderson, R., Sharp, E., Jarvis, P., Parsons, S., Jefferson, B. (2006): Identifying the linkage between particle characteristics and understanding coagulation performance. *Water Science and Technology: Water Supply* 6 (1), 31-38.
- 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.
- Henderson, R.K., Parsons, S. a., Jefferson, B. (2010): The impact of differing cell and algogenic organic matter (AOM) characteristics on the coagulation and flotation of algae. *Water Research* 44, 3617–3624.
- Huang, J., Graham, N., Templeton, M.R., Zhang, Y., Collins, C., Nieuwenhuijsen, M. (2009): A comparison of the role of two blue-green algae in THM and HAA formation. *Water Research* 43, 3009–3018.
- Chakraborti, R.K., Gardner, K.H., Atkinson, J.F., Van Benschoten, J.E. (2003): Changes in fractal dimension during aggregation. *Water Research* 37, 873–883.
- Chakraborti, R.K., Gardner, K.H., Kaur, J., Atkinson, J.F. (2007): In situ analysis of flocs. *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA* 56, 1–11.

- Chow, C.W.K., House, J., Velzeboer, R.M.A., Drikas, M., Burch, M.D., Steffensen, D.A. (1998): The effect of ferric chloride flocculation on cyanobacterial cells. *Water Research* 32, 808–814.
- Chronakis, I.S. (2001): Gelation of edible blue-green algae protein isolate (*Spirulina platensis* strain Pacifica): Thermal transitions, rheological properties, and molecular forces involved. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49, 888–898.
- Jarvis, P., Jefferson, B., Gregory, J., Parsons, S. A. (2005): A review of floc strength and breakage. *Water Research* 39, 3121–3137.
- Jiang, Q., Logan, B.E. (1996): Fractal dimensions of aggregates from shear devices. *Journal of American Water Works Association* 88, 100–113.
- Kaplan, D., Christiaen, D., Arad, S.M. (1987): Chelating Properties of Extracellular Polysaccharides from *Chlorella* spp. *Applied and Environmental Microbiology* 53, 2953–2956.
- Kolmogorov, A.N. (1951): The local structure of turbulence in incompressible viscous fluid for very large Reynolds numbers. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Science* 434, 9-13.
- Kusters, K.A., Wijers, J.G., Thoenes, D. (1997): Aggregation kinetics of small particles in agitated vessels. *Chemical Engineering Science* 52, 107–121.
- Lewin, R. A. (1956): Extracellular polysaccharides of green algae. *Canadian Journal of Microbiology* 2, 665–672.
- Li, T., Zhu, Z., Wang, D., Yao, C., Tang, H. (2006): Characterization of floc size, strength and structure under various coagulation mechanisms. *Powder Technology* 168, 104–110.
- Ma, M., Liu, R., Liu, H., Qu, J., Jefferson, W. (2012): Effects and mechanisms of pre-chlorination on *Microcystis aeruginosa* removal by alum coagulation: Significance of the released intracellular organic matter. *Separation and Purification Technology* 86, 19–25.
- Maksimova, I. V., Bratkovskaya, L.B., Plekhanov, S.E. (2004): Extracellular carbohydrates and polysaccharides of the Alga *Chlorella pyrenoidosa* Chick S-39. *The Biological Bulletin* 31, 175–181.
- McDonough, J.M.: Introductory Lecture on turbulence theory. *Department of Mechanical*

Engineering and Mathematics University of Kentucky, 2007.

- McConnachie, G. (1991): Turbulence intensity of mixing in relation to flocculation. *Journal of Environmental Engineering* 117(6), 731-750.
- Meakin, P. (1990): Fractal structures. *Progress in Solid State Chemistry* 20, 135-233.
- Mutl, S., Polášek, P., Pivokonská, L., Klouček, O. (2006): The influence of G and T on the course of aggregation in treatment of medium polluted surface water. *Water Science and Technology: Water Supply* 6, 39-48.
- Myklestad, S.M. (1995): Release of extracellular products by phytoplankton with special emphasis on polysaccharides. *Science of the Total Environment* 165, 155–164.
- Oles, V. (1992): Shear-induced aggregation and breakup of polystyrene latex particles. *Journal of Colloid and Interface Science* 154, 351–358.
- Pietsch, J., Bornmann, K., Schmidt, W. (2002): Relevance of intra- and extracellular cyanotoxins for drinking water treatment. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* 30, 7–15.
- Pivokonská, L., Pivokonský, M. (2006): The influence of agitation on aggregates formed during treatment of water with a content of humic substances. *Water science and technology: Water supply* 6, 211-218.
- Pivokonská, L., Pivokonský, M., Tomášková, H. (2008): Optimization of NOM removal during water treatment. *Separation Science and Technology* 43, 1687–1700.
- Pivokonský, M: Vliv intenzity a doby míchání na morfologické vlastnosti agregátů tvořených při úpravě vody. *Doktorská disertační práce, PŘF UK, Praha, 2002.*
- Pivokonský, M., Bubáková, P., Pivokonská, L., Knesl, B.: Tvorba suspenze při úpravě vody. *Teorie a praxe. SOVAK ČR, Libeznice, 2011.*
- Pivokonský, M., Bubáková, P., Pivokonská, L., Hnat'uková, P. (2011): The effect of global velocity gradient on the character and filterability of aggregates formed during the coagulation/flocculation process. *Environmental Technology* 32, 1355–1366.
- Pivokonský, M., Klouček, O., Pivokonská, L. (2006): Evaluation of the production, composition and aluminum and iron complexation of algogenic organic matter. *Water*

Research 40, 3045–3052.

- Pivokonský, M., Načeradská, J., Brabenec, T., Novotná, K., Barešová, M., Janda, V. (2015): The impact of interactions between algal organic matter and humic substances on coagulation. *Water Research* 49, 278–285.
- Pivokonský, M., Načeradská, J., Kopecká, I., Barešová, M., Jefferson, B., Li, X., Henderson, R.K. (2016): The impact of algogenic organic matter on water treatment plant operation and water quality: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 46, 291–335.
- Pivokonský, M., Pivokonská, L., Bäumeltová, J., Bubáková, P. (2009a): The effect of cellular organic matter produced by cyanobacteria *Microcystis aeruginosa* on water purification. *Journal of Hydrology and Hydromechanics* 57, 121–129.
- Pivokonský, M., Polášek, P., Pivokonská, L., Tomášková, H. (2009b): Optimized reaction conditions for removal of cellular organic matter of *Microcystis aeruginosa* during the destabilization and aggregation process using ferric sulfate in water purification. *Water Environment Research* 81 (5), 514–522.
- Pivokonský, M., Šafaříková, J., Barešová, M., Pivokonská, L., Kopecká, I. (2014): A comparison of the character of algal extracellular versus cellular organic matter produced by cyanobacterium, diatom and green alga. *Water Research* 51, 37–46.
- 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. (2002): Cationic polymers in water treatment: Part 1: Treatability of water with cationic polymers. *Water SA* 28, 69–82.
- Rahmani, N.H.G., Dabros, T., Masliyah, J.H. (2005): Fractal structure of asphaltene aggregates. *Journal of Colloid and Interface Science* 285, 599–608.
- 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, 49–57.
- Selomulya, C., Bushell, G., Amal, R., Waite, T.D. (2003): Understanding the role of

