

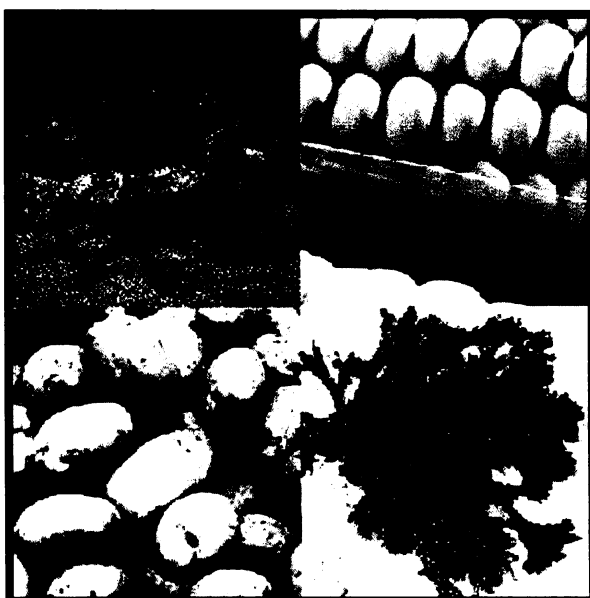


**UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE**

Přírodovědecká fakulta

Ústav pro životní prostředí

## **Využití biopolymerů ve vodárenské technologii**



**Marcela Terrichová**

Vedoucí diplomové práce: Ing. L. Benešová, CSc.

Praha 2007

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně s využitím uvedené literatury a informací, na něž odkazuji. Svoluji k jejímu zapůjčení s tím, že veškeré (i přejaté) informace budou řádně citovány.

V Liberci dne 2.9.07

Terriehova' Marcela

Podpis

Na tomto místě bych ráda poděkovala především paní Ing. Libuši Benešové, CSc. za vedení diplomové práce, za odborné rady a připomínky při jejím zpracování. Děkuji také laborantkám paní B. Popelákové a S. Novákové za jejich ochotnou pomoc v laboratoři.

Nemalý dík patří i celé mé rodině a blízkým přátelům za poskytnuté zázemí a nezbytnou duševní podporu.

## OBSAH

ABSTRAKT.....	5
ABSTRACT.....	6
1 ÚVOD.....	7
1.1 Cíle práce.....	8
2 PROCES ÚPRAVY POVRCHOVÝCH VOD.....	9
2.1 látky přítomné v povrchových vodách.....	9
2.2 stabilita koloidních soustav.....	10
2.2.1 elektrická dvojvrstva.....	11
2.2.2 hydratační obal.....	13
2.2.3 stérická stabilizace.....	13
2.3 proces destabilizace a agregace.....	14
2.4 odstranění agregátů.....	17
3 BIOPOLYMERY VE VODÁRENSKÉ TECHNOLOGII.....	19
3.1 polysacharidy .....	20
3.1.1 chitosan .....	21
3.1.2 škrob .....	27
3.2 polyfenoly.....	30
3.2.1 tannin.....	30
4 METODIKA PRÁCE.....	32
4.1 sklenicová optimalizační zkouška.....	32
4.2 kvantitativní analýza.....	35
5 VÝSLEDKY.....	39
5.1 kvalita surové vody.....	39
5.2 výsledky sklenicových zkoušek.....	40
6 DISKUZE.....	48
7 ZÁVĚR.....	49
8 PŘEHLED POUŽITÉ LITERATURY.....	50
9 PŘÍLOHY.....	54

## **ABSTRAKT**

Předkládaná práce se zabývá posouzením účinnosti destabilizace při použití čtyř základních koagulantů ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , PAX-18, PAS-3). Výzkum byl prováděn za použití sklenicové optimalizační zkoušky na laboratorní míchací koloně laboratoře Ústavu pro životní prostředí UK. K pokusům byla použita surová voda odebíraná z Vltavy-Podolí. Relativně nejméně účinný se prokázal síran hlinitý, jehož optimální dávka byla nejvyšší.

Problémem při použití syntetických polykoagulantů se ukázalo množství zbytkového hliníku ve vodě, které při optimálních dávkách překračovalo limity normy. Zájem byl proto věnován účinnosti odstraňování zbytkových iontů hliníku a železa za pomoci pomocného koagulantu Magnafloc a technického škrobu. Magnafloc prokázal snížení optimálních dávek u tří základních koagulantů, problém s obsahem kovů ale nevyřešil.

Použití škrobu jako pomocného destabilizačního činidla vedlo k významnému snížení obsahu zbytkového Al při použití PAX-18 a PAS-3 jako základních koagulantů.

## **ABSTRACT**

In the presented study four basic coagulants ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , PAX-18, PAS-3) were used for treating a raw water from Vltava river (Prague-Podolí) and their efficiency was evaluated. Coagulation-flocculation-sedimentation experiments were performed by jar tests using equipment of laboratory of Institute for Environmental Studies, Charles University. For the water purification the less efficient appeared to be alum, which optimal dose was the higher.

There is a significant amount of residual aluminum when using synthetic polycoagulants, which leads to a problem with exceeding a standard. Because of it, influence of aid coagulants Magnafloc and starch was examined. Usage of Magnafloc caused lower optimal dose of three basic coagulants. The volume of residual aluminum didn't significantly change.

When using starch as aid coagulant together with synthetic polycoagulants, the volume of residual aluminum notably dropped to about 57% of the amount compared to using polycoagulant alone.

## 1 ÚVOD

Předkládaná diplomová práce se zabývá zejména posouzením účinnosti destabilizace surové povrchové vody za použití čtyř druhů anorganických základních koagulantů a dvou druhů koagulantů pomocných, z nichž škrob je zástupcem biopolymerů. Důvodem vedoucím k zájmu o využívání biopolymerů jako koagulantů v čistírenských technologiích je hlavně stále postupující trend znečišťování povrchových vod.

V globálním měřítku dosahuje znečištění povrchových vod v řekách okolo 10%. Tuto desetinu všech řek na světě, lze považovat za znečištěné vzhledem k jejich hodnotě biologické spotřeby kyslíku, která překračuje kritickou hranici 6,5 mg/l [1].

Předpokládá se, že voda se v budoucnu stane velmi pravděpodobně vůbec nejcennějším zdrojem a proto je jistě na místě snaha vědců o vyvinutí co nejúčinnějších úpravárenských technologií, které budou zároveň i ekologicky šetrnější.

V přirozených vodách je přítomna celá řada látek organického i anorganického původu v podobě suspendovaných částic. K odstranění těchto příměsí je využíváno procesu destabilizace a následné agregace v hrubě disperzní systém [2]. Konvenční úprava surových vod využívá k destabilizaci zejména trojmocných solí hliníku a železa. Výhodami těchto technologií jsou osvědčená účinnost, efektivnost nákladů, snadná manipulace a dostupnost [3]. Vedle svých pozitiv s sebou nesou tyto procesy i nemalé problémy. Vedle velkého množství vznikajícího kalu, který obsahuje kovy přítomné v destabilizátorech, je jím hlavně obsah hliníku a železa v upravené vodě a jeho vliv na lidské zdraví. Je prokázáno, že stopové kovy (hliník, železo) ovlivňují nepříznivě buněčnou imunitu (konkrétně antioxidační schopnosti) [4] a potvrzena je i pozitivní spojitost mezi množstvím hliníku v pitné vodě a výskytem Alzheimerovy choroby [5].

Zavedení syntetických organických polymerů, jako pomocných destabilizačních činidel, vedlo k vylepšení účinnosti odstraňování znečišťujících látek a snížení množství produkovaného kalu (příkladem je studie zabývající se úpravou odpadních vod z barvírenského průmyslu [6]). Vzniklý kal má současně i lepší vlastnosti (mimo jiné se i snadněji odvodňuje). Při výrobě polymeru ale vzniká jednak monomer, který je vždy přítomen ve zbytkové koncentraci v polymeru a i další vedlejší produkty, jejichž dlouhodobý efekt na lidské zdraví není doposud dostatečně prozkoumán. Potenciálně by tyto látky mohly v dalším procesu čištění reagovat s přidávanými chemikáliemi za tvorby nežádoucích sekundárních produktů [7].

Přírodní polyelektrolyty, konkrétně biopolymery, mohou tedy být vhodnou alternativou polymerů syntetických nebo tradičních koagulantů, neboť jsou to látky přírodního původu, obsaženy v tělech živých organismů, takže odpadá otázka toxicity. Dosavadní studie prokazují, že při jejich používání je tvořen biodegradabilní kal, který je bezpečný pro životní prostředí, upravená voda je zdraví neškodná a další výhodou je například širší rozpětí efektivní dávky pro flokulaci u různých koloidních suspenzí [8].

První teoretická část předkládané práce je věnována problematice úpravy povrchových vod a dále je přehledem informací o dosavadních výsledcích výzkumu v oblasti využívání biopolymerů. Větší část je věnována problematice využívání chitosanu, neboť ten by měl být hlavním předmětem zájmu navazujícího výzkumu.

Praktická část je věnována popisu použité metodiky, přehledu dosažených výsledků a diskusi.

Předkládaná diplomová práce je počátkem rozsáhlejšího plánovaného komplexu prací, týkajících se použití biopolymerů ve vodárenské úpravě.

## 1.1 Cíle práce

Cílem této práce je zhodnotit účinnost koagulace při použití anorganických základních koagulantů:

- síranu hlinitého -  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
- chloridu železitého -  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- polyaluminiumchloridu - PAX-18
- polyaluminiumsulfátu - PAS-3

a pomocného syntetického koagulantu- Magnafloku a bramborového škrobu jako zástupce biopolymerů.



## **2 PROCES ÚPRAVY POVRCHOVÝCH VOD**

V povrchových vodách se přirozeně vyskytuje řada znečišťujících látek. Největším problémem vzhledem k procesu úpravy vody je přítomnost částic v koloidním stavu, neboť tyto částice se vyznačují kinetickou stabilitou a nepodléhají tedy působení silového pole (např. gravitačního nebo odstředivého). Odstranění je tedy možné až po jejich destabilizaci a následné koagulaci. Agregáty v takto vzniklém hrubě disperzním systému lze již odstranit běžnými separačními procesy, jakými jsou sedimentace, centrifugace nebo filtrace [2, 9].

### **2.1 Látky přítomné v povrchových vodách**

Povrchové vody obsahují přirozeně směs látek organického a anorganického původu. Jejich výskyt je ovlivněn několika faktory z nichž nejdůležitějšími jsou charakter povodí, typ vodního zdroje a vliv srážek. Vodní toky jsou nejčastěji znečištěny rozpuštěnými hydrofilními makromolekulárními organickými látkami (nejčastěji humáty) a koloidně nebo hruběji dispergovanými nerozpustnými látkami (jíl, hlinitokřemičitany aj.).

Stupeň disperzity je velmi významnou charakteristikou, která u částic definuje jejich stabilitu a tedy možnost odstranění z disperzního prostředí a proto je následující kapitola věnována této problematice.

Jak již bylo uvedeno, je významným zdrojem znečištění povrchových vod organický materiál (NOM). Je to heterogenní směs hydrofilních a hydrofobních organických částic s širokým rozsahem hodnot molekulární váhy, zahrnující nehomogenní látky jako např. látky huminové, aminokyseliny, cukry, alifatické a aromatické kyseliny. Podle stupně disperzity je lze dělit na tzv. rozpuštěný organický uhlík, jenž vykazuje vlastnosti koloidních roztoků (je například mimo jiné příčinou zákalu vyvolaného tzv. Tyndallovým jevem vlastním všem koloidním částicím) a nerozpuštěný organický uhlík (POC), který je tvořen většími částicemi (řasy, bakterie, částičky detritu). Důvodů k jejich odstraňování je mnoho. Jsou to například vliv na organoleptické vlastnosti vody, zeslabování desinfekční síly činidel, ovlivňování stability a odstraňování anorganických částic a zvyšování nároků na množství použitého koagulantu. Z uvedeného je patrné, že koncentrace organických látek má klíčový vliv na účinnost odstraňování koloidních částic z upravované vody [10].

Studie provedená v Norsku, některých místech Evropy a Severní Ameriky předkládá výsledky měření obsahu NOM v povrchových vodách v průběhu posledních 13-15 let, které poukazují na jejich stále rostoucí trend. Předpokládaným důvodem jsou mimo jiné klimatické změny a s tím spojené intenzivnější srážkové epizody a vliv změn ve využívání krajiny [11]. Je tedy zřejmé, že přítomnost NOM je nemalým problémem vzhledem k úpravárenským technologiím, neboť lze i nadále očekávat zhoršování kvality povrchových vod.

## 2.2 Stabilita koloidních soustav

Přírodní příměsi povrchových vod tvoří nejčastěji koloidní disperze a makromolekulární organické látky, které jsou odstraňovány převážně chemickými a fyzikálně-chemickými procesy. Pro pochopení procesu koagulace je tedy třeba uvést některé charakteristické rysy koloidních soustav.

Koloidní stav je označení pro přítomnost dispergovaných částic o velikosti 1nm až 1 $\mu$ m. Přítomnost částic menších než 1nm je označována pojmem pravý roztok a hrubé disperze obsahují dispergované částice o velikostech větších než 1 $\mu$ m. Stabilita koloidních soustav je definována jako schopnost soustavy bránit se průběhu dějů, které vedou ke změně jejich struktury, stupně disperzity nebo ke změně rozdělení částic podle rozměrů. Rozlišují se dva různé druhy stability- kinetická a agregátní. Kinetická stabilita popisuje stálost rozdělení koncentrace částic v gravitačním poli. Agregátní stabilita je stálost s jakou zachovává systém svůj stupeň disperzity. Právě roztoky (analytické disperze) se vyznačují vysokou stabilitou jak kinetickou tak i agregátní. Oproti tomu hrubé disperze projevují hlavně kinetickou nestabilitou- sedimentují. Agregátní nestabilita se uplatňuje tím víc, čím jsou disperzní částice menší a čím vyšší je jejich koncentrace [9].

Samovolný proces agregace (koagulace) je možný pouze u těch soustav, kde částice vykonávají neustálý tepelný pohyb a jsou schopny se k sobě přiblížit na tak malou vzdálenost, že se díky přitažlivým silám spojí. Tyto přitažlivé síly jsou výsledkem působení coulombických sil a van der Waalsových mezimolekulárních interakcí a vedou ke spojování částic a k přechodu soustavy do stavu o nižší disperzitě. Heterogenní koloidní soustavy se ale vyznačují velkým specifickým povrchem (povrch částic může dosahovat

řádově až  $1000\text{m}^2/\text{cm}^3$ ) a tedy i velkou mezifázovou energií, která vytváří určitou energetickou bariéru a znemožňuje spontánnost koagulace [9].

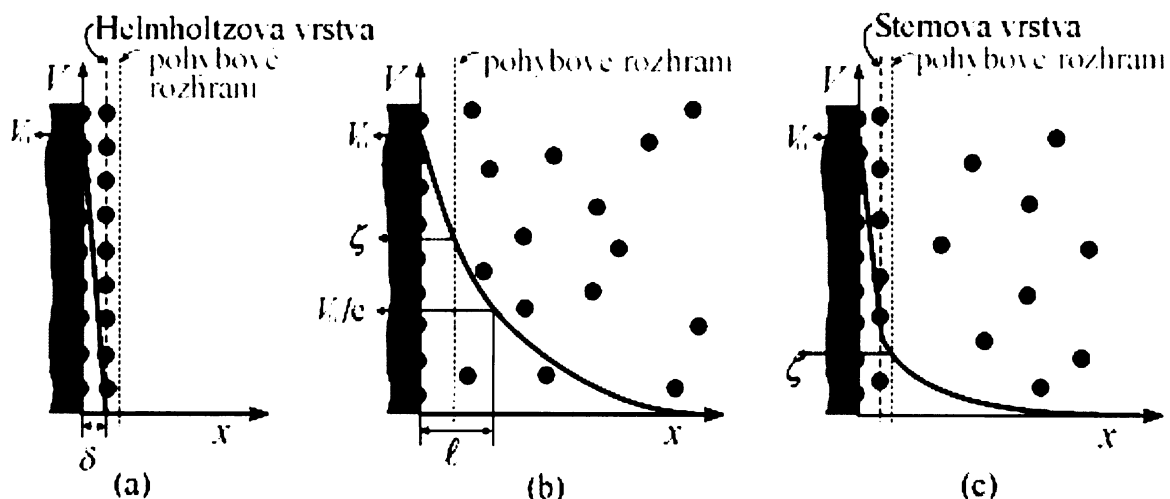
Částice obsažené v povrchových vodách jsou obvykle elektricky nabitě. V rozsahu přirozených hodnot pH je náboj, který částice nesou, většinou záporný. Příčiny vzniku náboje částic jsou různé. Hydratované oxidy a hlinitokřemičitany jsou nabíjeny díky schopnosti svých funkčních skupin reagovat s vodou a fungovat jako donory a akceptory protonů a např. organické látky získávají svůj povrchový náboj díky disociaci funkčních skupin ( karboxyl-, hydroxyl-, fosfo-, amino-, sulfoskupiny aj.). Koncentrace protonů v roztoku respektive pH, je určující pro vznik povrchového náboje [12].