- restructuring in flocculation: The application of a population balance model. *Chemical Engineering Science* 58, 327–338.
- Selomulya, C., Bushell, G., Amal, R., Waite, T.D. (2002): Aggregation mechanisms of latex of different particle sizes in a controlled shear environment. *Langmuir* 18, 1974–1984.
- Serra, T., Colomer, J., Logan, B.E. (2008): Efficiency of different shear devices on flocculation. *Water Research* 42, 1113–1121.
- 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. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 92, 156.
- Sonntag, R.C., Russel, W.B. (1986): Structure and breakup of flocs subjected to fluid stresses. I. Shear experiments. *Journal of Colloid and Interface Science* 113, 399–413.
- Soos, M., Wang, L., Fox, R.O., Sefcik, J., Morbidelli, M. (2007): Population balance modeling of aggregation and breakage in turbulent Taylor–Couette flow. *Journal of Colloid and Interface Science* 307, 433–446.
- Spicer, P. T., Pratsinis S.E., Raper, J., Amal, R., Bushell, G., Meesters, G. (1998): Effect of shear schedule on particle size, density, and structure during flocculation in stirred tanks. *Powder Technology* 97, 26–34.
- Spicer, P., Keller, W., Pratsinis, S. (1996): The Effect of Impeller Type on Floc Size and Structure during Shear-Induced Flocculation. *Journal of Colloid and Interface Science* 184, 112–122.
- Spicer, P., Pratsinis, S.E. (1996a): Shear-induced flocculation: The evolution of floc structure and the shape of the size distribution at steady state. *Water Research* 30, 1049–1056.
- Spicer, P., Pratsinis, S.E. (1996b): Coagulation and Fragmentation: Universal Steady-State Particle-Size Distribution. *American Institute of Chemical Engineers Journal* 42, 1612–1620.
- Strycek, T., Acreman, J., Kerry, A., Leppard, G.G., Nermut, M. V., Kushner, D.J. (1992): Extracellular fibril production by freshwater algae and cyanobacteria. *Microbial Ecology* 23, 53–74.

- Takaara, T., Sano, D., Konno, H., Omura, T. (2007): Cellular proteins of *Microcystis aeruginosa* inhibiting coagulation with polyaluminum chloride. *Water Research* 41, 1653–1658.
- Takaara, T., Sano, D., Masago, Y., Omura, T. (2010): Surface-retained organic matter of *Microcystis aeruginosa* inhibiting coagulation with polyaluminium chloride in drinking water treatment. *Water Research* 44 (13), 3781-3786.
- Tambo, N., Hozumi, H. (1979a): Physical characteristics of flocs-II. Strength of floc. *Water Research* 13, 421–427.
- Tambo, N., Hozumi, H. (1979b): Physical Aspect of Flocculation Process II.- Contact Flocculation. *Water Research* 13, 441–448.
- Tambo, N., Watanabe, Y. (1979): Physical Aspect of Flocculation Process - I. Fundamental treatise. *Water Research* 13, 441–448.
- Thomas, D.N., Judd, S.J., Fawcett, N. (1999): Flocculation modelling: a review. *Water Research* 33, 1579–1592.
- Wang, L., Olsen, M.G., Vigil, R.D. (2005a): Reappearance of azimuthal waves in turbulent Taylor-Couette flow at large aspect ratio. *Chemical Engineering Science* 60, 5555–5568.
- Wang, L., Vigil, R.D., Fox, R.O. (2005b) CFD simulation of shear-induced aggregation and breakage in turbulent Taylor-Couette flow. *Journal of Colloid and Interface Science* 285, 167–178.
- Whyte, J.N.C. (1987): Biochemical composition and energy content of six species of phytoplankton used in mariculture of bivalves. *Aquaculture* 60, 231–241.
- Zhang, J.J., Li, X.Y. (2003): Modeling particle-size distribution dynamics in a flocculation system. *American Institute of Chemical Engineers Journal* 49, 1870–1882.

7. PŘÍLOHY

Tab. 12: Počet a průměrný počet agregátů na snímku, rozptyl, směrodatná odchylka pro kaolinit + Al

G (s^{-1})	N_{1-5} (-)	N_{av} (-)	σ^2 (-)	σ (-)	d_{1-5} (μm)	d_{av} (μm)	σ^2 (μm)	σ (μm)	$d_{max,1-5}$ (μm)	$d_{max,av}$ (μm)	σ^2 (μm)	σ (μm)	$D_{2,1-5}$ (-)	$D_{2,av}$ (-)	σ^2 (-)	σ (-)	$D_{pt,1-5}$ (-)	$D_{pt,av}$ (-)	σ^2 (-)	σ (-)
20	492	488	39	6	230,1	231,7	15,8	4,0	323,7	324,5	45,0	6,7	1,62	1,62	0,00	0,02	1,34	1,34	0,00	0,01
	485				234,0				327,6				1,59				1,32			
	490				230,1				335,4				1,61				1,33			
	478				237,9				315,9				1,64				1,36			
	496				226,2				319,8				1,62				1,35			
30	762	766	84	9	148,2	147,4	2,4	1,6	284,7	285,5	26,8	5,2	1,66	1,67	0,00	0,01	1,32	1,32	0,00	0,01
	782				144,3				276,9				1,67				1,32			
	762				148,2				292,5				1,65				1,30			
	755				148,2				284,7				1,69				1,31			
	769				148,2				288,6				1,68				1,33			
40	1035	1039	104	10	109,2	107,6	3,7	1,9	183,3	182,5	45,0	6,7	1,70	1,70	0,00	0,01	1,29	1,29	0,00	0,01
	1029				109,2				179,4				1,71				1,28			
	1057				105,3				171,6				1,72				1,30			
	1043				105,3				187,2				1,69				1,28			
	1031				109,2				191,1				1,70				1,28			
50	1378	1378	832	29	81,9	80,3	14,6	3,8	152,1	157,6	34,1	5,8	1,73	1,74	0,00	0,01	1,29	1,28	0,00	0,01
	1409				78,0				152,1				1,73				1,28			
	1341				85,8				159,9				1,75				1,28			
	1412				78,0				167,7				1,74				1,28			
	1352				85,8				156,0				1,73				1,27			
60	1808	1732	2242	47	62,4	65,5	12,8	3,6	105,3	105,3	30,4	5,5	1,75	1,76	0,00	0,01	1,28	1,26	0,00	0,01
	1679				70,2				109,2				1,77				1,27			
	1759				62,4				113,1				1,76				1,26			
	1725				66,3				101,4				1,77				1,24			
	1689				70,2				97,5				1,76				1,25			
70	2104	2118	1985	45	54,6	53,0	3,7	1,9	81,9	86,6	57,2	7,6	1,81	1,79	0,00	0,01	1,24	1,24	0,00	0,01
	2189				50,7				78,0				1,79				1,24			
	2147				50,7				93,6				1,78				1,25			
	2069				54,6				97,5				1,79				1,26			
	2080				54,6				81,9				1,80				1,23			
80	2699	2642	2915	54	42,9	44,5	9,1	3,0	81,9	83,5	28,0	5,3	1,82	1,82	0,00	0,01	1,22	1,22	0,00	0,01
	2708				39,0				78,0				1,84				1,23			
	2599				46,8				81,9				1,82				1,21			
	2571				46,8				93,6				1,80				1,22			
	2633				42,9				81,9				1,84				1,22			
90	2988	2977	7752	88	39,0	38,2	2,4	1,6	74,1	81,1	14,6	3,8	1,85	1,85	0,00	0,01	1,20	1,19	0,00	0,01
	3141				35,1				81,9				1,83				1,21			
	2947				39,0				81,9				1,86				1,19			
	2899				39,0				85,8				1,85				1,18			
	2908				39,0				81,9				1,85				1,18			