Elektrický náboj na fázových rozhraních zodpovědný za stabilitu koloidu vzniká různými mechanismy. Pro úpravu povrchových vod jsou nejdůležitějšími vytvoření elektrické dvojvrstvy, hydratačního obalu (vzniká vlivem silně polárních skupin u hydrofilních koloidních disperzí) a tzv. stérická stabilizace (stabilizace způsobena adsorbci polymerů).

### **2.2.1 Elektrická dvojvrstva**

Stabilizace elektrickou dvojvrstvou vzniká tak, že se po styku nabitě částice s roztokem přitahují k povrchu ionty opačně nabitě. Tím se neutralizuje povrchový náboj částice a vzniká vrstva, jejíž vnitřní část je označována jako nabitý povrch (ionty nabíjející). Nabitý povrch tuhé látky je buď součástí tuhé fáze, nebo jej tvoří na povrchu adsorbovaná vrstva o tloušťce jednoho iontu. Vnější vrstva je tvořena tzv. protiionty (ionty kompenzující), které nesou náboj s opačným znaménkem než je znaménko vnitřní vrstvy a sahá od vnitřní vrstvy po objemovou fázi roztoku. Obě vrstvy jsou k sobě vázány jednak silami adsorpčními, jednak elektrostatickými.

Nabitý povrch a objemová fáze roztoku vykazují rozdíl elektrických potenciálů (konvence přisuzuje objemové fázi potenciál rovný nule). Znaménko potenciálu povrchu je stejné jako znaménko náboje povrchu. Literatura [9] popisuje tři různé modely struktury elektrické dvojvrstvy (viz obr. č. 1), které jsou charakteristické průběhem změny elektrokinetického potenciálu  $\zeta$ . Hodnota zeta-potenciálu ovlivňuje stabilitu koloidu. Při hodnotách větších než 40 mV je koloid stálý, při poklesu hodnoty pod 30 mV nastává pomalá koagulace a rychlá koagulace probíhá při hodnotách kolem nuly.



Obr. 1. Modely elektrické dvojvrstvy [9]

Helmholtzův model (obr. 1a) předpokládá, že náboj vnitřní vrstvy (nabitého povrchu) je plně kompenzován těsně přiléhající vrstvou protiiontů a tedy i plošná hustota náboje vnější vrstvy je stejná jako plošná hustota náboje nabitého povrchu. Tento model odpovídá chování reálných systémů při vysokých koncentracích elektrolytů.

Gouyův-Chapmanův model (obr. 1b) představuje teorii, že koncentrace iontů ve vnější vrstvě plynule klesá se vzdáleností od nabitého povrchu. Stav této difuzní vrstvy je dán rovnováhou mezi elektrostatickými silami a tepelným pohybem iontů. V reálných systémech tvoří difuzní vrstva jenom část vnější vrstvy elektrické dvojvrstvy, ale její význam stoupá při velkých zředěních elektrolytu.

Sternův model (obr. 1c) nejlépe odpovídá reálným systémům, zvláště při středních koncentracích elektrolytů. Podle Sterna je vnější vrstva elektrické dvojvrstvy složena z těsně přiléhající plošné vrstvy (tzv. Sternovy vrstvy), která je tvořena ionty vázanými k vnitřní vrstvě převážně adsorpčními silami (které mají proti silám elektrostatickým krátký dosah) a z difuzní vrstvy, tvořené ionty vázanými elektrostatickými silami (tato část vnější vrstvy bývá označována jako Gouyova-Chapmanova vrstva), které neutralizují zbytek náboje vnitřní vrstvy.

V elektrické dvojvrstvě nelze dostatečně ovlivňovat vnitřní vrstvu iontů, vnější vrstva je ale oproti tomu snadno přístupná zásahům z vnějšku. Změnami v této vrstvě je možno dosáhnout změny  $\zeta$  potenciálu, případně i změny znaménka celé koloidní částice [2].

### **2.2.2 Hydratační obal**

Další možnou příčinou relativní stability koloidů je přítomnost hydratačního obalu. Ta se uplatňuje především u hydrofilních koloidních disperzí. Náboj částic hydrofilních koloidů vzniká zejména disociací funkčních skupin (karboxyl-, hydroxyl- a aminoskupin) v organické molekule. Polární molekuly vody se poté orientují na povrchu koloidní částice jedním směrem a vytváří tak prostorově orientovaný hydratační obal. Takovýto celek vykazuje navenek opět elektrický náboj a částice se proto nemohou shlukovat. Hydrofilní i hydrofobní koloidy vykazují v přirozených vodách stejné znaménko hydratačního obalu a proto není možné ani jejich vzájemné shlukování, stejně tak jako u koloidních částic s elektrickou dvojvrstvou, které se nesloučí s částicemi s hydratačním obalem, neboť jejich polarita je stejná [9].

### **2.2.3 Stérická stabilizace**

Částice lyofobního solu lze stabilizovat přidáním látek, jejichž molekuly jsou schopny dostatečně silné adsorpce na povrch těchto částic a jsou současně rozpustné v disperzním prostředí. Ke stabilizaci je možno použít některé makromolekuly a neionogenní povrchově aktivní látky. Povrch částice musí být potom zcela pokryt dostatečně silnou vrstvou pevně vázané stabilizující látky. Tak získávají lyofobní částice lyofilní povrch, jsou stabilní a nekoagulují [9].

### 2.3 Proces destabilizace a agregace

Z výše uvedeného vyplývá, že odstranění koloidních částic z roztoků je možné pouze po odstranění nebo alespoň potlačení vlivu energetické bariéry, která existuje mezi dvěma shodně nabitými částicemi. Toho lze teoreticky dosáhnout jednak odstraněním hydratačního obalu a jednak snížením  $\zeta$ -potenciálu na příslušnou hodnotu.

Možnosti jak odstranit hydratační vrstvu jsou následující 1) odstranění dehydratačním činidlem, 2) vysolení silným elektrolytem, 3) zahřátí k varu, 4) působení ultrazvuku a 5) přidání nadbytku hydrofobního koloidu. Pro účely úpravárenské technologie je přijatelná poslední možnost a v praxi je k destabilizaci koloidních částic využíváno především hlinitých a železitých solí.  $\zeta$ -potenciál lze snížit:

- 1) adsorpcí iontů přidáním vhodného elektrolytu- srážením přídavkem vhodného chemického činidla se velké množství ve vodě přítomných organických látek převede na nerozpustné sraženiny. U těchto sraženin se již neuplatňuje stabilizace hydratačním obalem.
- 2) přidáním opačně nabitého koloidu- pokud je možno do daného disperzního systému nadávkovat nebo v něm přímo připravit koloid s opačným znaménkem zeta-potenciálu. Tím pak dojde k nábojovému vyrovnání původně přítomných částic nečistot a přidaného koloidu. Vznikají elektroneutrální agregáty těchto dvou druhů částic, které se již mohou dále spojovat do větších celků, schopných mechanické separace.
- 3) mícháním bez úpravy pH.
- 4) úpravou pH do izoelektrického bodu- cílem je převést disociované látky na nedisociovanou formu, nebo alespoň disociaci potlačit. Tím se původně disociovaná funkční skupina převede do méně polární nedisociované formy. Okolo méně polární částice se vytváří tenčí hydratační obal a omezuje se tak agregátní stabilita makromolekuly. U přírodních vod, kde jsou znečišťujícími látkami především látky kyselého charakteru, je zřejmé, že hydratační obal okolo organických makromolekul se omezí okyselením vody. U bazických látek by naopak bylo třeba provést jejich koagulaci v alkalické oblasti.

K prvním dvěma možnostem dochází do určité míry vždy po přidání koagulantu do vody. Poslední způsob je velice důležitý a pro úspěšné provedení koagulace je zásadní zjištění vhodného pH, při kterém dojde k nejúčinnějšímu odstranění disperzních částic. Pro

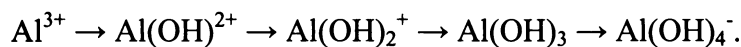
elektroneutrální nedisociované látky, jako např. koloidy jílu a hlinitokřemičitanů nemá vliv pH takový význam [2].

K tomu, aby mohlo v systému dojít ke zjevné koagulaci, která je patrná viditelnými změnami např. zákalem, vyvločkováním, sedimentací, je třeba dodat určité minimální množství koagulantu a tím dosáhnout překročení tzv. koagulačního prahu. Tím dojde k takovému stlačení elektrické dvojvrstvy, že hodnota  $\zeta$ -potenciálu klesne alespoň na kritický potenciál (není nutno přivést sol až do izoelektrického bodu), takže částice ztrácejí ochranu před agregací. Elektrolyty s trojmocnými nebo čtyřmocnými koagulujícími ionty, které způsobí v lyosolu změnu znaménka, mohou mít dva koagulační prahy. Po překročení prvního koagulačního prahu nastává fáze pomalé koagulace a po překročení druhého prahu je krátký čas pomalé koagulace následován koagulací rychlou [2, 9].

Při pomalé koagulaci nejsou účinné všechny srážky, neboť některé částice zůstávají stabilizovány. Hodnota elektrokinetického potenciálu přitom klesá z hodnoty kritické až k nulové hodnotě, kdy začíná fáze rychlé koagulace charakteristická účinností všech srážek disperzních částic v důsledku jejich destabilizace. Průběh koagulace je dále dělen na dvě fáze, přičemž první z nich je označována jako perikinetická koagulace a tvorba agregátů je pouze důsledkem Brownova pohybu částic. Agregáty tak dorůstají do velikostí, kdy se již přestává Brownův pohyb jevit a nastává druhá fáze- koagulace ortokinetická. Při té se kromě srážek částic v důsledku tepelného pohybu uplatňují také srážky rychleji se pohybujících větších částic s menšími, pomalejšími částicemi. Usnadnění průběhu koagulace je možné zavedením míchání, které musí být tak opatrné, aby se vytvořené vločky opět nerozbíjely [2, 9]. Během perikinetické fáze se pro dokonalé smísení koagulantu s vodou používá intenzivní rychlé míchání, které trvá cca 30 - 60 s a končí hydrolyzou koagulantu a adsorpcí vzniklých částic na částice zákalu. Pro správný průběh ortokinetické fáze se používá tzv. pomalé míchání, které musí zajistit dostatečný pohyb vloček (nesmí však být příliš intenzivní, aby nedocházelo k jejich rozbíjení). Použitá intenzita míchání proto závisí na pevnosti vznikajících vloček, která je u daného systému ovlivněna typem koagulantu. Konečný efekt čiření je na použitých hydraulických podmínkách značně závislý.

První reakcí po nadávkování koagulantu (solí hlinitých nebo železitých) do vody je jejich hydrolyza, při které vzniká příslušný hydroxid. Používané koagulanty jsou v hydratované formě ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) a jejich hydrolyza je často reprezentovaná, jako částečné nahrazování vodních molekul hydroxylovými skupinami. To

může být chápáno jako postupující deprotonizace primárního vodního obalu. Zjednodušeně (bez uvažování vodního obalu) lze reakci zapsat následovně:



Při každém kroku reakce se uvolňuje proton, který je adsorbován negativně nabitými povrchy částic. Kyseliny vzniklé hydrolyzou srážedla jsou tedy neutralizovány přirozenou alkalitou vody. Popsané procesy vedou k destabilizaci příměsí vod a jejich koagulaci ve vločky, které podléhají sedimentaci a lze je tedy oddělit od vodního prostředí [2, 13].

Pro dosažení co možná nejúčinnějšího vysrážení látek, je třeba stanovit optimální hodnotu pH. Hydroxid železitý vytváří v čisté vodě vločky v poměrně širokém rozmezí hodnot pH od 4 do 11. Pro hydroxid hlinitý je rozmezí nižší a užší, neboť je v kyselém prostředí rozpustnější než  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  a v alkalickém tvoří hlinitany. Optimální hodnotu pH tedy určuje převážně charakter organických látek v upravované vodě. Zjednodušeně lze říci, že organické látky kyselého charakteru lze účinněji odstranit při nižších hodnotách pH, zatímco látky zásadité povahy při pH vyšších hodnot. Optimální pH pro určité látky v čisté formě jsou totožné s jejich izoelektrickými body. Přirozená voda je ale tvořena směsí různých druhů koloidů, které mají izoelektrický bod při různém pH. Zjišťování optimálního pH a pro něj příslušnou dávku koagulantu se proto provádí tzv. koagulačním pokusem. Vzhledem k tomu, že většina organických látek v povrchových vodách má kyselý charakter, je úprava na vodu pitnou prováděna koagulací při hodnotách pH od 4 do 6 [2].

Optimální dávka destabilizačního činidla musí splňovat dva základní požadavky. Z ekonomického hlediska je třeba aby byla co možná nejnižší a aby byla zároveň dostatečně účinná. Dávky činidel jsou přibližně úměrné výši znečištění dané vody. K dostatečnému vyčištění poměrně čistých vod stačí obvykle dávkovat 50–100mg/l. Silně znečištěné povrchové vody vyžadují dávky v rozmezí přibližně 100–200mg/l a vody odpadní až gramová množství.

Přidáním solí hlinitých nebo železitých se snižuje alkalita a tím i pH, takže u úpravy povrchových vod je tak dosaženo přibližně jeho optimální hodnoty. U málo znečištěných vod je postačující dodat nižší dávku koagulantu, čímž u vod s vyšší alkalitou nebude dosaženo optimálního pH a je tedy třeba snížit její hodnotu buďto přidáním kyseliny, nebo srážedla. Rozhodujícím faktorem pro volbu je zjevně cena chemikálií. Pokud je naopak



znečištění upravované vody veliké a je třeba pro jeho odstranění použít vysokých dávek koagulantu, nastává problém u vod s velmi nízkou alkalitou, nebo pokud leží optimální pH v alkalické oblasti a je potom třeba dodat do systému vápno nebo sodu. Pro hrubý odhad dávky lze použít vzorce:

$$D = m \cdot 100.$$

D je zde dávka koagulantu v mg/l, m-alkalita vody v mval/l (metyloranž) a 100 je empirický ekvivalent pro  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  a  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  [2].

Přesná hodnota potřebné dávky destabilizačního činidla je poté stanovena tzv. sklenicovou optimalizační zkouškou, která bude popsána ve čtvrté kapitole věnované metodice práce.

## 2.4 Odstranění agregátů

Vlastnosti chemickou úpravou vzniklých suspenzí jsou závislé na průběhu destabilizace a agregace. Z hlediska separačních procesů jsou podstatné zejména následující vlastnosti [14]:

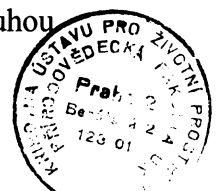
- počet částic obsažených v objemové jednotce
- rychlost sedimentace
- schopnost vzájemné adheze částic
- filtrovatelnost suspenze (adheze částic k filtračnímu materiálu).

V běžné čistírenské praxi jsou používány k separaci zejména metody filtrační, proces sedimentace a flotace. Výběr optimální metody separace je závislý zejména na velikosti agregátů. Neagregovaný podíl nelze těmito běžnými metodami separovat.

### Filtrace

Nejstarším a nejpoužívanějším fyzikálně chemickým procesem při úpravě vody je písková filtrace. Základním principem filtrace je záchyt ve vodě suspendovaných částic na povrch zrnitého materiálu. Tento proces je ovlivňován mnoha parametry (např. vlastnostmi filtrační náplně a vlastnostmi upravované vody).