Tab. 12 – (pokračování) Počet a průměrný počet agregátů na snímku, rozptyl, směrodatná odchylka pro kaolinit + Al

G (s ⁻¹)	N_{1-5} (-)	N_{av} (-)	σ^2 (-)	σ (-)	d_{1-5} (μm)	d_{av} (μm)	σ^2 (μm)	σ (μm)	d_{1-5}^{max} (μm)	d_{av}^{max} (μm)	σ^2 (μm)	σ (μm)	$D_{2-1.5}$ (-)	$D_{2,av}$ (-)	σ^2 (-)	σ (-)	$D_{pf,1-5}$ (-)	$D_{pf,av}$ (-)	σ^2 (-)	Σ (-)
100	3218	3233	747	27	35,1	34,3	2,4	1,6	78,0	78,0	18,3	4,3	1,88	1,87	0,00	0,01	1,18	1,17	0,00	0,01
	3201				35,1				78,0				1,87				1,17			
	3281				31,2				70,2				1,86				1,17			
	3224				35,1				81,9				1,87				1,17			
	3243				35,1				81,9				1,87				1,16			
110	3639	3773	14083	119	31,2	29,6	3,7	1,9	78,0	72,5	28,0	5,3	1,89	1,89	0,00	0,01	1,17	1,16	0,00	0,01
	3879				27,3				66,3				1,88				1,16			
	3688				31,2				78,0				1,88				1,15			
	3947				27,3				74,1				1,90				1,16			
	3712				31,2				66,3				1,89				1,15			
120	4328	4240	5147	72	23,4	25,0	3,7	1,9	50,7	48,4	15,8	4,0	1,92	1,93	0,00	0,01	1,14	1,13	0,00	0,01
	4138				27,3				54,6				1,94				1,14			
	4219				23,4				46,8				1,94				1,14			
	4201				27,3				42,9				1,93				1,12			
	4315				23,4				46,8				1,93				1,13			
140	4802	4883	6624	81	23,4	22,6	2,4	1,6	42,9	47,6	8,5	2,9	1,95	1,95	0,00	0,01	1,14	1,13	0,00	0,01
	5021				19,5				50,7				1,94				1,12			
	4927				23,4				50,7				1,96				1,14			
	4850				23,4				46,8				1,95				1,14			
	4816				23,4				46,8				1,96				1,12			
150	4852	5045	25383	159	23,4	21,8	3,7	1,9	50,7	47,6	8,5	2,9	1,95	1,95	0,00	0,01	1,12	1,12	0,00	0,01
	5189				19,5				46,8				1,95				1,12			
	5274				19,5				46,8				1,96				1,13			
	4974				23,4				50,7				1,94				1,11			
	4938				23,4				42,9				1,94				1,14			
160	5247	5149	16963	130	19,5	21,1	3,7	1,9	39,0	41,3	3,7	1,9	1,96	1,95	0,00	0,01	1,14	1,12	0,00	0,01
	4999				23,4				42,9				1,94				1,10			
	5247				19,5				42,9				1,97				1,12			
	4981				23,4				39,0				1,93				1,11			
	5271				19,5				42,9				1,95				1,12			
180	5386	5280	27509	166	19,5	20,3	2,4	1,6	42,9	40,6	9,7	3,1	1,94	1,95	0,00	0,01	1,11	1,12	0,00	0,01
	5401				19,5				42,9				1,95				1,09			
	5432				19,5				39,0				1,96				1,12			
	4999				23,4				35,1				1,92				1,13			
	5182				19,5				42,9				1,96				1,13			

Tab. 13: Počet a průměrný počet agregátů na snímku, rozptyl, směrodatná odchylka pro kaolinit + Fe

G (s^{-1})	N_{1-5} (-)	N_{av} (-)	σ^2 (-)	σ (-)	d_{1-5} (μm)	d_{av} (μm)	σ^2 (μm)	σ (μm)	$d_{max 1-5}$ (μm)	$d_{max av}$ (μm)	σ^2 (μm)	σ (μm)	$D_{2,1-5}$ (-)	$D_{2,av}$ (-)	σ^2 (-)	σ (-)	D_{p1-5} (-)	$D_{p,av}$ (-)	σ^2 (-)	σ (-)	
20	344	349	15	4	370,5	363,5	20,7	4,5	686,4	691,1	8,5	2,9	1,54	1,54	0,00	0,02	1,43	1,43	0,00	0,02	
	348				366,6				694,2				1,51				1,41				
	352				358,8				694,2				1,53				1,42				
	355				358,8				690,3				1,56				1,46				
	347				362,7				690,3				1,54				1,44				
30	541	532	55	7	237,9	239,5	15,8	4,0	440,7	443,0	28,0	5,3	1,58	1,59	0,00	0,01	1,41	1,41	0,00	0,01	
	529				241,8				440,7				1,59				1,41				
	532				237,9				444,6				1,57				1,39				
	540				234,0				452,4				1,61				1,40				
	521				245,7				436,8				1,60				1,42				
40	740	706	551	23	171,6	181,7	52,3	7,2	339,3	344,8	15,8	4,0	1,62	1,62	0,00	0,01	1,38	1,38	0,00	0,01	
	725				175,5				343,2				1,63				1,37				
	699				183,3				347,1				1,64				1,39				
	689				187,2				347,1				1,61				1,37				
	676				191,1				351,0				1,62				1,37				
50	900	923	420	20	140,4	137,3	20,7	4,5	269,1	273,0	6,1	2,5	1,65	1,65	0,00	0,01	1,38	1,37	0,00	0,01	
	944				132,6				273,0				1,65				1,37				
	928				136,5				273,0				1,67				1,37				
	899				144,3				276,9				1,66				1,37				
	946				132,6				273,0				1,65				1,36				
60	1122	1131	820	29	113,1	111,5	15,8	4,0	202,8	202,8	30,4	5,5	1,67	1,67	0,00	0,01	1,37	1,35	0,00	0,02	
	1089				117,0				206,7				1,69				1,36				
	1149				109,2				198,9				1,68				1,35				
	1174				105,3				195,0				1,69				1,33				
	1122				113,1				210,6				1,68				1,34				
70	1407	1386	506	22	89,7	91,3	3,7	1,9	152,1	155,2	8,5	2,9	1,72	1,71	0,00	0,01	1,33	1,33	0,00	0,01	
	1365				93,6				152,1				1,70				1,33				
	1355				93,6				156,0				1,70				1,34				
	1412				89,7				159,9				1,70				1,35				
	1389				89,7				156,0				1,71				1,32				
80	1544	1596	1417	38	81,9	78,8	8,5	2,9	144,3	134,9	40,2	6,3	1,73	1,74	0,00	0,01	1,31	1,31	0,00	0,01	
	1602				78,0				132,6				1,75				1,32				
	1610				78,0				128,7				1,73				1,29				
	1568				81,9				140,4				1,71				1,31				
	1654				74,1				128,7				1,75				1,31				
90	1817	1864	1118	33	70,2	68,6	3,7	1,9	128,7	131,8	69,4	8,3	1,76	1,76	0,00	0,01	1,28	1,28	0,00	0,01	
	1901				66,3				128,7				1,74				1,29				
	1857				70,2				128,7				1,77				1,27				
	1843				70,2				148,2				1,76				1,26				
	1903				66,3				124,8				1,76				1,26				

Tab. 13 – (pokračování) Počet a průměrný počet agregátů na snímku, rozptyl, směrodatná odchylka pro kaolinit + Fe

G (s^{-1})	N_{1-5} (-)	N_{av} (-)	σ^2 (-)	σ (-)	d_{1-5} (μm)	d_{av} (μm)	σ^2 (μm)	σ (μm)	$d_{max,1-5}$ (μm)	$d_{max,av}$ (μm)	σ^2 (μm)	σ (μm)	$D_{2,1-5}$ (-)	$D_{2,av}$ (-)	σ^2 (-)	σ (-)	$D_{pf,1-5}$ (-)	$D_{pf,av}$ (-)	σ^2 (-)	σ (-)
100	1919	2052	4986	71	66,3	61,6	8,5	2,9	109,2	113,9	32,9	5,7	1,79	1,78	0,00	0,01	1,26	1,25	0,00	0,01
	2107				58,5				105,3				1,78				1,25			
	2114				58,5				117,0				1,77				1,25			
	2049				62,4				117,0				1,78				1,25			
	2071				62,4				120,9				1,78				1,24			
110	2032	1826	143450	379	62,4	57,2	9,8	3,1	109,2	110,5	14,9	3,9	1,80	1,80	0,00	0,01	1,25	1,24	0,00	0,01
	2107				58,5				109,2				1,79				1,24			
	2284				54,6				105,3				1,79				1,23			
	2247				54,6				117,0				1,81				1,24			
	2283				54,6				109,2				1,80				1,23			
120	2168				58,5				113,1				1,81				1,23			
	2508	2166	192801	439	50,7	49,4	3,7	1,9	101,4	102,7	21,0	4,6	1,83	1,84	0,00	0,01	1,22	1,21	0,00	0,01
	2647				46,8				105,3				1,85				1,22			
	2549				50,7				109,2				1,85				1,22			
	2582				50,7				97,5				1,84				1,20			
140	2710				46,8				97,5				1,84				1,21			
	2502	2738	13566	116	50,7	46,0	8,5	2,9	105,3	93,6	12,2	3,5	1,86	1,86	0,00	0,01	1,22	1,21	0,00	0,01
	2717				46,8				89,7				1,85				1,20			
	2845				42,9				89,7				1,87				1,22			
	2719				46,8				97,5				1,86				1,22			
150	2869				42,9				97,5				1,87				1,20			
	2542	2802	3892	62	50,7	44,5	3,7	1,9	105,3	82,7	20,7	4,5	1,86	1,86	0,00	0,01	1,20	1,20	0,00	0,01
	2854				42,9				81,9				1,86				1,20			
	2743				46,8				78,0				1,87				1,20			
	2710				46,8				78,0				1,85				1,19			
160	2849				42,9				85,8				1,85				1,21			
	2853	2929	7083	84	42,9	42,9	6,1	2,5	89,7	85,0	20,7	4,5	1,87	1,85	0,00	0,01	1,22	1,19	0,00	0,01
	2959				42,9				81,9				1,85				1,18			
	3028				39,0				78,0				1,88				1,20			
	2979				42,9				89,7				1,84				1,19			
180	2899				42,9				85,8				1,86				1,20			
	2783	3014	11447	107	46,8	41,3	3,7	1,9	89,7	81,9	30,4	5,5	1,85	1,86	0,00	0,01	1,19	1,20	0,00	0,02
	2956				42,9				81,9				1,86				1,17			
	2902				42,9				78,0				1,87				1,20			
	2931				42,9				74,1				1,83				1,21			

Tab. 14: Počet a průměrný počet agregátů na snímku, rozptyl, směrodatná odchylka pro COM + AI