Filtrační cyklus má dvě fáze. Při první z nich dochází k záchytu částic obsažených ve vodě ve vrstvě zrnitého filtračního materiálu a je označována jako fáze filtrační. Druhou



fázi je fáze prací, při které je zachycený materiál z filtračního materiálu vymýván a odplavován do odpadu. Podrobný popis průběhu filtrace je popsán v literatuře [15].

### Sedimentace

Sedimentace je proces, při kterém dochází vlivem vnějšího silového pole (gravitačního, odstředivého) k úplnému usazení částic nebo k jejich rovnovážnému rozdělení podle velikosti.

Proti síle gravitační působí síla tření disperzního prostředí a síla vztlaková. Pohyb částic v gravitačním poli je po ustálení těchto sil rovnoměrný směrem dolů, je-li jejich hustota větší, než hustota disperzního prostředí.

Částice v odstředivém poli sedimentují radiálním směrem. Specificky těžší částice tedy sedimentují směrem od osy otáčení, specificky lehčí částice naopak. Rychlost pohybu částic se mění s jejich vzdáleností od osy otáčení [9].

### Flotace

Při flotaci dochází k vynášení pevných v kapalině suspendovaných částic mikrobublínkami k hladině. Na hladině se tak vytváří stabilní kompaktní vrstva zahuštěných suspenzí, která je odebírána stíráním, nasáváním apod.

Z fyzikálně chemického hlediska lze uvedený děj popsat, jako proces oddělování fází na základě jejich specifických hmotností. Specifická hmotnost částic se zmenšuje vlivem nabalení mikrobublínky a je tak menší než specifická hmotnost kapalně fáze [15].

### **3 BIOPOLYMERY VE VODÁRENSKÉ TECHNOLOGII**

Biopolymery jsou zvláštní skupinou polymerů produkovaných živými organismy. Jsou to makromolekulární sloučeniny tvořené velkým množstvím opakujících se malých molekul- monomerů. Hlavní a nejdůležitější rozdíl mezi polymery a biopolymery je jejich struktura. Biopolymery mají již ve své podstatě přesně definovanou strukturu, tedy přesné chemické složení a posloupnost, ve které jsou řazeny monomerní jednotky (tzv. primární struktura). Většina syntetických polymerů má mnohem jednodušší a nahodilejší strukturu. Tento fakt vede k rozdílům v molekulové hmotnosti, které se u biopolymerů nevyskytují. Každý typ biopolymeru obsahuje stejnou sekvenci a počet monomerů, proto má stejnou molekulovou hmotnost [17]. Tento jev zvaný monodisperzita je pro biopolymery charakteristický.

U většiny biopolymerů se setkáváme s lineární strukturou řetězce, neboť tyto struktury se vyznačují velkou pestrostí možných konformací v prostoru a tím mohou uskutečňovat komplexnější vlastnosti než dvou- nebo dokonce trojrozměrné struktury.

Výhodami využívání přírodních biopolymerů oproti využívání hlinitých a železitých solí jsou 1) dostatečná efektivita čištění již při nízkých dávkách ve srovnání s konvenčními koagulanty, 2) menší množství vytvořeného kalu, neboť množství kalu je částečně funkcí velikosti dávky koagulantu, 3) efektivita je méně závislá na pH, 4) vylepšují proces odvodňování vzniklých kalů, 5) při jejich použití se vytváří lépe biodegradovatelný kal, než je tomu u konvenčních koagulantů a tím se i usnadňuje mikrobiologická digesce tohoto kalu, 6) jsou nekorozivní, snadno se s nimi nakládá, 7) nepředstavují problém ve smyslu obsahu zbytkového kovu a 8) mají pouze malý vliv na pH a alkalitu [18].

Z hlediska využívání biopolymerů v čistírenských technologiích jsou hlavními studovanými sloučeninami polysacharidy a polyfenoly. Dosavadní studie, které se jimi zabývají budou podrobněji představeny později. Jedná se zejména o využívání biopolymerů na bázi polysacharidu chitosanu, tanninu a solí alginátových kyselin.

### 3.1 Polysacharidy

Polysacharidy tvoří významnou součást makromolekulární osnova živých organismů a patří k nejrozšířenějším organickým sloučeninám v přírodě. U rostlinných těl plní hlavně funkci podpůrnou (celulóza) a zásobní (škrob, inulin). U živočišných organismů jsou hlavně rezervními látkami (glykogen) a dále mají řadu speciálních funkcí (např. chitin jako strukturální materiál).

Oproti ostatním biopolymerům se liší stavbou svých řetězců. Polypeptidické řetězce bílkovin a polynukleotidové řetězce nukleových kyselin mají zcela stejnou základní kostru a liší se pouze postranními řetězci. Oproti tomu u řetězců polysacharidových nelze o postranních řetězcích, tak jak je pojem používán pro bílkoviny a nukleové kyseliny, vůbec mluvit (výjimku zde tvoří pouze substituované polysacharidy).

Různorodost bílkovin a nukleových kyselin je způsobena rozdíly v sekvenci jejich monomerů, které jsou vázány identickými spojeními. Pestrost polysacharidů je oproti tomu zapříčiněna především růzností způsobu vazeb monomerních částí. Pro příklad lze uvést několik polysacharidů, které jsou tvořeny výhradně jednotkami D-glukosy: celulóza, škrob, glykogen a dextransy. Jejich odlišné vlastnosti jsou určeny odlišnými vazebnými spojeními glukosidových jednotek. Pestrost polysacharidů je dále ještě zvyšována substitucemi cukerných kruhů a větvením řetězců [16, 19].

Podle chemického složení jsou polysacharidy děleny do 3 skupin. Homoglykany, které jsou tvořeny jediným druhem monosacharidu. Do této skupiny patří například škrob (polymer glukosy), chitin (polymer aminocukrů). Heteroglykany obsahující dva i více typů monosacharidů (př. rostlinné gemy) a polyuronidy obsahující zbytky alduronových kyselin [19].

Polysacharidy, jako potenciálně použitelné látky pro úpravu povrchových i odpadních vod, mají řadu příznivých vlastností. Výskyt a široká škála druhů umožňuje snadnou dostupnost a finanční nenáročnost pro získávání polysacharidů z obnovitelných zdrojů. Ideální jsou i jejich biologické a chemické vlastnosti jako netoxičnost, biologická rozložitelnost, polyfunkčnost, vysoká chemická reaktivita, schopnost chelace a adsorpční kapacita. Výborné adsorpční schopnosti vykazují polysacharidy zejména díky 4 faktorům: 1) vysoká hydrofilita polymerů způsobená hydroxylovými jednotkami glukosy, 2) obsah velkého množství funkčních skupin (acetamido-, amino- a hydroxylové skupiny),

3) vysoká chemická reaktivita těchto skupin a 4) flexibilní struktura polymerních řetězců [20].

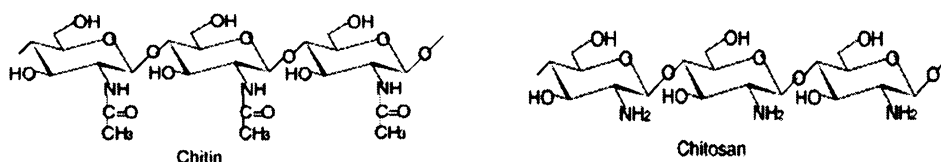
Aktivita těchto biopolymerů závisí na podmínkách, např. modifikace existujících polysacharidů je jednou z metod jak získat sorbenty s vyšší polaritou. Chemická přeměna škrobu a chitinu na jiné deriváty může zlepšit jejich adsorpční vlastnosti. Inkorporací některých skupin (např. hydroxylové) do strukturního řetězce nebo připojením těchto skupin do postranních řetězců, může vzniknout materiál s vysokou sorpční schopností. Modifikace škrobu a chitinu zároveň umožňuje separaci dvou významných polysacharidů cyklodextrinu a chitosanu.

Následující jednotlivé části práce budou věnovány rešerši dosavadních poznatků v oblasti využívání zejména chitosanu a škrobu. Chitosanu je věnována obsáhlejší část, neboť je v současnosti velmi významný zájem o jeho využívání v různých vědeckých odvětvích. V oblasti úprav vod pitných, ale zejména vod odpadních je s ním dosahováno velmi dobrých výsledků a proto by byl i hlavním předmětem zájmu následné disertační práce. Škrob byl v této diplomové práci použit jako pomocné destabilizační činidlo k úpravě pitné vody, proto je tedy třeba jeho představení.

### **3.1.1 Chitosan**

Chitosan je pro své výhodné biologické a fyzikálně chemické vlastnosti velmi ceněn a stále více využíván v široké škále oblastí jakými jsou průmysl, biotechnologické, medicínské a potravinářské procesy. Velmi slibný vývoj je patrný v oblastech přispívajících k čistšímu průmyslu, životnímu prostředí, vody a potravin [21].

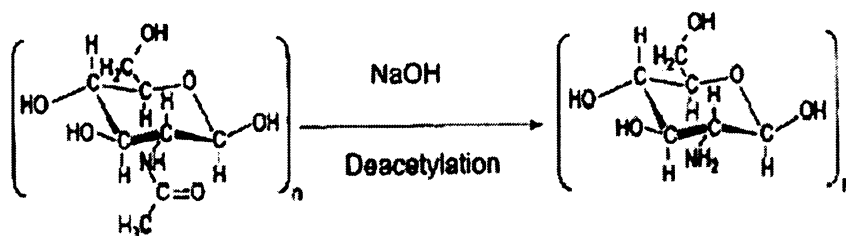
Chitin je látka vyskytující se v krunýřích koryšů, exoskeletonu hmyzu a v buněčných stěnách hub. Jeho alkalickou deacetylací lze získat biodegradabilní, kationický polymer chitosan. Obě tyto látky jsou pevné a v mnoha prostředích nerozpustné polymery tvořené dlouhými lineárními řetězci (viz. obr. 2.). Přítomnost amino-skupin u chitosanu je zásadní a udává mu mezi ostatními biopolymery jedinečné vlastnosti. Jsou jimi kationické vlastnosti v kyselých roztocích a afinita ke kovovým iontům [22].



Obr. 2. Chemická struktura chitinu a chitosanu [21]

Pro průmyslové využití je chitin získáván úpravou odpadu průmyslu mořských plodů, zejména schránek koryšů (krevet, krabů, humrů apod.).

Optimální způsob přípravy chitosanu k použití jako koagulačního činidla navrhuje Huang et al. (2000). V jejich studii byla příprava chitosanu provedena deacetylací podle rovnice (viz obr. 3).



Obr. 3. deacetylace chitinu na chitosan

Vzhledem k tomu, že na účinnost odstranění zákalu má zejména stupeň deacetylce (D.D.), byly zkoumány vlivy různé reakční doby a koncentrace použité alkálie. Optimální koncentrace NaOH byla stanovena na 45%, neboť při jejím použití bylo dosaženo lepšího odstranění turbidity a tvorby větších vloček, které rychleji sedimentovaly, než při použití 60% NaOH. Při vaření chitinu v 45% roztoku zásady byly měněny reakční doby od 20 po 720 minut, čímž bylo prokázáno, že délka reakční doby má vliv na stupeň deacetylce, který je definován jako poměr počtu amino-skupin v chitosanu ku součtu amino- a acetylových skupin. Prodloužení reakční doby má za následek vyšší stupeň deacetylce a tak i nižší potřebnou dávku chitosanu použitou ke koagulaci. Jako optimum byla stanovena doba vaření chitinu při 100°C v 45% roztoku zásady na dobu 60 minut. Takto získaný produkt byl několikrát promyt deionizovanou vodou, dokud suspenze nedosáhla hodnoty pH 7 a poté byl sušen 48 hodin při 80°C.

Vzhledem k tomu, že chitosan je za normálních podmínek ve vodě prakticky nerozpustný, byla jako rozpouštědla testována kyselina octová (HAc) a kyselina chlorovodíková. Porovnáním výsledků vyšlo, že účinnost odstranění turbidity je u obou

rozpouštědel srovnatelná, ale vzhledem k hodnotám TOC je vhodnější použít HCl, neboť kyselina octová zvyšuje množství organických částic v suspenzi. Dále byly testovány různé koncentrace použitých kyselin a nejlepší účinnost prokázaly hodnoty koncentrací 7,2% HAc (pH 2,0 roztoku chitosan/HAc) a 0,1% HCl (pH 1 roztoku chitosan/HCl) [3].

Jiný způsob výroby vysoce deacetylovaného chitosanu je patentován autory Fan et al.(2002). Zdrojem pro jeho přípravu je zde mikrobiální biomasa, konkrétně biomasa plísní (různé druhy *Aspergillus*, *Penicillium* a např. *Saccharomyces cerevisiae*). Ačkoliv může být tato biomasa vyráběna přímo za účelem získání chitosanu, mnohem běžněji se k jeho výrobě využívají vedlejší produkty různých technologických procesů. Například druh *Aspergillus niger* lze získat z odpadního materiálu z procesu výroby kyseliny citronové. Obvyklá příprava chitosanu spočívá v reakci biomasy s kyselým roztokem obsahujícím 30–40% alkálií, při teplotě do 125°C po dobu 10-16 hodin. Takto vyrobený chitosan dosahuje 80-95% stupně deacetylace [23]. Stupeň deacetylace chitosanu má přitom významný vliv na účinnost destabilizace suspendovaných částic a také na rozpustnost v kyselině. Roussy et al. tento vliv studovali společně s vlivem pH, při použití směsi 5g/l jílovité suspenze v destilované vodě a vodě z kohoutku při pH 5 a 7. Úspěšnější byla koagulace při použití vody z kohoutku a menší dávka byla třeba při pH 5. Kromě jednoho případu bylo odstraněno více než 95% turbidity přidáním méně než 0,10 mg/l chitosanu. Větší dávka byla požadována u destilované vody při pH 7. Ve všech případech byla efektivní dávka chitosanu nižší, než by bylo třeba ke kompletní neutralizaci negativně nabitých částic bentonitu. Odstranění částic bylo účinnější při vyšších molekulových hmotnostech (stupně deacetylace vyšší než 89%). Výsledky studie lze aplikovat při úpravě vod s vysokým obsahem anorganických suspendovaných částic (př. odtoky po intenzivních deštích) [24].

Možností využití chitosanu je mnoho a to nejen ve farmacii (např. snižování hladiny cholesterolu), medicíně (např. biodegradabilní obvazy, matrix pro tvorbu kostí apod.), potravinářském a dalším průmyslu, ale i v procesech nakládajících s vodou jak pitnou tak i odpadní. Základními procesy, kterých je v technologii vod využíváno, jsou děje koagulačně-flokulační a chelace kovových iontů. Mechanismů koagulace/flokulace a adsorpce lze využít k odstraňování suspendovaných částic např. z odpadních vod z potravinářství, textilního barvírenství, k odstranění vysoce odolných látek rozptýlených v odpadech z výroby plastů, elektrotechniky a lubrikantů. Fenoly v odpadních vodách z papírenství mohou být po předchozí úpravě enzymem tyrosinázou zachyceny aminoskupinami chitosanu a těžké kovy lze odstranit chelací. Účinnost záchytu kovových

iontů na chitosan je velmi vysoká a u některých kovů dokonce převyšuje účinnost aktivního uhlí. Pro zmíněné dekontaminační procesy je používáno chitosanu ve formě prášku, vloček, gelových kuliček, vláken (i dutých vláken) a ve sloupcových systémech. Pro odstraňování iontů kovů jsou studovány gelové membrány pracující pod tlakem nebo koncentračním gradientem [21]. Podrobný popis různých forem chitosanu a možnosti jeho využití k sorpci kovových iontů jsou popsány v literatuře [22]. Od roku 2002 také výrazně vzrostl počet publikací věnujících se využití chitosanu k heterogenní katalýze. Hlavními důvody zájmu jsou vysoká stabilita iontů katalytických kovů (př. Pt, Pd) adsorbovaných na chitosan a fyzikální a chemická různorodost tohoto biopolymeru. Principem tohoto procesu je pevné navázání kovu na chitosan při procesech, u kterých je obvykle nutná separace iontů kovů po proběhlé reakci a tím je odstraněn problém s obnovou kovu [25].

Využití flokulace a adsorpce je u chitosanu široké. Lze tak odstraňovat jak turbiditu, tedy přirozené suspendované částice anorganického původu i huminové látky, tak ionty kovů a jiné částice obsažené v odpadních vodách průmyslu (oleje, barviva).