G (s^{-1})	N_{1-5} (-)	N_{av} (-)	σ^2 (-)	σ (-)	d_{1-5} (μm)	d_{av} (μm)	σ^2 (μm)	σ (μm)	$d_{max 1-5}$ (μm)	$d_{max av}$ (μm)	σ^2 (μm)	σ (μm)	$D_{2 1-5}$ (-)	$D_{2 av}$ (-)	σ^2 (-)	σ (-)	$D_{pf 1-5}$ (-)	$D_{pf av}$ (-)	σ^2 (-)	σ (-)
20	138	137	4	2	811,2	813,5	15,8	4,0	1747,2	1751,1	3425,3	58,5	1,45	1,45	0,00	0,03	1,49	1,46	0,01	0,07
	141				807,3				1794,0				1,41				1,32			
	136				815,1				1680,9				1,48				1,52			
	135				815,1				1836,9				1,45				1,46			
	137				819,0				1696,5				1,48				1,52			
30	198	193	12	3	573,3	578,8	15,8	4,0	1560,0	1548,3	322,5	18,0	1,48	1,49	0,00	0,02	1,44	1,42	0,01	0,07
	194				577,2				1517,1				1,49				1,27			
	188				585,0				1567,8				1,46				1,47			
	191				577,2				1540,5				1,51				1,42			
	195				581,1				1556,1				1,51				1,48			
40	259	258	65	8	432,9	431,3	28,0	5,3	1201,2	1200,4	191,0	13,8	1,52	1,54	0,00	0,01	1,38	1,39	0,00	0,01
	253				436,8				1205,1				1,55				1,41			
	264				425,1				1173,9				1,54				1,40			
	246				436,8				1212,9				1,55				1,39			
	269				425,1				1209,0				1,54				1,39			
50	601	594	114	11	187,2	191,1	30,4	5,5	826,8	812,8	320,0	17,9	1,55	1,57	0,00	0,02	1,37	1,36	0,00	0,01
	587				191,1				826,8				1,55				1,35			
	612				183,3				799,5				1,58				1,35			
	584				198,9				783,9				1,59				1,36			
	587				195,0				826,8				1,57				1,35			
60	722	737	97	10	156,0	151,3	8,5	2,9	538,2	522,6	407,6	20,2	1,59	1,60	0,00	0,01	1,36	1,31	0,00	0,03
	734				152,1				526,5				1,63				1,29			
	742				148,2				526,5				1,61				1,33			
	752				148,2				483,6				1,59				1,30			
	737				152,1				538,2				1,60				1,29			
70	962	945	207	14	117,0	118,6	3,7	1,9	401,7	412,6	264,0	16,2	1,76	1,75	0,00	0,01	1,33	1,30	0,00	0,02
	929				120,9				429,0				1,74				1,28			
	959				117,0				390,0				1,74				1,32			
	928				120,9				409,5				1,75				1,30			
	947				117,0				432,9				1,77				1,29			
80	1109	1071	1882	43	101,4	103,0	9,7	3,1	351,0	333,8	320,0	17,9	1,77	1,78	0,00	0,01	1,31	1,27	0,00	0,02
	1106				101,4				331,5				1,78				1,24			
	1027				109,2				343,2				1,79				1,27			
	1102				101,4				343,2				1,79				1,29			
	1009				101,4				300,3				1,78				1,26			
90	1301	1300	1657	41	85,8	86,6	8,5	2,9	331,5	303,5	208,9	14,5	1,80	1,80	0,00	0,01	1,24	1,24	0,00	0,01
	1255				89,7				300,6				1,79				1,23			
	1371				81,9				292,5				1,80				1,24			
	1308				85,8				300,3				1,81				1,25			
	1266				89,7				292,5				1,78				1,24			

Tab. 14 – (pokračování) Počet a průměrný počet agregátů na snímku, rozptyl, směrodatná odchylka pro COM + AI

G (s^{-1})	N_{1-5} (-)	N_{av} (-)	σ^2 (-)	σ (-)	d_{1-5} (μm)	d_{av} (μm)	σ^2 (μm)	σ (μm)	$d_{max 1-5}$ (μm)	$d_{max av}$ (μm)	σ^2 (μm)	σ (μm)	$D_{2 1-5}$ (-)	$D_{2 av}$ (-)	σ^2 (-)	σ (-)	$D_{pf 1-5}$ (-)	$D_{pf av}$ (-)	σ^2 (-)	σ (-)
100	1452	1438	1587	40	78,0	78,0	6,1	2,5	269,1	262,1	464,8	21,6	1,81	1,82	0,00	0,01	1,22	1,22	0,00	0,01
	1438				78,0				253,5				1,83				1,22			
	1501				74,1				300,3				1,82				1,23			
	1379				81,9				249,6				1,83				1,21			
	1421				78,0				237,9				1,81				1,20			
110	1514	1559	1325	36	74,1	71,0	8,5	2,9	218,4	221,5	45,0	6,7	1,84	1,85	0,00	0,01	1,18	1,19	0,00	0,01
	1571				70,2				222,3				1,87				1,20			
	1608				66,3				234,0				1,83				1,19			
	1589				70,2				214,5				1,85				1,19			
	1525				74,1				218,4				1,85				1,17			
120	1789	1783	2164	47	62,4	62,4	6,1	2,5	167,7	166,1	113,2	10,6	1,88	1,89	0,00	0,01	1,17	1,16	0,00	0,01
	1811				58,5				175,5				1,89				1,16			
	1796				62,4				179,4				1,90				1,18			
	1824				62,4				152,1				1,89				1,15			
	1693				66,3				156,0				1,90				1,16			
140	2049	2014	1831	43	54,6	56,2	3,7	1,9	152,1	153,7	3,7	1,9	1,95	1,95	0,00	0,01	1,15	1,16	0,00	0,01
	2055				54,6				152,1				1,95				1,17			
	1949				58,5				156,0				1,93				1,18			
	2041				54,6				152,1				1,96				1,15			
	1978				58,5				156,0				1,97				1,16			
150	2047	2042	1166	34	54,6	54,6	6,1	2,5	97,5	98,3	8,5	2,9	1,96	1,95	0,00	0,01	1,14	1,15	0,00	0,01
	1982				58,5				93,6				1,95				1,16			
	2039				54,6				101,4				1,94				1,15			
	2087				50,7				101,4				1,96				1,15			
	2055				54,6				97,5				1,96				1,14			
160	2066	2074	2880	54	54,6	52,3	9,7	3,1	93,6	95,2	15,8	4,0	1,96	1,96	0,00	0,01	1,14	1,15	0,00	0,01
	2047				54,6				97,5				1,97				1,15			
	2071				54,6				101,4				1,96				1,16			
	2014				50,7				93,6				1,95				1,14			
	2174				46,8				89,7				1,94				1,16			
180	2309	2278	1198	35	46,8	49,1	3,7	1,9	93,6	90,5	8,5	2,9	1,95	1,95	0,00	0,01	1,15	1,15	0,00	0,00
	2321				46,8				89,7				1,94				1,15			
	2281				50,7				89,7				1,95				1,15			
	2247				50,7				85,8				1,95				1,14			
	2231				50,7				93,6				1,96				1,14			

Tab. 15: Počet a průměrný počet agregátů na snímku, rozptyl, směrodatná odchylka pro COM + Fe