Odstranění zákalu u povrchových vod je základním požadavkem při procesu úpravy na vodu pitnou, přesto této oblasti není dosud věnováno mnoho studií. Oproti tomu je ale patrný zájem o výzkum možnosti využívání chitosanu pro úpravu vod odpadních. Dosavadní studie často přináší velmi pozitivní výsledky. Patrná je zejména velmi dobrá účinnost u vod hodně kalných ( turbidity přes 100 NTU- Nephelometric Turbidity Unit), u vod s nízkými hodnotami turbidity je odstraňování částic problematičtější, ale stále dostatečně účinné.

Gidas et al. (1999) využili chitosan ve své studii zabývající se odstraněním turbidity, měďnatých solí a zinku z odpadní vody. Testy byly prováděny použitím sklenicové zkoušky s vodou připravenou smísením pitné vody a 1. splašků, 2. průmyslové odpadní vody, 3. jílovité suspenze. Účinnost chitosanu byla posuzována při použití jako základního činidla a porovnána s účinností sole hlinité. Mnohem lepších výsledků odstranění nežádoucích látek při použití chitosanu oproti  $Al^{3+}$  bylo dosaženo u vody smíchané s průmyslovou odpadní vodou, kde bylo 100% mědi odstraněno použitím 40mg chitosanu/l [26].

Další porovnání hlinité soli, polyaluminium chloridu (PACl) a chitosanu provedli Ahmad et al.(2006), při úpravě odpadní vody pocházející z produkce palmového oleje. Zmíněná voda obsahovala 10.000mg/l suspendovaných částic a 2000mg/l zbytkového oleje. Výsledky prokázaly vyšší účinnost při nižších ekonomických nákladech ve prospěch



chitosanu. Optimální dávka použitého chitosanu byla 0,5 g/l (oproti 8,0 g/l  $Al^{3+}$  a 6,0 g/l PACl), doba míchání byla 15 min, tedy poloviční oproti ostatním koagulantům a bylo tak dosaženo 95% účinnosti odstranění suspendovaných částic a oleje [27].

Účinnost koagulace při použití tří různých typů koagulantů studoval Pan et al.(1999) při použití syntetické i surové vody. Testován byl samotný upravený chitosan, chitosan smíchaný v různých poměrech s PACl (polyaluminium chlorid) a čistý PACl. Vyhodnocení bylo provedeno na základě porovnání dob sedimentace vzniklých vloček, podle velikosti vloček a zbytkové turbidity. Při použití chitosanu byla potřebná nejnižší dávka k dosažení srovnatelné účinnosti, zároveň vznikaly větší vločky s vyšší sedimentační rychlostí. Uspokojivé výsledky prokázala i směs chitosan/PACl při poměru 4:1. Nižším pH při experimentech snížilo optimální dávku. Na druhou stranu se ale vytvářely vločky s pomalejší sedimentační rychlostí [17].

Rovněž dobrého odstranění turbidity, bylo dosaženo při testech chitosanu na vodě z jezera Bilaoli, které prováděl Mandloi et al.(2004). Voda používaná v tomto experimentu měla nízkou turbiditu a iontovou sílu, což představuje typ surových vod, které jsou velmi obtížné na úpravu. Po použití chitosanu k přímé filtraci bylo dosaženo hodnoty turbidity 1NTU, což naplňuje kritéria pro pitnou vodu stanovená WHO [28].

Zajímavá aplikace chitosanu byla vyzkoušena ve studii [29], kde byl koagulant dávkován přímo do vodního toku. Studie byla provedena v Japonsku na řece Imou, kde probíhali konstrukční práce a voda v řece byla vzhledem k tomu silně zakalená. Testování účinku chitosanu probíhalo na třech lokalitách, přičemž první stanice byla umístěna hned pod místem probíhajících prací, druhá přibližně 250m a třetí 350m po proudu. Počáteční hodnoty turbidity byly následující: 1.stanice-1100 NTU, 2.st. 937 NTU, 3.st. 313 NTU. Po aplikaci chitosanu v místě první stanice turbidita výrazně poklesla na hodnoty 12 NTU ve 2.stanici a 0 NTU ve třetí.

Využití chitosanu k odstranění jílovitých/organických suspenzí a také barviv a huminových látek se věnuje studie [30], jejíž výsledky poukazují na to, že barviva lze odstranit buďto sorpcí na chitosan v pevném stavu, nebo procesem koagulačně-flokulačním za použití chitosanu rozpuštěného. Reaktivita aminoskupin je přitom prokazatelně vyšší při použití druhého. Pro odstranění huminových látek lze použít chitosanu jako primárního koagulantu nebo po předchozí koagulaci za použití  $Al^{3+}$  jako pomocného flokulantu.

Adsorpci huminových kyselin na povrch různých buněčných komponent *Rhizopus arrhizus* popisují Zhou a Banks (1992). Studie se zabývala využitím různých buněčných částí a nejlepší výsledky k vyčištění nežádoucích příměsí, byly dosaženy při použití chitin/chitosanových řetězců buněčné stěny, které prokázaly největší sorpční kapacitu vzhledem k porovnání s buněčnou stěnou, celou buňkou a buněčným protoplastem. Současně byla zjištěna korelace mezi účinností odstranění huminových kyselin a přítomností kovových iontů v roztoku, jejichž přítomnost vedla k účinnějšímu vyčištění a to zřejmě z důvodu překonání energetické bariéry mezi povrchy buněčných stěn a molekul huminových kyselin [31].

Popis mechanismu odstranění huminových kyselin popisuje i Bratskaya et al.(2004). K neutralizaci záporně nabitých iontů huminových kyselin bylo použito dvou solí přírodního kationického polymeru a to chitosan hydrochloridu a chitosan glutamátu. Jejich interakce s huminovými kyselinami byla sledována při různých pH a různých poměrech polymeru. U obou probíhala flokulace při pH blízkém isoelektrickému bodu, při širokém rozpětí použitých koncentrací (nižší dávky koagulantu bylo třeba dodat při použití glutamátu) [32].

Ačkoliv se hodně prací zabývá studiem a popisem sorpcí kovových iontů za použití chitosanu a od chitosanu odvozených substancí, většina z nich je věnována zejména vyhodnocování účinnosti tohoto procesu, zatímco jen malá část studií se snaží o lepší pochopení a vysvětlení samotného sorpčního mechanismu. V dosavadních pracích je tedy přijato, že amino-skupiny jsou hlavními reaktivními skupinami pro ionty kovů, zatímco hydroxylové-skupiny se podílejí zejména na sorpci. Důvodem, proč je větší zájem upřen na chitosan mnohem víc než na chitin, je právě výskyt amino-skupin, které jsou mnohem reaktivnější než acetamidorskupiny chitinu. Tyto reaktivní skupiny interagují s ionty kovů na základě různých mechanismů v závislosti na vlastnostech jak kovu, tak okolního prostředí (roztoku) a pH. Proces odstranění kationtů kovů je založen na navázání těchto iontů k volným elektronovým párům na dusíku amino-skupin při pH blízkých neutralitě, nebo slabě kyselých. Oproti tomu protonizací amino-skupin v kyselých prostředích získávají polymery kationické vlastnosti a jsou schopny přitahovat kovové anionty [22]. Současné studie se zabývají jak odstraňováním stopových kovů, tak i např. nakládáním s radioaktivními odpadními vodami [33].

Směs chitinu s chitosanem byla použita k odstranění oxidu arseničného u podzemních vod v práci Elsona et al.(1980). Vedle odstranění arzeniku byla snížena i hladina množství

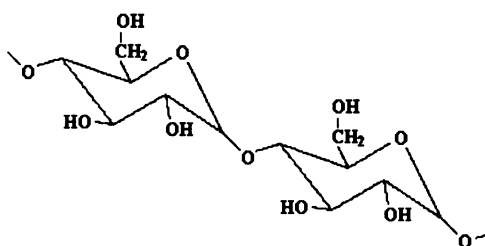
mědi a sulfátů. Optimální pH pro tuto úpravu bylo 7. Při kyseljším pH (2-3) byla testována účinnost modifikovaných gelových kuliček chitosanu k sorpci iontů arsenitých a arseničných ve studii Dambies et al.(2002). Účinnost odstranění As(V) byla vysoká a u iontů As(III) byla sorpční kapacita prokazatelně menší [35]. Vysoká odlučivost kovových iontů (zejména mědi, ale i zinku, kadmia a niklu) byla sledována při použití chitosanu s různým chemickým složením při využití rovnovážné dialýzy [36] a studiem odstraňování iontů Cr(VI) je zabývali Nomanbhay a Palanisamy (2005). Ve své studii sledovali vliv pH, dávky, času kontaktu s adsorbentem a rychlosti míchání. K adsorpci byl zde použit chitosan natřený na kulovité částice dřevěného uhlí [37].

Vzhledem k tomu, že zdroje povrchových i podzemních vod používané pro úpravu na vodu pitnou jsou v posledních přibližně 15-ti letech stále více znečišťovány dusičnany, zaměřil Annouar et al.(2004) svůj výzkum na prověření možnosti využití chitosanu k denitrifikaci chemickou sorpcí. Testován byl membránový proces elektrodialýzy, při kterém se uplatnily výborné vlastnosti chitosanových membrán. Použití této metody úpravy je také možné k odsolování brakických vod, k demineralizaci a odkyselování v potravinářství [38].

V oblasti vodárenství je známo využití chitosanu nejen k úpravě vody, ale rovněž k imobilizaci kalu. Studii provedli Tartakovsky et al. (1998) při použití anaerobního kalu z potravinářského průmyslu [39].

### 3.1.2 Škrob

Přírodní škrob je jedním z nejrozšířenějších biopolymerů na naší planetě. Je přítomen v živých rostlinách, konkrétně v granulích (amyloplastech) různých velikostí, kde plní funkci rezervní látky.



Obr. 4. chemická struktura amylosy škrobu [40]

Chemicky jde o větvený polymer glukózy, který je složen ze dvou odlišných látek, z lineárních řetězců amylosy a větveného amylopektinu [16]. Makromolekuly obou těchto látek mají šroubovitou strukturu (amyloza byla prvním polysacharidem, u něhož byla šroubovicová struktura prokázána)[41].

Největší množství škrobu pochází z pěstování kukuřice, pšenice a brambor. Jeho využití je široké. Neupravený škrob nachází uplatnění např. ve farmaceutickém a papírenském průmyslu a jeho deriváty např. v průmyslu textilním (cyklodextrin), jako plniva do biodegradabilních plastů a v neposlední řadě lze kationických škrobů využít k úpravě odpadních vod [42].

Z množství publikovaných studií je patrný mnohem menší zájem v oblasti využití škrobu, než je tomu u chitosanu. Současné studie popisují využití škrobu hlavně v jeho různých modifikacích. V technologiích úpravy vody pitné i vod odpadních je známo hlavně využívání modifikovaného kationického škrobu, derivátů škrobu (cyklodextriny), derivátů cyklodextrinů nebo různých gelů a membrán vyrobených na bázi škrobu [20]. Určitou nevýhodou těchto produktů je zvyšování finančních nákladů spojených s technologiemi jejich výroby a zavádění některých nepřírodných látek do procesu úpravy vody.

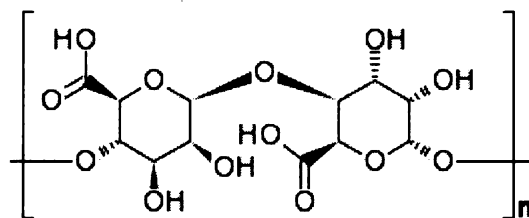
Kationický škrob je polyelektrolyt produkovaný chemickou reakcí škrobu s činidlem obsahujícím amino-, imino-, amonio-, fosfo- a jiné funkční skupiny. Využíván je zejména v papírenství, ale i v procesech čištění vod k adsorpci a flokulaci. Testují se kationické škroby s různým stupněm substituce. Např. Nystrom et al. (2003) sledovali účinnost flokulace a vliv různých stupňů substituce DS škrobu v disperzi rovněž pozitivně nabitého uhličitanu vápenatého. Autoři vyvozují, že se kationický škrob váže na povrch částic proto, že je málo rozpustný ve vodném prostředí. Snížením DS, zvýšením molekulové váhy škrobu nebo iontové síly roztoku (přidáním např. NaCl) lze rozpustnost škrobu snížit a zvýšit tak množství adsorbovaného škrobu. Vysoká afinita kationického škrobu vůči negativnímu povrchu částic kaolinu je popsána ve studii [44], kde je optimální DS v hodnotách až do 0,7. Jiná studie poukazuje na vysokou účinnost flokulantu vyrobeného včleněním kationické látky (N-(3-Chloro-2-hydroxypropyl) trimethyl ammonium chlorid-CHPTAC) do řetězce škrobu. Vzniklý kationický škrob byl použit pro flokulaci křemenné suspenze a porovnán s účinností čistého škrobu a škrobu roubovaného polyakrylamidem. Kationický škrob prokázal největší účinnost odstranění zákalu a současně byla pozorována

závislost účinnosti na délce řetězce CHPTAC. Větší délka řetězce umožňuje lepší odstranění suspendovaných částic [45].

Různé síťované polysacharidové deriváty lze použít pro odstranění barviv v odpadních vodách [46]. Síťovaný kukuřičný škrob byl úspěšně použit pro odstranění olova, kadmia, rtuti [47] a iontů chromu z vody [48]. Při výzkumu odstraňování Cr(VI) byla porovnávána i účinnost při použití čistého a síťovaného škrobu. Síťovaný škrob přitom prokázal mnohem lepší výsledky [48].

Důležitou skupinou látek používaných v čistírenství jsou cyclodextriny (cykloamylosy), skupina cyklických oligosacharidů, produkovaných enzymatickou degradací škrobu. Jejich makromolekuly vytváří vnitřní nepolární dutinu, ve které se mohou rozpouštět a vázat ve vodě obvykle nerozpustné látky. Této vlastnosti je využíváno např. ve farmaceutickém, potravinářském a textilním průmyslu a široké uplatnění nachází v separační vědě [49]. Přehled literatury pojednávající o použití cyclodextrinů v oblasti odstraňování barviv a kovů uvádí Crini (2005).

V literatuře [50] jsou popsány i biopolymery na bázi polysacharidů, získávané z hnědých mořských řas, např. kalciumalgináty nebo sodné soli kyseliny alginové.



Obr. 5. alginová kyselina [51]

Využití alginátu vápenatého provedla ve své studii Sanin et al. (2006). Alginát je látka, která je schopná v přítomnosti vápenatých iontů ve vodním prostředí tvořit rosoly. Alginát vápenatý je často používán v potravinářství jako stabilizátor, emulgátor a želírující látka. V této studii byla testována jeho účinnost při koagulaci synteticky připravené vody. Odstranění turbidity bylo více jak 95% při počátečních hodnotách nad 80 NTU. Již při velmi nízkých dávkách (0,02 mg/l) bylo dosaženo hodnoty 1 NTU a voda tedy splňovala požadavky normy pitné vody. Účinnost se snížila při úpravě vody s nižší hodnotou zákalu (10 NTU). Konečné hodnoty turbidity dosáhly 1 NTU po použití alginátu v vysokou molekulovou hmotností a po úpravě míchacích poměrů [50]. Mnoho dalších látek je

sledováno jako potenciální koagulanty v čistírenství. Jsou to např. vodní extrakty semen druhu *Moringa oleifera*, *Strychnos potatorum* (semínka Nirmali), extrakty *Propolis juliflora*, *Cactus latifaria* a další [7].

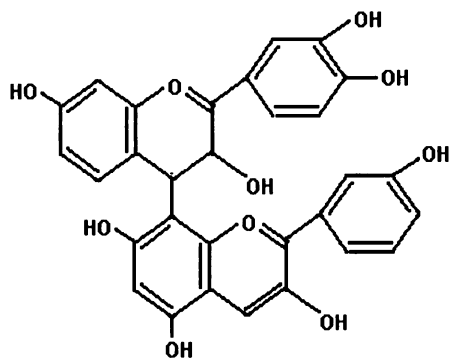
## 3.2 Polyfenoly

Další skupinou biopolymerů, která nachází uplatnění v čistírenských technologiích, jsou polyfenoly. Jsou to látky, které se vyskytují v rostlinných tkáních. Patří mezi nejpočetnější antioxidanty rostlin a jejich častými zástupci jsou např. epigallokatechin gallát a kyselina gallová, mezi jejíž metabolity patří hydrolyzovatelné tanniny. Klasifikace polyfenolů je poměrně složitá. Vedle hydrolyzovatelných tanninů sem patří skupina kondenzovaných tanninů, lignanů, flavonoidů a dalších. Chemické vlastnosti jsou podstatně určovány počtem fenolových hydroxylových skupin na benzenovém jádře [52].

### 3.2.1 Tannin

Tannin je zástupcem přírodních polyfenolů, který lze získat úpravou látek rostlinného i živočišného původu. Ve větším množství je obsažen ve vyšších rostlinách, kde se vyskytuje zejména v různých rostlinných tkáních (kořenech, listech, kůře a nezralém ovoci). Velká množství tanninu obsahuje většina stromů. Tannin je zde koncentrován především v kůře, ve které tvoří jakousi bariéru proti působení mikroorganismů (např. houbám a bakteriím). Komerčně využitelné jsou ale pouze určité druhy rostlin a pouze jejich určité části [7]. V současnosti je 80% tanninu pocházejícího z kůry stromů tvořeno vysoce koncentrovanými extrakty Quembracho (obecný název pro stromy různých druhů původem z jižní Ameriky), kaštanů a mimózy [53].

Po stránce chemické je tannin oligomerická sloučenina s volnými fenolickými skupinami (viz obr. 6) a molekulovou hmotností od 500 do 20 000 [29]. Je rozpustný ve vodě (s výjimkou sloučenin nejvyšších molekulových hmotností), velmi dobře váže proteiny a tvoří s nimi tannin-proteinové komplexy. Této, mezi ostatními polyfenoly jedinečné vlastnosti, je využíváno zejména k úpravě surové kůže.



Obr. 6. molekula tanninu [54]

Literatura [7] popisuje použití tanninu jako pomocného koagulantu. Autoři prokázali, že přidáním i velmi nízkých koncentrací této látky k základnímu koagulantu ( $Al^{3+}$ ), lze významně snížit turbiditu vody. Současně byl vzniklý kal snadněji filtrovatelný, takže finanční náklady úpravy vody se snížili. Zbytkový tannin nebyl ve vodě detekován.

## **4 METODIKA**

Následující kapitola je věnována popisu metod použitých při zpracování předkládané diplomové práce. Studie se zabývá možností úpravy povrchové vody při použití biopolymeru škrobu jako pomocného destabilizačního činidla. Proto je i zde stejně jako je tomu při použití konvenčních destabilizátorů potřeba patřičného stanovení optimálních podmínek zaručujících dostatečné vyčištění vody. Jak již bylo zmíněno, je hlavní metodou využívanou pro určování optimální dávky a pH ke koagulaci tzv. koagulační pokus, neboli sklenicová optimalizační zkouška, jejíž proces bude popsán. Stejně tak je třeba charakterizovat procesy, které byly použity ke kvantitativní analýze upravené a surové vody.

### **4.1. Sklenicová optimalizační zkouška**

Číření je nejběžnější způsob úpravy vody a čištění odpadních vod. Tímto způsobem jsou z vody odstraňovány většinou jemně suspendované částice a koloidní složky. Tradičně spočívá tento proces v nadávkování solí hliníku nebo železa. Tyto sole dále poskytují hydrolyzou hydroxid hlinitý, železnatý nebo železitý. Na tyto látky se poté adsorbují ionty a to tím více, čím větší je jejich koncentrace a oxidační číslo. Vytvořené kladně nabitě částice koagulují s koloidními částicemi nesoucí záporný náboj (zejména látky huminového a bílkovinného charakteru) a vytvářejí tak separovatelné vločkovité suspenze [55].

Pro upravení zejména vlastností vznikajícího kalu se začalo již od třicátých let používat tzv. pomocných koagulantů. V té době to byla hlavně upravovaná kyselina křemičitá, dnes je hlavní zájem věnován využívání organických vysokomolekulárních látek.

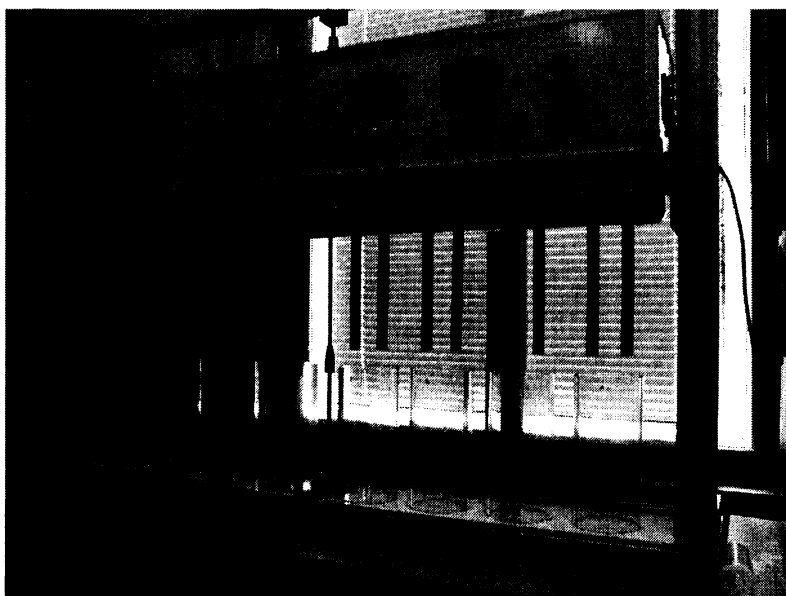
Vedle těchto koagulantů se v poslední době zkoumají biopolymery, jakožto destabilizační činidla základní (koagulanty) a v kombinaci s jinými základními koagulanty (flokulanty).

Při koagulačních zkouškách využívajících tradičních koagulantů se obvykle používají 1% roztoky chloridu železitého, síranu hlinitého nebo síranu železnatého. Roztoky jsou



obvykle připravovány čerstvé. Tím se lze vyhnout problému, který je patrný zejména u nejméně stálého roztoku síranu železnatého. Ten podléhá i při malé hodnotě pH pomalé hydrolyze a tím se snižuje účinná složka koagulantu.

Volba vhodného koagulantu se řídí především složením surové vody. Soli hlinité jsou používány pro úpravu vod s malým obsahem solí, zatímco soli železité jsou vhodnější pro vody s větším obsahem solí. Dávka koagulantu je pak volena podle alkality surové vody, nebo v případě velmi znečištěných vod je vhodnější volit dávku podle velikosti znečištění. Podle obsahu iontů  $\text{HCO}_3^-$  je základní dávka koagulantu přibližně stonásobkem obsahu těchto iontů v mmol/l v surové vodě. U šestimístných míchadel je řada dávek spočtena jako 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 a 1,2 násobek základní dávky.



Obr. 7. Mísící kolona MK 8/04

Vlastní koagulační zkoušky se provádějí v laboratorní míchací koloně. Míchací zařízení je obvykle šestimístné a rozměry kádinek a umístění míchadel by mělo být zvoleno tak, aby vzdálenost tyčí míchadel od stěn kádinky i ode dna byla stejná. Tato diplomová práce byla zpracovávána v chemické laboratoři Ústavu pro životní prostředí UK v Praze, kde je ke koagulačním zkouškám využívána osmimístná mísící kolona MK 8/04 (viz obr. 7). Frekvence otáčení míchadel je plynule nebo stupňovitě regulovatelná v různých rozmezech počtu otáček za minutu a její hodnota je udávána v gradientech rychlosti. Hodnoty gradientu rychlosti byly počítány z empiricky stanovené rovnice:

$$G = 86,4 * \sqrt{f^3},$$

vypočítané pro použitou míchací kolonu a nádoby ve kterých bylo míchání prováděno.

Pokusy jsou obvykle prováděny v kádinkách o objemu 2 l [55].

Pracovní postup při provádění koagulačních zkoušek byl následující. Do kádinek o objemu 2 l obsahujících surovou vodu odebranou z Vltavy-Podolí, bylo postupně co nejrychleji přidáno rozpuštěné srážedlo a vzniklý roztok byl homogenizován tzv. rychlým mícháním při gradientu 279/s (130 otáček/min) po dobu jedné minuty.

Množství dávkovaného konvenčního činidla bylo obvykle spočteno jako 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8 a 1, nebo jako 0,6, 0,7, 0,8, 0,85, 0,9 a 1 násobek hodnoty alkality surové vody.

V případech, kde bylo zkoušeno využití pomocných koagulantů, byla tato činidla přidána po fázi rychlého míchání. Následující fáze míchání pomalého trvala 20 minut a gradient otáčení míchadel byl nastaven na 66/s (50 otáček/min).

Po ukončení míchání se vločky nechaly po dobu 60 minut sedimentovat a poté byly vzorky vody odstředovány za použití centrifugy typu MPW-340. Doba odstředování byla 5 minut při rychlosti 3100 otáček/min.

Ve filtrátu nebo odstředěném vzorku se obvykle stanovuje  $CHSK_{Mn}$ , barva, zákal, obsah suspendovaných částic, pH, obsah iontů a zbytkového koagulantu a další hodnoty. Tak je možné sledovat například obsah radioaktivní složky nebo celkovou radioaktivitu u radioaktivních vod anebo sledovat účinek koagulačního procesu i na odstraňování bakterií, virů a řas.

V předkládané práci bylo stanovováno  $CHSK_{Mn}$ ,  $KNK_{4,5}$ , pH, vodivost a obsah hlinitých, nebo železitých iontů v závislosti na použitém destabilizačním činidle. Rovněž byl spektrofotometricky měřen obsah organických látek.

Kromě jakosti upravené vody je účelné sledovat i průběh koagulace a vlastnosti vloček, jak subjektivními tak i objektivními metodami, kterými jsou např.  $\zeta$  potenciál částic nebo náboj částic stanovený kolorimetrickými metodami. V předkládané práci bylo k posouzení účinnosti agregace použito tzv. koeficientu agregace  $\alpha$ , který je dán následující rovnicí

$$\alpha = (C_0 - C_F) / C_0,$$

kde  $C_0$  je koncentrace sledované látky naměřená ihned po ukončení míchání (v čase  $t = 0$ ) také označována jako koncentrace celková ( $C_c$ ) a  $C_F$  koncentrace této látky po separaci suspenze odstředěním při 3100ot/min po dobu 5 minut. Koeficient agregace je definován jako poměr celkového počtu střetnutí částic, k počtu střetnutí vedoucích k agregaci a nabývá hodnot 0-1, přičemž hodnota  $\alpha = 0$  vypovídá o tom, že agregace vůbec neproběhla. Oproti tomu při  $\alpha = 1$  je agregace kvantitativní, tedy veškeré nadávkované činidlo přešlo do nerozpuštěné separovatelné formy.

Test agregace podle Mutla (1984) umožňuje rozdělení tvořených částic do čtyř kategorií na makročástice (MA), mikročástice (MI), primární částice (PR) a neagregovaný podíl (NA). Podíl jednotlivých typů vzniklých částic lze spočítat z následujících rovnic:

$$1) P_{MA} = (C_c - C_5) / C_c$$

$$2) P_{PR} = (C_{60} - C_{F60}) / C_c$$

$$3) P_{MI} = (C_5 - C_{60}) / C_c$$

$$4) P_{NA} = C_{F60} / C_c$$

$$5) P_{MA} + P_{PR} + P_{MI} + P_{NA} = 1.$$

$P_{MA}$  je zde podíl makročástic,  $P_{MI}$  podíl mikročástic,  $P_{PR}$  podíl částic primárních a  $P_{NA}$  neagregovaný podíl.  $C_c$  je celková koncentrace základní složky destabilizačního činidla (Fe/Al),  $C_5$  po pěti minutách sedimentace,  $C_{60}$  po šedesáti minutách sedimentace a  $C_{F60}$  koncentrace změřená v odstředěném vzorku po šedesátiminutové sedimentaci [56].

## 4.2. Kvantitativní analýza

Analýza vzorků surové a upravené vody byla uskutečněna v chemické laboratoři Ústavu pro životní prostředí UK v Praze. Měření byla prováděna nejpozději do 24 hodin po odběru vody. Vzorky surové vody byly odebírány z Vltavy- Podolí.

Sledované byly v této práci následující ukazatele:  $CHSK_{Mn}$ , pH, konduktivita a spektrofotometricky obsah zbytkového hliníku, nebo železa (v závislosti na použitém koagulantu) a organických látek (absorbance při 387nm).

## Konduktivita

Vodivost je kritériem pro posuzování koncentrace elektrolytů obsažených ve vodě. Hodnota vodivosti je závislá na koncentraci iontů v roztocích elektrolytů, na jejich pohyblivosti a na teplotě. Přitom je celková vodivost roztoku při mezním zředění dána součtem na sobě nezávislých dílčích vodivostí kationtů a aniontů.

Charakteristickou veličinou je konduktivita (měrná vodivost)  $\chi$ . Jednotkou je S/m v hydrochemii udávaný obvykle jako mS/m. Konduktivita se používá jako přibližná míra koncentrace elektrolytů ve vodě. Organické látky disociované v přírodních vodách ovlivňují jejich vodivost jen málo. Oxid uhličitý ve větší koncentraci sice vodivost ovlivňuje (zvyšuje), ale jeho vliv se obvykle zanedbává [57].

Konduktivita byla měřena pomocí kombinovaného pH a konduktometru typu GRYF 107L. Principem je změření rozdílu potenciálu dvou elektrod ponořených do vzorku vody.

Výsledky měření nejsou v později představených výsledcích udávány z toho důvodu, že jejich hodnoty nejsou k vyhodnocování optimalizační zkoušky stěžejní a rovněž kvůli lepší přehlednosti.

## pH

Hodnota pH je parametrem používaným k posuzování agresivity vody a ovlivňuje účinnost chemických, fyzikálně chemických a biologických procesů používaných při úpravě a čištění vod. V čistých přírodních vodách se hodnoty pH pohybují v rozmezí 4,5-8,3, což je obvykle dáno rovnováhou mezi volným CO<sub>2</sub> a vázaným CO<sub>2</sub> (tzv. uhličitánovou rovnováhou). Povrchové vody s výjimkou vod bohatých na huminové látky mívají hodnoty pH v rozmezí asi od 6,5 do 8,5. Vyšší hodnoty v alkalické oblasti bývají způsobeny intenzivní fotosyntetickou asimilací [57].

pH bylo měřeno stejným přístrojem jako konduktivita.

## Kyselinová neutrealizační kapacita - KNK<sub>4</sub> (alkalita)

Neutralizační kapacitou vody se rozumí látkové množství silné kyseliny nebo silné zásady v mmol, které spotřebuje 1 litr vody k dosažení určité hodnoty pH. Rozeznává se proto kyselinová (KNK) a zásadová (ZNK) neutralizační kapacita. Hodnoty pH bodů

ekvivalence závisí na koncentraci veškerého CO<sub>2</sub> (nejčastěji používaná je hodnota pH 4,5) [57].

KNK<sub>4,5</sub> byla stanovena titrací vzorku odměrným roztokem 0,1 M kyseliny chlorovodíkové na směsný indikátor z modrého do cibulového zbarvení.

#### Chemická spotřeba kyslíku – (manganistanová podle Kubela CHSK<sub>Mn</sub>)

Při stanovování chemické spotřeby kyslíku se na koncentraci organických látek ve vzorku usuzuje podle množství oxidačního činidla, které je za empiricky daných podmínek potřeba k jejich oxidaci. Výsledky se přepočítávají na kyslíkové ekvivalenty a udávají se v mg/l [57].

CHSK<sub>Mn</sub> bylo stanoveno tzv. Kubelovou metodou, při které dochází k oxidaci organických látek obsažených ve vzorku vody 0,01N manganistanem draselným v kyselém prostředí zředěné kyseliny sírové (1:2) při 10minutovém varu. Úbytek manganistanu, tj. množství spotřebované k oxidaci, se zjistí odměrným manganometrickým stanovením tak, že se po ukončení oxidace do roztoku přidá známé množství standardního odměrného roztoku 0,01N kyseliny šťavelové, která se retitruje manganistanem draselným do slabě růžového zbarvení.