G (s^{-1})	N_{1-5} (-)	N_{av} (-)	σ^2 (-)	σ (-)	d_{1-5} (μm)	d_{av} (μm)	σ^2 (μm)	σ (μm)	$d_{max,1-5}$ (μm)	$d_{max,av}$ (μm)	σ^2 (μm)	σ (μm)	$D_{2,1-5}$ (-)	$D_{2,av}$ (-)	σ^2 (-)	σ (-)	$D_{pf,1-5}$ (-)	$D_{pf,av}$ (-)	σ^2 (-)	σ (-)
20	89	87	3	2	1383,8	1396,4	96,4	9,8	2808,0	2876,7	1996,5	44,7	1,38	1,38	0,00	0,03	1,57	1,54	0,01	0,07
	86				1409,7				2843,3				1,34				1,40			
	85				1406,0				2917,2				1,41				1,60			
	85				1391,2				2889,9				1,38				1,54			
	88				1391,2				2925,0				1,41				1,60			
30	118	116	8	3	1058,2	1059,7	112,8	10,6	2055,3	2054,5	592,6	24,3	1,41	1,42	0,00	0,02	1,52	1,50	0,01	0,07
	114				1069,3				2028,0				1,42				1,35			
	112				1065,6				2070,9				1,39				1,55			
	120				1039,7				2028,0				1,44				1,50			
	115				1065,6				2090,4				1,44				1,56			
40	139	140	5	2	873,2	876,9	11,0	3,3	1719,9	1726,9	659,5	25,7	1,45	1,47	0,00	0,01	1,46	1,47	0,00	0,01
	138				880,6				1680,9				1,48				1,49			
	139				880,6				1755,0				1,47				1,48			
	144				873,2				1743,3				1,48				1,47			
	142				876,9				1735,5				1,47				1,47			
50	172	171	4	2	721,5	719,3	19,7	4,4	1341,6	1322,9	191,0	13,8	1,48	1,50	0,00	0,02	1,45	1,44	0,00	0,01
	168				725,2				1298,7				1,48				1,43			
	174				714,1				1322,1				1,51				1,43			
	170				721,5				1326,0				1,52				1,44			
	172				714,1				1326,0				1,50				1,43			
60	203	202	5	2	606,8	607,5	18,6	4,3	1123,2	1131,0	54,8	7,4	1,52	1,53	0,00	0,01	1,44	1,39	0,00	0,03
	201				610,5				1123,2				1,56				1,37			
	205				603,1				1134,9				1,54				1,41			
	199				614,2				1131,0				1,52				1,38			
	200				603,1				1142,7				1,53				1,37			
70	444	446	7	3	277,5	274,5	7,7	2,8	678,6	666,9	42,6	6,5	1,71	1,70	0,00	0,01	1,39	1,35	0,00	0,02
	446				270,1				666,9				1,69				1,32			
	442				277,5				663,0				1,69				1,36			
	449				273,8				659,1				1,70				1,34			
	448				273,8				666,9				1,72				1,33			
80	511	518	31	6	240,5	238,3	14,2	3,8	663,0	655,2	66,9	8,2	1,72	1,73	0,00	0,01	1,35	1,31	0,00	0,02
	519				236,8				643,5				1,73				1,28			
	527				233,1				663,0				1,74				1,31			
	513				244,2				659,1				1,74				1,33			
	518				236,8				647,4				1,73				1,30			
90	604	614	66	8	203,5	199,8	11,0	3,3	475,8	461,8	180,1	13,4	1,75	1,75	0,00	0,01	1,28	1,28	0,00	0,01
	622				196,1				479,7				1,74				1,27			
	615				199,8				456,3				1,75				1,28			
	606				203,5				448,5				1,76				1,29			
	624				196,1				448,5				1,73				1,28			

Tab. 15 – (pokračování) Počet a průměrný počet agregátů na snímku, rozptyl, směrodatná odchylka pro COM + Fe

G (s^{-1})	N_{1-5} (-)	N_{av} (-)	σ^2 (-)	σ (-)	d_{1-5} (μm)	d_{av} (μm)	σ^2 (μm)	σ (μm)	$d_{max,1-5}$ (μm)	$d_{max,av}$ (μm)	σ^2 (μm)	σ (μm)	$D_{2,1-5}$ (-)	$D_{2,av}$ (-)	σ^2 (-)	σ (-)	$D_{pf,1-5}$ (-)	$D_{pf,av}$ (-)	σ^2 (-)	σ (-)
100	738	724	101	10	166,5	168,7	8,8	3,0	452,4	453,2	20,7	4,5	1,76	1,77	0,00	0,01	1,26	1,26	0,00	0,01
	732				166,5				460,2				1,78				1,26			
	714				173,9				456,3				1,77				1,27			
	725				166,5				448,5				1,78				1,25			
	712				170,2				448,5				1,76				1,24			
110	790	785	181	13	155,4	157,6	14,2	3,8	452,4	452,4	6,1	2,5	1,79	1,80	0,00	0,01	1,22	1,23	0,00	0,01
	772				159,1				452,4				1,82				1,24			
	809				151,7				456,3				1,78				1,23			
	779				159,1				448,5				1,80				1,23			
	775				162,8				452,4				1,80				1,21			
120	897	876	155	12	136,9	139,9	7,7	2,8	429,0	431,3	107,1	10,3	1,83	1,84	0,00	0,01	1,21	1,20	0,00	0,01
	879				140,6				436,8				1,84				1,20			
	871				144,3				444,6				1,85				1,22			
	859				136,9				432,9				1,84				1,19			
	873				140,6				413,4				1,85				1,20			
140	922	907	280	17	133,2	136,9	11,0	3,3	413,4	404,0	64,5	8,0	1,85	1,85	0,00	0,01	1,19	1,19	0,00	0,01
	932				133,2				409,5				1,85				1,20			
	891				140,6				405,6				1,83				1,21			
	897				136,9				401,7				1,86				1,18			
	893				140,6				390,0				1,87				1,19			
150	899	911	256	16	136,9	134,7	8,8	3,0	335,4	342,4	93,7	9,7	1,86	1,85	0,00	0,01	1,17	1,18	0,00	0,01
	937				129,5				347,1				1,85				1,19			
	922				133,2				358,8				1,84				1,18			
	899				136,9				339,3				1,86				1,18			
	897				136,9				331,5				1,86				1,17			
160	922	936	103	10	133,2	131,7	3,3	1,8	335,4	323,7	79,1	8,9	1,86	1,86	0,00	0,01	1,17	1,18	0,00	0,01
	950				129,5				331,5				1,87				1,18			
	944				129,5				323,7				1,86				1,19			
	933				133,2				315,9				1,85				1,17			
	929				133,2				312,0				1,84				1,19			
180	951	951	52	7	129,5	127,3	3,3	1,8	304,2	303,4	26,8	5,2	1,85	1,85	0,00	0,01	1,18	1,18	0,00	0,00
	944				129,5				300,3				1,84				1,18			
	960				125,8				304,2				1,85				1,18			
	958				125,8				296,4				1,85				1,17			
	942				125,8				312,0				1,86				1,17			

Tab. 16: Počet a průměrný počet agregátů na snímku, rozptyl, směrodatná odchylka pro kaolinit + COM + Al