#### Železo

Železo je mimo železných rud přítomno také v řadě přírodních hlinitokřemičitanů, ze kterých se vyluhuje do vodního prostředí. Tento proces je velmi pomalý a pouhým vyluhováním se vody obohacují železem jen málo. Rozpouštění napomáhá přítomnost CO<sub>2</sub>, huminových kyselin a kyseliny sírové, která vzniká při oxidaci sulfidických rud. Antropogenním zdrojem železa v přírodních a užitkových vodách mohou být některé průmyslové odpadní vody (např. z mořiren, drátoven, válcoven apod.) a korozní procesy ve vodovodním potrubí [57].

Obsah železa byl stanoven spektrofotometricky za použití přístroje Unicam SP 1800 Ultraviolet Spectrophotometer. Stanovení železa ve vzorku spočívá v přidání roztoku zředěné kyseliny chlorovodíkové, zředěného peroxidu vodíku a 20% roztoku thiokyanatanu. Po oxidaci železných iontů vzniká červené zbarvení, jehož intenzita je

měřena proti slepému pokusu (připraveného z destilované vody) při vlnové délce 500nm ve 4cm křemenných kyvetách.

### Hliník

V přírodě se hliník vyskytuje ve formě hlinitokřemičitanů (živců, slíd a produktů jejich zvětrávání. Antropogenními zdroji jsou odpadní vody z povrchové úpravy hliníku a jeho slitin, z výroby papíru, kůže, barviv aj. Do pitné vody přechází při její úpravě koagulací síranem hlinitým [57].

Pro provedení spektrofotometrického stanovení hliníku je do vzorku nadávkováno směsné činidlo, pyrokatecholová violet' a tlumivý roztok hexamethylentetraminu. Měří se absorbance proti slepému stanovení (okyselená demineralizovaná voda) v 1cm kyvetách při vlnové délce 580nm.

## 5 VÝSLEDKY

Předkládaná data shrnují výsledky laboratorních optimalizačních zkoušek prováděných za použití čtyř druhů základních destabilizačních činidel a dvou koagulantů pomocných, z nichž jeden je zástupcem biopolymerů. V grafech jsou představeny výsledky několika měření, díky kterým je možno posoudit účinnost použitých koagulantů. Rovněž je zde uveden přehled kvality surové vody.

Každé optimalizační zkoušce přísluší graf vyhodnocující test koagulace. Grafy jsou uvedeny v příloze (graf č. I.-XIX.) pod čísly odpovídajícími pořadovým číslům koagulačních zkoušek.

### 5.1 Kvalita surové vody

Voda využívaná k úpravě byla odebírána z Vltavy- Podolí. Jakost vody v této lokalitě je dlouhodobě sledována Českým hydrometeorologickým ústavem. Podle měření ČHMÚ spadá tato voda hodnotami  $CHSK_{Mn}$  do I.-II. třídy ČSN 75 7221 (Klasifikace jakosti povrchových vod) a obsahem hliníku a železa nepřekračuje limitní hodnotu stanovenou nařízením vlády č.61/2003 Sb (údaje za rok 2006) [58].

Výsledky laboratorních měření jsou shrnuty v tab. 1.

vzorek	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
$CHSK_{Mn}$ [mg/l]	8,4	12,0	12,0	8,2	8,6	8,3	8,6	8,6	9,5	12,0	13,0
$KNK_{4,5}$ [mmol/l]	1,1	1,3	1,1	1,1	0,9	1,1	0,9	1,2	1,4	1,2	1,1
pH [-]	8,9	9,1	9,1	8,7	8,3	9,1	8,3	8,8	8,9	8,9	9,1
Al/Fe [mg/l]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
abs. 387 nm	0,95	0,99	0,89	0,99	0,98	0,89	0,88	1,01	1,06	0,99	1,27

**Tab. 1.:** Kvalita povrchové vody- Vltava-Podolí.

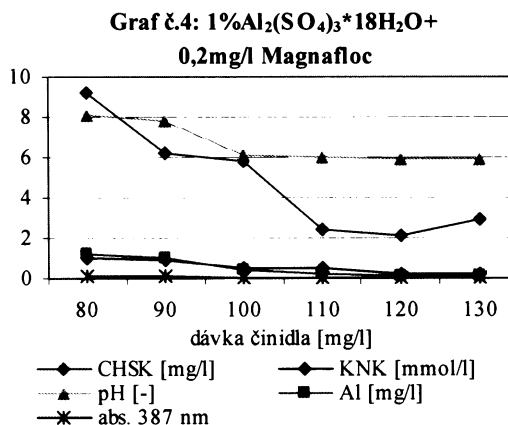
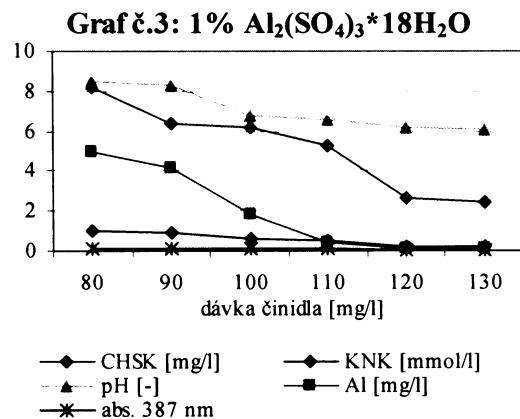
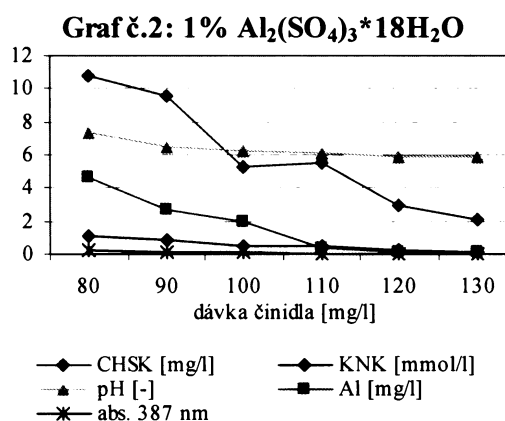
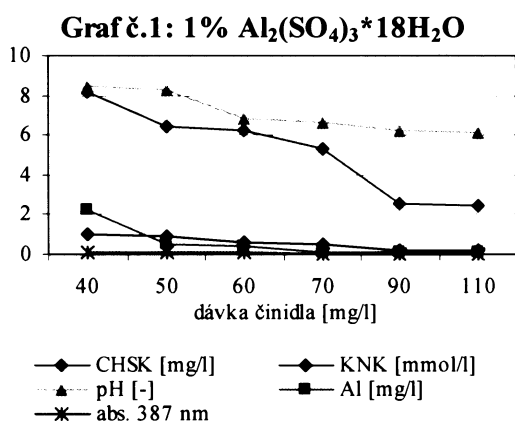
Hodnoty  $CHSK$  se u vzorků sledované vody pohybují mezi 8,2-13,0 mg/l,  $KNK_{4,5}$  nabývá hodnot 0,9-1,4 mmol/l a pH hodnoty se nacházejí v rozmezí 8,3-9,1. Obsah hliníku a železa ve filtrované vodě je nulový a absorpance při vlnové délce 387nm je v rozmezí 0,88- 1,27.

## 5.1 Výsledky sklenicových zkoušek

V následujících grafech jsou představeny výsledky měření jednotlivých parametrů u upravené vody. Prezentovány jsou výsledky při použití samotných základních koagulantů-  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , PAX 18 a PAX 3 a dále výsledky naměřené po přidání pomocných destabilizačních činidel Magnaflocu a škrobu.

### $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

Pro možnost vyhodnocení účinnosti samotného síranu hlinitého byly prováděny optimalizační zkoušky. Výsledky tří z těchto měření jsou uvedeny v grafech č.1.-3. a příslušné výsledky testů agregace v příloze v grafech č.I.-III.





Výsledky v grafu 1. představují čiření vody s poměrně nízkou hodnotou alkality, kde je k dostatečné úpravě potřeba nižší dávka (tj. 90mg/l) činidla, pro úpravu vody s větším znečištěním je spotřeba činidla vyšší (120mg/l). Po dalším přidávání množství koagulantu, než je optimální, se hodnoty koeficientů koagulace nijak významně nezvyšují. Ve dvou případech měření dokonce klesají, zvyšuje se tedy podíl nežádoucích neagregovaných částic v suspenzi (viz. příloha: graf I.-III.).

#### $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ + Magnafloc

Stejná surová voda uvedená v grafu 2. byla použita k testu 0,1% Magnaflocu (koagulant na bázi polyakrylamidu) jako pomocného činidla (graf 4.).

Potřebná dávka základního činidla byla přidáním 0,2mg/l Magnaflocu snížena na 110mg/l, při jejím nadávkování vyhovují hodnoty sledovaných parametrů normě. Ve srovnání s použitím samotného síranu hlinitého je účinnost koagulace vyšší. Koeficient koagulace  $\alpha = 0,999$ , koagulace je tedy téměř kvantitativní.

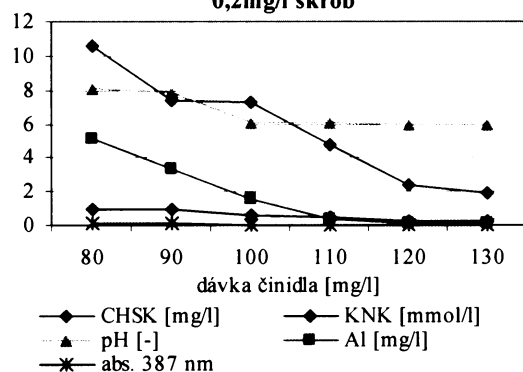
#### $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ + škrob

K vyhodnocení účinnosti škrobu jako pomocného koagulantu bylo dávkováno množství 0,2 mg/l škrobu do vzorků vody použitých při sklenicové zkoušce 2. a 3. obsahujících různé dávky síranu hlinitého.

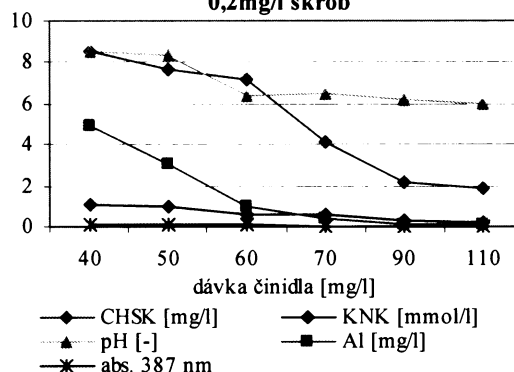
Z grafu 5. vyplývá, že optimální dávka základního koagulantu je při použití škrobu stejná (120mg/l). Účinnost koagulace je vyšší (zmenšuje se podíl neagregovaných částic), než při použití samotného síranu hlinitého. Ve srovnání s použitím Magnaflocu je účinnost škrobu nižší.

Stejný vzorek surové vody v grafu 3. byl použit pro koagulaci, jejíž výsledky předkládá graf 6. Ve srovnání s použitím samotného síranu hlinitého je optimální dávka výrazně nižší (o 30mg/l).

**Graf č.5: 1%Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>\*18H<sub>2</sub>O+  
0,2mg/l škrob**



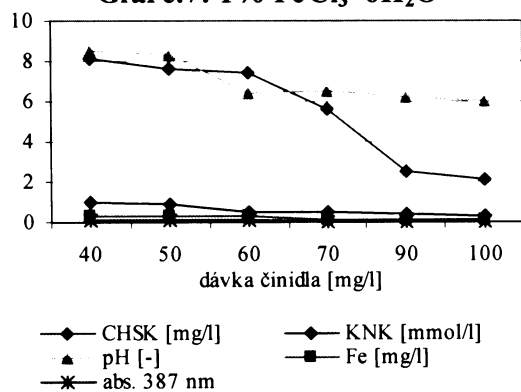
**Graf č.6: 1%Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>\*18H<sub>2</sub>O+  
0,2mg/l škrob**



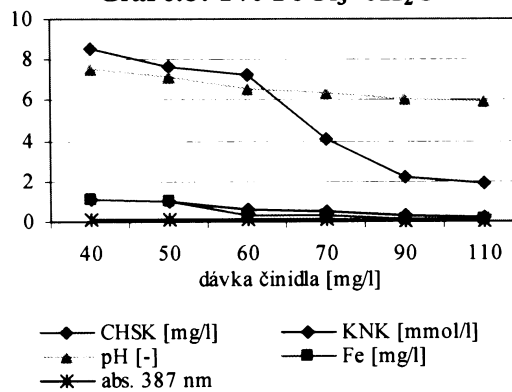
### FeCl<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O

Dalším zkoumaných základním koagulantem byl chlorid železitý. Použit samotný dal výsledky uvedené v grafu 7. a 8., ze kterých je patrné, že FeCl<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O je ve srovnání s použitím samotného síranu hlinitého (viz graf 1.) stejně účinný. Optimální dávky jsou u obou koagulantů srovnatelné, stejně jako obsahy zbytkového kovu v upravené vodě. Koeficient koagulace je mírně vyšší při použití síranu hlinitého.

**Graf č.7: 1% FeCl<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O**



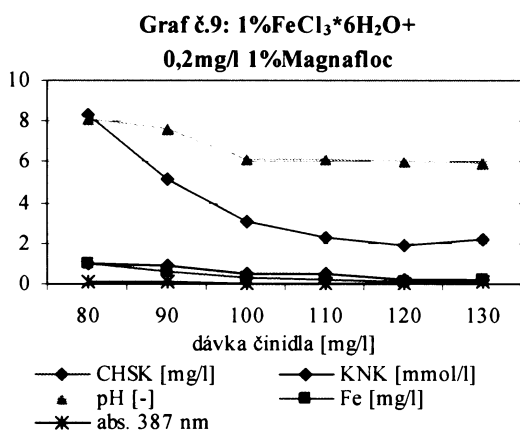
**Graf č.8: 1% FeCl<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O**



### FeCl<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O+ Magnafloc

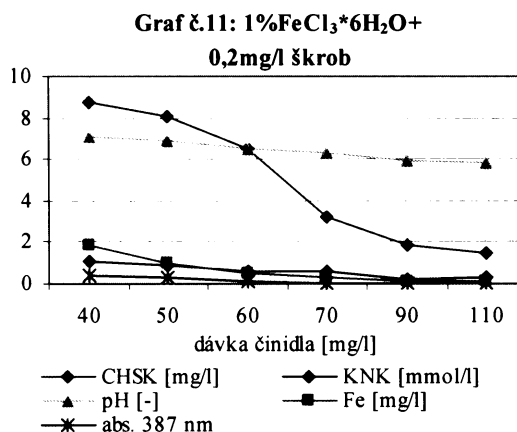
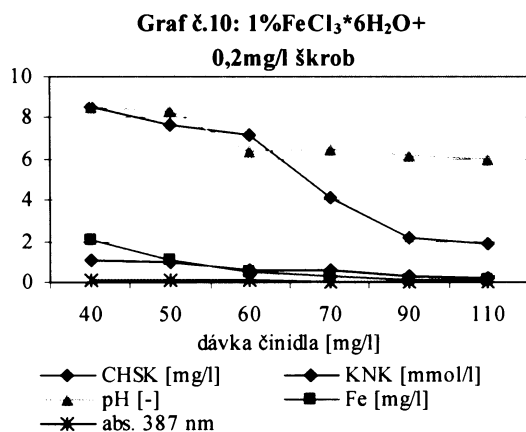
Pro sklenicovou zkoušku č.9. (graf 9.) byla použita stejná surová voda, jako ve zkoušce č.2, kde byla optimální dávka síranu hlinitého 120mg/l. Vzhledem ke stejné účinnosti železité a hlinité soli lze tato měření porovnat.

Přidání 0,2mg/l 1% Magnaflocu snížilo potřebné množství základního koagulantu o 10mg/l. Hodnoty  $\alpha$  jsou téměř stejné. Použití Magnafloku snížilo i podíl neagregovaných částic.



### FeCl<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O+škrob

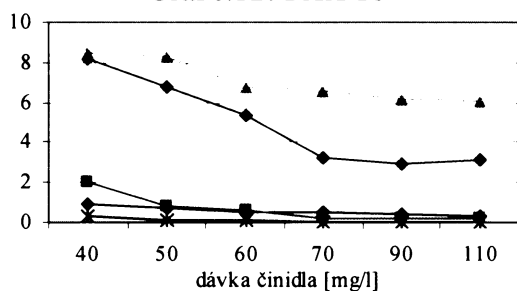
Výsledky (graf 10. a 11.), kde je škrob použit jako pomocné činidlo k základnímu chloridu železitému, ukazují, že optimální dávka pro dostatečné vyčiření zůstává stejná, jako při použití samotného chloridu (graf 8.).