G (s^{-1})	N_{1-5} (-)	N_{av} (-)	σ^2 (-)	σ (-)	d_{1-5} (μm)	d_{av} (μm)	σ^2 (μm)	σ (μm)	$d_{max 1-5}$ (μm)	$d_{max av}$ (μm)	σ^2 (μm)	σ (μm)	$D_{2,1-5}$ (-)	$D_{2,av}$ (-)	σ^2 (-)	σ (-)	$D_{pf 1-5}$ (-)	$D_{pf av}$ (-)	σ^2 (-)	σ (-)
20	129	125	9	3	943,8	957,1	58,4	7,6	1719,9	1766,7	991,7	31,5	1,32	1,32	0,00	0,02	1,64	1,61	0,01	0,08
	128				959,4				1766,7				1,28				1,46			
	124				955,5				1747,2				1,35				1,67			
	121				959,4				1790,1				1,32				1,61			
	123				967,2				1809,6				1,35				1,67			
30	169	163	32	6	721,5	717,6	12,2	3,5	1719,9	1731,6	1271,6	35,7	1,35	1,35	0,00	0,02	1,58	1,56	0,01	0,08
	166				717,6				1677,0				1,35				1,40			
	154				713,7				1747,2				1,33				1,62			
	159				721,5				1727,7				1,37				1,56			
	167				713,7				1786,2				1,37				1,63			
40	221	217	20	4	553,8	555,4	15,8	4,0	1240,2	1293,2	928,4	30,5	1,38	1,40	0,00	0,01	1,52	1,53	0,00	0,01
	214				557,7				1298,7				1,41				1,55			
	211				549,9				1283,1				1,40				1,54			
	223				561,6				1326,0				1,41				1,53			
	216				553,8				1318,2				1,40				1,53			
50	496	478	110	10	245,7	249,6	6,1	2,5	924,3	926,8	688,6	26,2	1,48	1,49	0,00	0,02	1,44	1,42	0,00	0,01
	470				253,5				904,8				1,48				1,42			
	481				249,6				936,9				1,50				1,42			
	475				249,6				971,1				1,51				1,43			
	466				249,6				897,0				1,50				1,42			
60	636	627	105	10	191,1	191,1	6,1	2,5	783,9	791,7	1222,9	35,0	1,51	1,53	0,00	0,01	1,43	1,38	0,00	0,03
	639				187,2				838,5				1,55				1,35			
	610				195,0				780,0				1,53				1,40			
	624				191,1				737,1				1,51				1,37			
	628				191,1				819,0				1,52				1,35			
70	810	801	96	10	148,2	145,9	9,7	3,1	499,2	463,3	1596,4	40,0	1,68	1,67	0,00	0,01	1,40	1,37	0,00	0,02
	789				148,2				460,2				1,66				1,34			
	804				140,4				390,0				1,66				1,39			
	789				144,3				499,2				1,67				1,37			
	811				148,2				468,0				1,69				1,35			
80	1029	1012	1180	34	117,0	118,6	15,8	4,0	358,8	375,2	294,5	17,2	1,69	1,70	0,00	0,01	1,38	1,34	0,00	0,03
	989				120,9				390,0				1,70				1,30			
	1032				117,0				393,9				1,70				1,33			
	958				124,8				382,2				1,70				1,35			
	1054				113,1				351,0				1,70				1,32			
90	1237	1198	2991	55	97,5	96,7	2,4	1,6	312,0	356,5	575,5	24,0	1,71	1,71	0,00	0,01	1,30	1,30	0,00	0,01
	1278				93,6				382,2				1,70				1,29			
	1124				97,5				370,5				1,71				1,30			
	1192				97,5				354,9				1,72				1,31			
	1159				97,5				362,7				1,70				1,30			

Tab. 16 – (pokračování) Počet a průměrný počet agregátů na snímku, rozptyl, směrodatná odchylka pro kaolinit + COM + AI

G (s^{-1})	N_{1-5} (-)	N_{av} (-)	σ^2 (-)	σ (-)	d_{1-5} (μm)	d_{av} (μm)	σ^2 (μm)	σ (μm)	d_{max1-5} (μm)	d_{maxav} (μm)	σ^2 (μm)	σ (μm)	$D_{2,1-5}$ (-)	$D_{2,av}$ (-)	σ^2 (-)	σ (-)	$D_{pf,1-5}$ (-)	$D_{pf,av}$ (-)	σ^2 (-)	σ (-)
100	1394	1425	721	27	85,8	84,2	3,7	1,9	343,2	333,1	484,3	22,0	1,72	1,73	0,00	0,01	1,28	1,28	0,00	0,01
	1452				81,9				327,6				1,74				1,28			
	1399				85,8				312,0				1,73				1,29			
	1460				81,9				370,5				1,74				1,27			
	1421				85,8				312,0				1,72				1,26			
110	1614	1664	3317	58	74,1	72,5	15,8	4,0	241,8	231,7	107,1	10,3	1,75	1,76	0,00	0,01	1,24	1,25	0,00	0,01
	1700				70,2				226,2				1,78				1,26			
	1654				74,1				214,5				1,74				1,25			
	1756				66,3				234,0				1,76				1,25			
	1599				78,0				241,8				1,76				1,23			
120	1811	1842	3520	59	66,3	64,7	15,8	4,0	179,4	180,2	258,0	16,1	1,79	1,84	0,00	0,03	1,23	1,22	0,00	0,01
	1917				62,4				156,0				1,85				1,22			
	1828				66,3				171,6				1,86				1,24			
	1755				70,2				202,8				1,85				1,21			
	1899				58,5				191,1				1,86				1,22			
140	2049	2032	1097	33	58,5	59,3	2,4	1,6	159,9	158,3	210,5	14,5	1,91	1,91	0,00	0,01	1,19	1,20	0,00	0,01
	1999				58,5				148,2				1,91				1,21			
	2078				58,5				136,5				1,89				1,22			
	2044				58,5				175,5				1,92				1,19			
	1989				62,4				171,6				1,93				1,20			
150	2191	2150	3436	59	54,6	56,2	3,7	1,9	101,4	99,8	88,8	9,4	1,92	1,92	0,00	0,01	1,18	1,19	0,00	0,01
	2145				58,5				93,6				1,91				1,20			
	2182				54,6				117,0				1,90				1,19			
	2037				58,5				97,5				1,92				1,19			
	2191				54,6				89,7				1,92				1,18			
160	2361	2261	7151	85	50,7	52,3	3,7	1,9	85,8	90,5	20,7	4,5	1,92	1,92	0,00	0,01	1,18	1,19	0,00	0,01
	2341				50,7				93,6				1,93				1,19			
	2188				54,6				97,5				1,92				1,20			
	2271				50,7				85,8				1,91				1,18			
	2143				54,6				89,7				1,90				1,20			
180	2556	2501	9872	99	46,8	48,4	3,7	1,9	81,9	84,2	21,9	4,7	1,91	1,91	0,00	0,01	1,19	1,18	0,00	0,01
	2658				46,8				89,7				1,90				1,19			
	2499				46,8				78,0				1,91				1,19			
	2392				50,7				89,7				1,91				1,18			
	2402				50,7				81,9				1,92				1,18			

Tab. 17: Počet a průměrný počet agregátů na snímku, rozptyl, směrodatná odchylka pro kaolinit + COM + Fe