## PAX-18

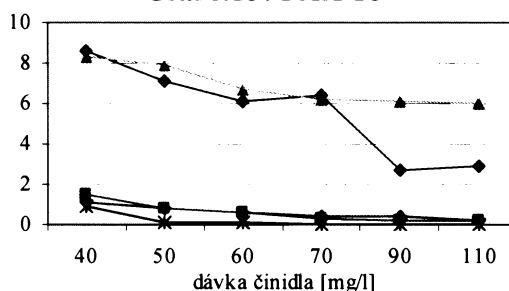
Přímé dávkování Polyaluminiumchloridu PAX-18 jako základního činidla, dalo výsledky uvedené v grafu 12. a 13. Optimální dávka u vzorku vody s poměrně nízkou hodnotou alkality je 90mg/l, tedy stejná jako při použití solí hliníku a železa. Při dávkování 90mg/l PAX-18 ale zůstává v upravené vodě stále větší množství zbytkového hliníku, než vyžaduje norma.

Graf č.12: PAX-18



◆ CHSK [mg/l]      ● KNK [mmol/l]  
▲ pH [-]          ■ Al [mg/l]  
\* abs. 387 nm

Graf č.13: PAX-18

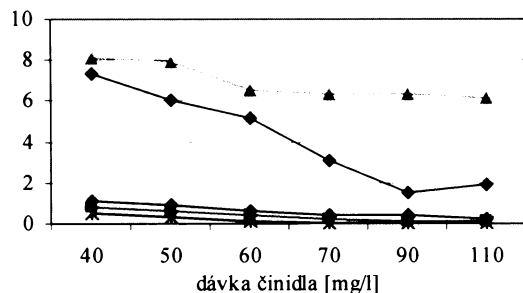


◆ CHSK [mg/l]      ● KNK [mmol/l]  
▲ pH [-]          ■ Al [mg/l]  
\* abs. 387 nm

## PAX-18+ Magnafloc

Při použití PAX-18 jako základního a Magnaflocu jako pomocného činidla (graf 14.) se množství dávky základního koagulantu snížilo o 20mg/l ve srovnání s použitím samotného PAX-18. Ačkoli při použití PAX-18 samotného, byla účinnost koagulace nejnižší mezi ostatními základními koagulanty, přidáním Magnaflocu se účinnost zvyšuje a snižuje potřebnou dávku základního koagulantu tak, že je mezi všemi provedenými koagulačními zkouškami nejnižší.

Graf č.14: PAX-18 + 0,2mg/l Magnafloc

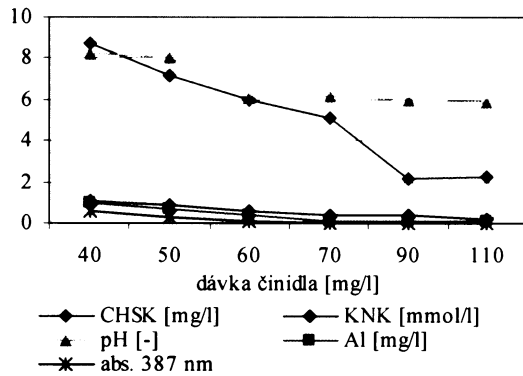


◆ CHSK [mg/l]      ● KNK [mmol/l]  
▲ pH [-]          ■ Al [mg/l]  
\* abs. 387 nm

## PAX-18+ škrob

Škrob jako pomocný koagulant nezlepšuje účinnost PAX-18 (graf 15.), optimální dávka je stejná jako při použití samotného PAX-18. Díky použití škrobu se výrazně snížilo množství zbytkového hliníku.

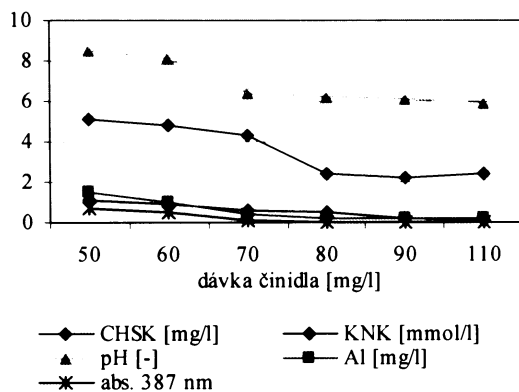
Graf č.15: PAX+ 0,2mg/l škrob



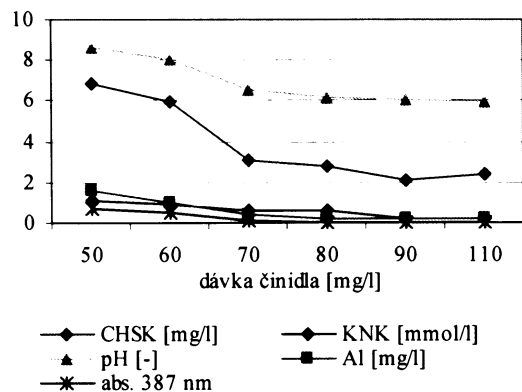
## PAS-3

Posledním zkoušeným polykoagulantem byl polyaluminiumsulfát PAS-3 (graf 16. a 17.). Ve srovnání s použitím samotného síranu hlinitého (graf 3.) je dosaženo účinného vysrážení při nižší dávce základního koagulantu. Při použití PAS-3 zůstalo v suspenzi minimum neagregovaného podílu (0,07%).

Graf č.16: PAS-3



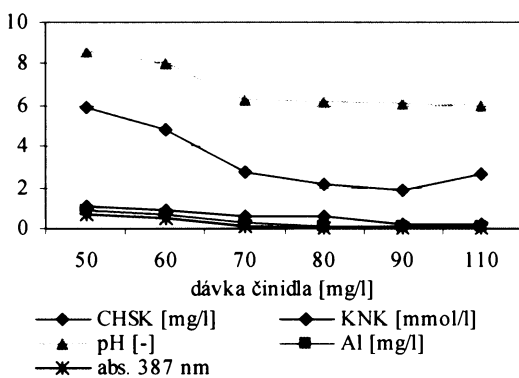
Graf č.17: PAS-3



### PAS-3+ Magnafloc

Přidání Magnaflocu (graf 18.) nesnižuje optimální dávku. Hodnota CHSK sice vyhovuje požadavkům normy i při nižší dávce (70mg/l), ale takto upravená voda obsahuje stále příliš mnoho zbytkového hliníku. Ve srovnání s chloridem železitým s Magnaflocem (graf 9.) je optimální dávka základního koagulantu nižší o 30mg/l a přitom je dosaženo lepšího odstranění zbytkového kovu.

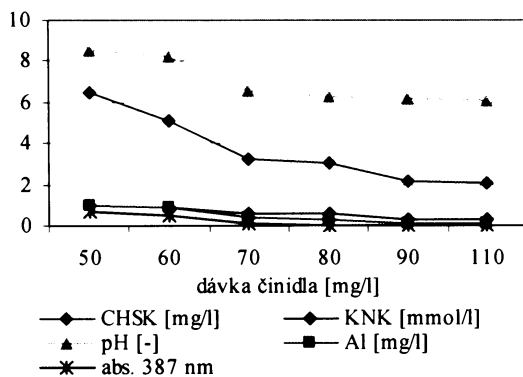
Graf č.18: PAS-3 + 0,2mg/l Magnafloc



### PAS-3+ škrob

Po přidání škrobu rovněž nedošlo ke snížení optimální dávky základního srážedla (graf 19.).

Graf č.19: PAS-3 + 0,2mg/l škrob



### Stanovení přesnosti měření

Srovnáním procentuálních rozdílů ukazatele  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ , při stanovování této hodnoty u stejných vzorků vody s použitím stejně účinného koagulantu, můžeme určit chybu přesnosti stanovení. Pro příklad je uvedeno stanovení u surové vody, kde je  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$  8,5 mg/l. Po úpravě pomocí 40mg/l  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Al}^{3+}$  (lze porovnávat, vzhledem ke stejné účinnosti těchto solí) byly naměřeny hodnoty 8,1 mg/l a 8,2 mg/l, chyba stanovení je tedy 1,2%. Rozdíly do 5ti procent mezi jednotlivými stanoveními lze přitom považovat za zcela zanedbatelné.

## **6 DISKUSE**

Cílem předkládané diplomové práce je vyhodnotit účinnost různých základních koagulantů a posoudit možnost využití škrobu jako pomocného koagulantu v procesu úpravy povrchové vody na vodu pitnou. Za tímto účelem byly prováděny sklenicové zkoušky a jejich výsledky byly posuzovány podle vyhlášky č.252/2004 Sb., kterou se stanovují hygienické požadavky na pitnou vodu.

Výběr optimálního koagulantu nezávisí pouze na vlastnostech činidla, ale hlavně na vlastnostech surové vody, proto je k jeho určení třeba provádět pro danou vodu laboratorní sklenicové zkoušky [59]. Z koagulačních zkoušek prováděných se samotnými základními koagulanty vyplývá, že neúčinnějším činidlem pro použitou vodu byl polyaluminiumsulfát PAS-3, jehož optimální dávka byla 80-90mg/l oproti 120mg/l síranu hlinitého použitého na stejný vzorek vody. Literatura [59] přičítá větší účinnost syntetických polykoagulantů při odstraňování turbidity struktury vznikajících agregátů. Ty mají u syntetických polykoagulantů podobu shluků kulovitých útvarů o velikosti <25mm, zatímco u konvenčních srážedel vznikají chomáčovitě porózní struktury o velikostech 25-100mm. Problémem při použití PAS-3 ale zůstává obsah hliníku, který překračuje mírně limit normy. Stejná situace se zbytkovým kovem je patrná i při použití polyaluminiumchloridu PAX-18, který prokázal nejnižší účinnost vzhledem k hodnotám zbytkového CHSK. Optimální dávky síranu hlinitého, chloridu železitého a PAX-18 jsou srovnatelné, stejně tak jako účinnost síranu hlinitého a chloridu železitého.

Použití Magnafloku jako pomocného koagulantu snížilo u tří ze základních koagulantů optimální dávku. Pouze u PAS-3 zůstává dávka stejná, ačkoli při nižší dávce koagulantu vyhovuje hodnota CHSK, stále je zde vysoký obsah hliníku. U všech ostatních je po přidání dávky Magnafloku k optimální dávce základního činidla dosaženo vyrovnání hodnot zbytkového kovu. U síranu hlinitého a chloridu železitého se obsah zbytkového kovu zvýšil a naopak tomu bylo u PAX-18.

Použití škrobu jako pomocného koagulantu neprokázalo snížení optimálních dávek základních destabilizačních činidel. U všech druhů koagulantů zůstala stejná potřebná dávka. Vliv měl škrob na obsah zbytkového hliníku při použití PAX-18 a PAS-3, kde snížil jeho množství na polovinu (0,1mg/l) a na snížení hodnot zbytkového CHSK.



## ZÁVĚR

Předkládaná diplomová práce je prvním, orientačním testem možností využití biopolymerů v technologii úpravy vody. Na zjištěné, předběžné výsledky bude navazovat doktorská práce, která bude zaměřena na aplikaci dalších biopolymerů.

Práce hodnotí účinnost destabilizace při použití čtyř základních koagulantů ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , PAX-18, PAS-3). Výzkum byl prováděn za použití sklenicové optimalizační zkoušky na laboratorní míchací koloně laboratoře Ústavu pro životní prostředí UK. K pokusům byla použita surová voda odebíraná z Vltavy-Podolí.

Z dosud provedených testů je možno učinit následující závěry :

1. Relativně nejméně účinný se prokázal síran hlinitý, jehož optimální dávka byla nejvyšší.
2. Problémem při použití syntetických koagulantů se ukázalo množství zbytkového hliníku ve vodě, které při optimálních dávkách překračovalo limity normy. Zájem byl proto věnován účinnosti odstraňování zbytkových iontů hliníku a železa za pomoci syntetického polykoagulantu Magnafloc a biopolymeru - technického škrobu.
3. Použití Magnaflocu prokázalo snížení optimálních dávek u tří ze základních koagulantů, ale problém s obsahem zbytkových kovů neřeší.
4. Použití škrobu jako pomocného destabilizačního činidla vedlo k významnému snížení obsahu zbytkového Al při použití PAX-18 a PAS-3 jako základních koagulantů.

Závěrečná doporučení:

Práce na výzkumu biopolymerů jsou v současné době středem zájmu technologie úpravy vody. Jejich přínosem je především lepší upravitelnost vody a dále hygienické hledisko, kdy biopolymery představují výrazné snížení hygienického rizika při použití pitné vody. Z těchto důvodů je doporučováno pokračovat ve výzkumu.

## **8 PŘEHLED POUŽITÉ LITERATURY**

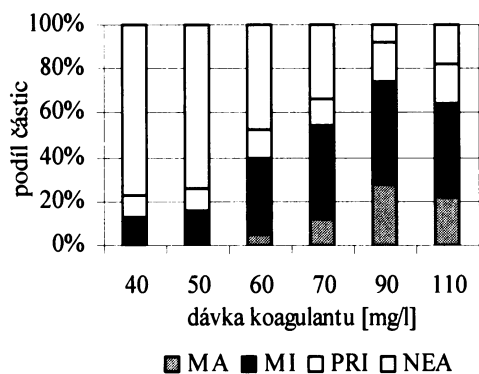
- 1) Moldan B. (2006) Ekonomická dimenze udržitelné rozvoje. Karolinum, Praha. 102 s.
- 2) Polasek, P, Mutl, S. (2005) Optimization of reaction conditions of particle aggregation in water purification- back to basics. *Water SA*. **31**(1), 61-72.
- 3) Huang, Ch., Chen, S., Pan, J. R. (2000) Optimal condition for modification of chitosan: a biopolymer for coagulation of colloidal particles. *Water research*. **34**, 1057-1062(6)
- 4) Heininger, K. (2000) A unifying hypothesis of Alzheimer's disease.III. Risk factors. *Human Psychopharmacology: Clinical and Experimental*. **15**, 1-70.
- 5) Flaten T. P. (2001) Aluminium as a risk factor in Alzheimer's disease, with emphasis on drinking water. *Brain Research Bulletin*.**55**, 187-196.
- 6) Aboulhassan M. A., Souabi S., Yaacoubi A., Baudu M. (2006) Improvement of paint effluents coagulation using natural and synthetic coagulant aids. *Journal of Hazardous Materials*. **138**, 40-45.
- 7) Özacar, M., Sengil, A. (2003) Evaluation of tannin biopolymr as a coagulant aid for coagulation of colloidal particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **229**, 85-96.
- 8) Ghebremichael, K., A. (2004): Moringa seed and pumice as alternative natural materials for drinking water treatment. Disertační práce KTH Land and Water Resources Engineering, Stockholm.
- 9) Bartovská, L., Šišková, M. (2005) Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav. VŠCHT, Praha. 244 s.
- 10) Eikebrokk, B., Juhna, T., Østerhus S. W.(2006) *Water treatment by enhanced coagulation – Operational status and optimization issues* [online]. Techneau. Available from [www.techneau.org](http://www.techneau.org)
- 11) Eikebrokk, B., Vogt, R.D. and Liltved, H. (2004) NOM increase in Northern European source waters: discussion of possible causes and impacts on coagulation/contact filtration processes. *Water Science and Technology: Water Supply*, **4**(4), 47-54
- 12) Pivokonská, L. (2007) Vliv fyzikálních a chemických parametrů na úpravu povrchových vod s obsahem huminových látek. Disertační práce. ČVUT, Praha. 82 s.
- 13) Gregory, J.; Duan, J. (2001) Hydrolyzing metal salts as coagulants. *Pure and Applied Chemistry*, **73**, 2017-2026.
- 14) Žáček L. (1991): Úprava huminových vod čířením. ZN Brázda, Praha. 102 s.