G (s^{-1})	N_{1-5} (-)	N_{av} (-)	σ^2 (-)	σ (-)	d_{1-5} (μm)	d_{av} (μm)	σ^2 (μm)	σ (μm)	d_{max1-5} (μm)	$d_{max,av}$ (μm)	σ^2 (μm)	σ (μm)	D_{2-5} (-)	$D_{2,av}$ (-)	σ^2 (-)	σ (-)	$D_{pf,1-5}$ (-)	$D_{pf,av}$ (-)	σ^2 (-)	σ (-)
20	88	85	11	3	1868,5	1869,2	24,1	4,9	2808,0	2876,7	1996,5	44,7	1,29	1,30	0,00	0,03	1,60	1,57	0,01	0,07
	88				1875,9				2843,3				1,25				1,43			
	82				1861,1				2917,2				1,32				1,63			
	80				1872,2				2889,9				1,29				1,57			
	87				1868,5				2925,0				1,32				1,63			
30	112	111	3	2	1480,0	1483,7	5,5	2,3	2055,3	2054,5	592,6	24,3	1,32	1,33	0,00	0,02	1,55	1,53	0,01	0,07
	110				1483,7				2028,0				1,33				1,38			
	111				1487,4				2070,9				1,30				1,58			
	109				1483,7				2028,0				1,35				1,53			
	114				1483,7				2090,4				1,35				1,59			
40	138	142	14	4	1213,6	1215,8	41,6	6,5	1719,9	1726,9	659,5	25,7	1,36	1,38	0,00	0,01	1,49	1,50	0,00	0,01
	139				1206,2				1680,9				1,39				1,52			
	141				1221,0				1755,0				1,38				1,51			
	148				1224,7				1743,3				1,39				1,50			
	145				1213,6				1735,5				1,38				1,50			
50	177	178	9	3	1061,9	1059,7	14,2	3,8	1341,6	1322,9	191,0	13,8	1,39	1,41	0,00	0,02	1,48	1,47	0,00	0,01
	174				1058,2				1298,7				1,39				1,46			
	182				1058,2				1322,1				1,42				1,46			
	180				1054,5				1326,0				1,43				1,47			
	175				1065,6				1326,0				1,41				1,46			
60	208	207	5	2	895,4	888,0	27,4	5,2	1123,2	1131,0	54,8	7,4	1,43	1,44	0,00	0,02	1,47	1,42	0,00	0,03
	205				891,7				1123,2				1,47				1,40			
	205				888,0				1134,9				1,45				1,44			
	211				880,6				1131,0				1,43				1,41			
	208				884,3				1142,7				1,44				1,40			
70	436	437	9	3	410,7	413,7	24,1	4,9	678,6	666,9	42,6	6,5	1,67	1,66	0,00	0,01	1,40	1,36	0,00	0,02
	441				414,4				666,9				1,65				1,33			
	440				421,8				663,0				1,65				1,37			
	435				414,4				659,1				1,66				1,35			
	433				407,0				666,9				1,68				1,34			
80	507	507	7	3	325,6	322,6	7,7	2,8	663,0	655,2	66,9	8,2	1,68	1,69	0,00	0,01	1,36	1,32	0,00	0,02
	509				318,2				643,5				1,69				1,29			
	511				321,9				663,0				1,70				1,32			
	504				321,9				659,1				1,70				1,34			
	505				325,6				647,4				1,69				1,31			
90	595	590	16	4	273,8	275,3	3,3	1,8	475,8	461,8	180,1	13,4	1,71	1,71	0,00	0,01	1,29	1,29	0,00	0,01
	588				277,5				479,7				1,70				1,28			
	589				277,5				456,3				1,71				1,29			
	594				273,8				448,5				1,72				1,30			
	584				273,8				448,5				1,69				1,29			

Tab. 17 – (pokračování) Počet a průměrný počet agregátů na snímku, rozptyl, směrodatná odchylka pro kaolinit + COM + Fe

G (s^{-1})	N_{1-5} (-)	N_{av} (-)	σ^2 (-)	σ (-)	d_{1-5} (μm)	d_{av} (μm)	σ^2 (μm)	σ (μm)	$d_{max 1-5}$ (μm)	$d_{max av}$ (μm)	σ^2 (μm)	σ (μm)	D_{2-5} (-)	$D_{2 av}$ (-)	σ^2 (-)	σ (-)	$D_{pf 1-5}$ (-)	$D_{pf av}$ (-)	σ^2 (-)	σ (-)
100	722	724	3	2	214,6	215,3	7,7	2,8	452,4	453,2	20,7	4,5	1,72	1,73	0,00	0,01	1,27	1,27	0,00	0,01
	725				214,6				460,2				1,74				1,27			
	726				210,9				456,3				1,73				1,28			
	724				218,3				448,5				1,74				1,26			
	722				218,3				448,5				1,72				1,25			
110	777	781	37	6	192,4	190,9	14,2	3,8	452,4	452,4	6,1	2,5	1,75	1,76	0,00	0,01	1,23	1,24	0,00	0,01
	775				188,7				452,4				1,78				1,25			
	785				196,1				456,3				1,74				1,24			
	791				185,0				448,5				1,76				1,24			
	777				192,4				452,4				1,76				1,22			
120	897	876	155	12	170,2	170,9	7,7	2,8	429,0	431,3	107,1	10,3	1,80	1,81	0,00	0,01	1,22	1,21	0,00	0,01
	879				173,9				436,8				1,81				1,21			
	871				170,2				444,6				1,82				1,23			
	859				166,5				432,9				1,81				1,20			
	873				173,9				413,4				1,82				1,21			
140	911	906	181	13	155,4	156,1	13,1	3,6	413,4	404,0	64,5	8,0	1,82	1,82	0,00	0,01	1,20	1,21	0,00	0,01
	912				155,4				409,5				1,82				1,21			
	925				151,7				405,6				1,80				1,22			
	889				162,8				401,7				1,83				1,22			
	892				155,4				390,0				1,84				1,20			
150	901	909	142	12	151,7	152,4	2,2	1,5	335,4	342,4	93,7	9,7	1,83	1,82	0,00	0,01	1,18	1,19	0,00	0,01
	932				155,4				347,1				1,82				1,20			
	905				151,7				358,8				1,81				1,19			
	899				151,7				339,3				1,83				1,20			
	908				151,7				331,5				1,83				1,18			
160	918	908	39	6	148,0	148,7	2,2	1,5	335,4	323,7	79,1	8,9	1,83	1,83	0,00	0,01	1,18	1,19	0,00	0,01
	911				148,0				331,5				1,84				1,19			
	908				148,0				323,7				1,83				1,21			
	901				151,7				315,9				1,82				1,18			
	902				148,0				312,0				1,81				1,20			
180	918	911	57	8	140,6	139,9	7,7	2,8	304,2	303,4	26,8	5,2	1,82	1,83	0,00	0,01	1,19	1,19	0,00	0,01
	920				136,9				300,3				1,83				1,19			
	899				136,9				304,2				1,82				1,21			
	908				140,6				296,4				1,84				1,20			
	911				144,3				312,0				1,83				1,18			