- 15) Ambrožová, J. (2005) *Aplikovaná a technická hydrobiologie* [online]. 2. Vydavatelství VŠCHT, Praha. Available from: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/>
- 16) Vodrážka Z. (1969) *Biopolymery*. Praha : Československá akademie věd. 263 s.
- 17) Pan, J., Huang, Ch., Chen, S., Chung, Y. (1999) Evaluation of a modified chitosan biopolymer for coagulation of colloidal particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **147**(3), 359-364.
- 18) Murcott, S., E., Harleman, D., R., F. (1996) Method of drinking water treatment with natural cationic polymers. US005543056A, United States Patent Application Publication.
- 19) Kodíček M. (2004) *Biochemické pojmy- výkladový slovník*. VŠCHT, Praha. 171 s.
- 20) Crini, G.(2005) Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*.**30**, 38-70.
- 21) Krajewska, B. (2005) Membrane-based processes performed with use of chitin/chitosan materials. *Separation and Purification Technology*, **41**, 305-312.
- 22) Guibal, E. (2004) Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *Separation and Purification Technology*. **38**, 43-74.
- 23) Fan, W., Bohlmann J., A., Trinkle, J., Steinke J., D., Hwang, K., Henning J., P. (2002) Chitosan and method of preparing chitosan. US2002/0025945A1, United States Patent Application Publication.
- 24) Roussy, J., Van Vooren, M., Dempsey, B., A., Guibal, E. (2005) Influence of chitosan characteristics on the coagulation and the flocculation of bentonite suspensions. *Water Research*. **39**, 3247-3258.
- 25) Guibal, E. (2005) Heterogeneous catalysis on chitosan-based materials: a review. *Progress in Polymer Science*. **30**, 71-109.
- 26) Gidas, M-B., Garnier, O., Gidas, N., K. (1999) Performance of chitosan as a primary coagulant for the wastewater treatment. *Transactions on Ecology and the Environment*. **26**, 1743-3541.
- 27) Ahmad A., L., Sumathi, S., Hameed, B., H. (2006) Coagulation of residue oil and suspended solid in palm oil mill effluent by chitosan, alum and PAC. *Chemical Engineering Journal*. **118**, 99-105.
- 28) Mandloi, M., Chaudhari, S., Folkard, G., K. (2004) Evaluation of natural coagulants for direct filtration. *Environmental Technology*. **25**(4), 481-489.
- 29) Sekine, M., Takeshita, A., Oda, N., Ukita, M., Imai, T., Higuchi, T. (2006) On-site treatment of turbid river water using chitosan, a natural organic polymer coagulant. *Water Science and Technology*. **53**(2), 155-161.

- 30) Guibal, E., Van Vooren, M., Dempsey, B., A., Roussy, J. (2006) A review of the use of chitosan for the removal of particulate and dissolved contaminants. *Separation Science and Technology*. **41**(11), 2487-2514.
- 31) Zhou, J., L., Banks, C., J. (1992) Humic-acid removal from water by biosorption. *Environmental Technology*. **13**(8), 727-737.
- 32) Bratskaya, S., Schwarz, S., Chervonetsky, D (2004) Comparative study of humic acids flocculation with chitosan hydrochloride and chitosan glutamate. *Water Research*. **38** (12), 2955-2961.
- 33) Muzzarelli R., A., A., Weckx, M., Filippini, O. (1989) Removal of trace metal ions from industrial waters, nuclear effluents and drinking water, with the aid of cross-linked *N*-carboxymethyl chitosan. *Carbohydrate Polymers*. **11** (4), 293-306.
- 34) Elson C., M., Davies D., H., Hayes, E., R. (1980) Removal of arsenic from contaminated drinking water by a chitosan/chitin mixture. *Water Research*. **14** (9), 1307-1311.
- 35) Dambies, L., Vincent, T., Guibal, E. (2002) Treatment of arsenic-containing solutions using chitosan derivatives: uptake mechanism and sorption performances. *Water Research*. **36** (15), 3699-3710.
- 36) Vold, I., M., N., Varum, K., M., Guibal, E., Smidsrød, O. (2003) Binding of ions to chitosan-selectivity studies. *Carbohydrate Polymers*. **54**, 471-477.
- 37) Nomanbhay, S., M., Palanisamy, K. (2005) Removal of heavy metal from industrial wastewater using chitosan coated oil palm shell charcoal. *Electronic Journal of Biotechnology*. **8**(1), 43-53.
- 38) Annouar S., Mountadar M., Soufiane, A., Elmidaoui, A., Menkouchi Sahli, M., A., Kahlaoui, M. (2004) Denitrification of underground water by chemical adsorption and by electro dialysis. *Desalination*. **168**, 185.
- 39) Tartakovsky, B., Petti, L., Hawari, J., Guiot, S., R. (1998) Immobilization of anaerobic sludge using chitosan crosslinked with lignosulfonate. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*. **20**, 45-47.
- 40) internet [www.pslc.ws](http://www.pslc.ws)
- 41) Kalous, V., Pavlíček, Z.: *Biofyzikální chemie*. Praha, SNTL, 1980.
- 42) Gyula, M. (2003) Non-food applications of starch. *IENICA*. **19**, 1-2.
- 43) Nystrom, R., Backfolk, K., Rosenholm, J., B., Nurmi, K. (2003) Flocculation of calcite dispersions induced by the adsorption of highly cationic starch. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. **219**, 55-66.

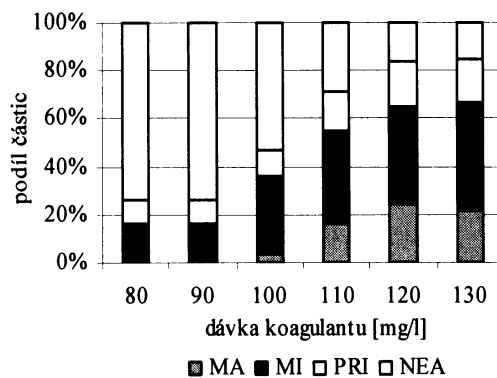
- 44) Bratskaya, S., Schwarz, S., Liebert, T., Heinze, T. (2005) Starch derivatives of high degree of functionalization 10. Flocculation of kaolin dispersion. *colloids And Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* **254**, 75-80.
- 45) Pal, S., Mal, D., Singh, R., P. (2005) Cationic starch: an effective flocculating agent. *Carbohydrate Polymers.* **59**, 417-423.
- 46) Delval, F., Crini, G., Morin, N., Vebrel, J., Bertini, S., Torri, G. (2002) The sorption of several types of dye on crosslinked polysaccharides derivatives. *Dyes and Pigments.* **53**, 79-92.
- 47) Kim, B., S., Lim, S., T. (1999) Removal of heavy metal ions from water by cross-linked carboxymethyl corn starch. *Carbohydrate Polymers.* **39**, 217-223.
- 48) Xing, G., Zhang, S., Ju, B., Yang, J. (2006) Study on adsorption behavior of crosslinked cationic starch maleate for chromium(VI). *Carbohydrate Polymers.* **66**, 246-251.
- 49) Singh, M., Sharma, R., Banerjee, U., C. (2002) Biotechnological applications of cyclodextrins. *Biotechnology Advances.* **20**, 341-359.
- 50) Sanin, F., D., Devrimci, H., A., Yuksel, A., M. (2006) Biopolymer Alginate : Potential Coagulant for Water Treatment. *Conf. Environmental Science and Technology, Huston 2006*, 148-153.
- 51) internet [www.genome.ad.jp](http://www.genome.ad.jp)
- 52) Okuda, T. (1999) Antioxidants in Herbs: Polyphenols. *Antioxidant Food Supplements in Human Health.* 393-410.
- 53) internet: Richards, M (2000) Bark Tanning. Available from: <http://www.braintan.com/barkt/1basics.htm>
- 54) internet <http://hcs.osu.edu/hcs300/biochem3.htm>
- 55) Pitter, P., Tuček, F., Chudoba, J., Žáček, L. a kolektiv: *Laboratorní metody v technologii vody.* SNTL, Praha 1983.
- 56) Mutl, S. (1984) Sklenicová optimalizační zkouška- metodická informace č.17, MLVH ČSR, Praha, 69.
- 57) Pitter, P.: *Hydrochemie.* SNTL, Praha 1990.S
- 58) internet: On-line databáze jakosti vody. Available from: <http://hydro.chmi.cz/ojv2/>
- 59) Sinha, S., Yoon, Y., Amy, G., Yoon, J. (2004) Determining the effectiveness of conventional and alternative coagulants through effective characterization schemes. *Chemosphere.* **57**, 1115-1122.

## 9 PŘÍLOHY



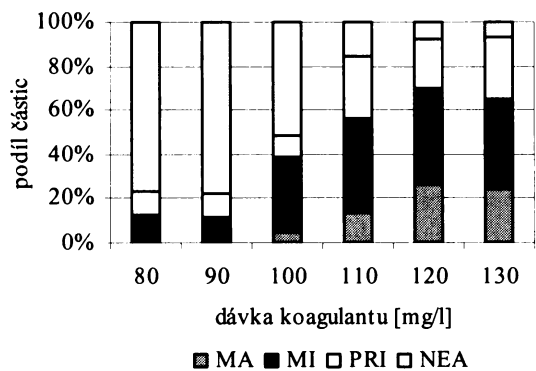
dávka koagulantu mg/l	40	50	60	70	90	110
$\alpha$	0,22	0,25	0,84	0,98	0,99	0,99

**Graf č. I.:** 1%Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>\*H<sub>2</sub>O



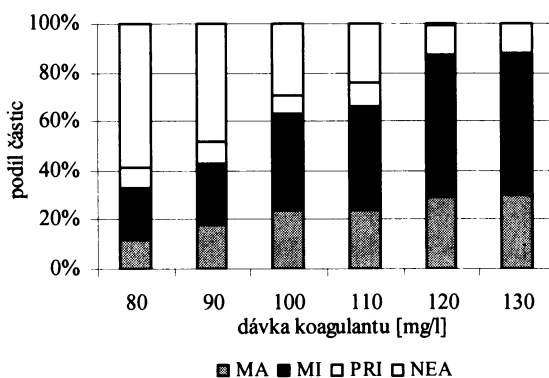
dávka koagulantu mg/l	80	90	100	110	120	130
$\alpha$	0,19	0,19	0,56	0,84	0,99	0,99

**Graf č.II.:** 1%Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>\*H<sub>2</sub>O



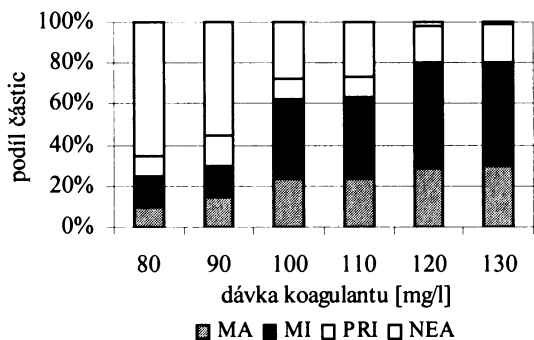
dávka koagulantu mg/l	80	90	100	110	120	130
$\alpha$	0,21	0,25	0,79	0,88	0,99	0,99

**Graf č.III.:** 1%Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>\*18H<sub>2</sub>O



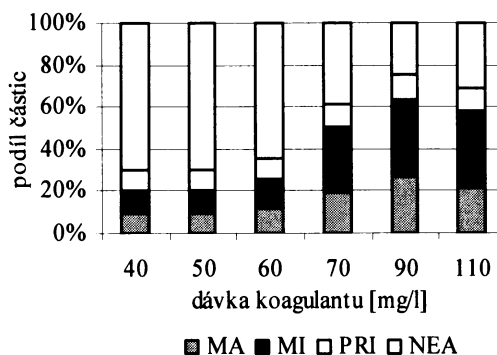
dávka koagulantu [mg/l]	80	90	100	110	120	130
$\alpha$	0,75	0,85	0,89	0,99	0,99	0,99

**Graf č. IV.:** 1%Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>\*18H<sub>2</sub>O+0,2mg/l Magnaflok



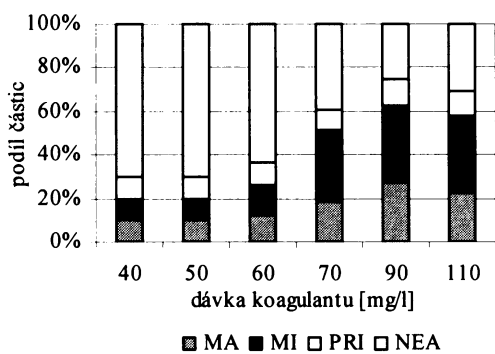
dávka koagulantu mg/l	80	90	100	110	120	130
$\alpha$	0,25	0,28	0,89	0,99	0,99	0,99

**Graf č.V.:** 1%Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>\*18H<sub>2</sub>O+0,2mg/l škrob



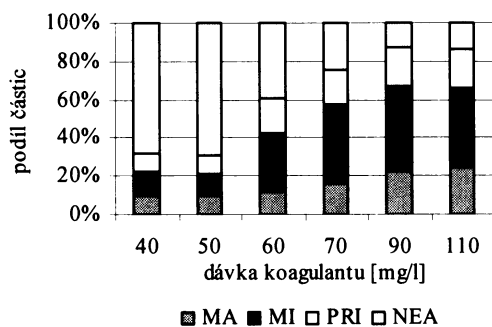
dávka koagulantu [mg/l]	40	50	60	70	90	110
$\alpha$	0,22	0,25	0,87	0,97	0,98	0,98

**Graf č. VI.:** 1%Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>\*18H<sub>2</sub>O+0,2mg/l škrob



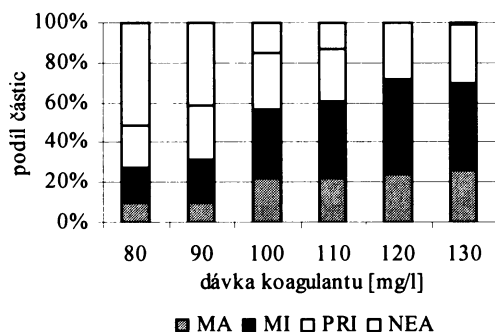
dávka koagulantu [mg/l]	40	50	60	70	90	110
$\alpha$	0,220	0,250	0,872	0,978	0,981	0,981

Graf č. VII.: 1%FeCl<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O



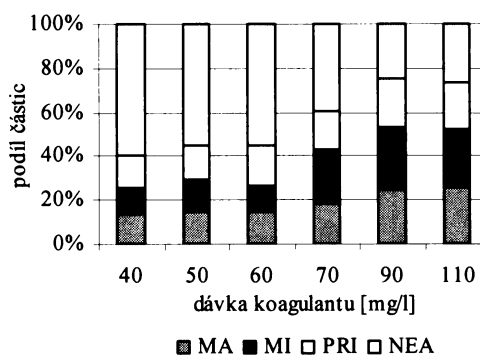
dávka koagulantu [mg/l]	40	50	60	70	90	110
$\alpha$	0,210	0,260	0,540	0,789	0,846	0,901

Graf č.VIII.: 1%FeCl<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O



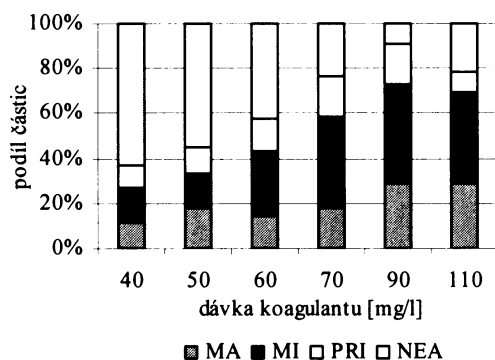
dávka koagulantu [mg/l]	80	90	100	110	120	130
$\alpha$	0,250	0,280	0,890	0,998	0,998	0,999

Graf č.IX.: 1%FeCl<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O+ Magnaflok



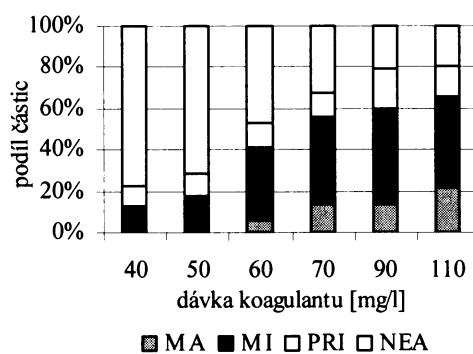
dávka koagulantu [mg/l]	40	50	60	70	90	110
$\alpha$	0,2400	0,2900	0,6500	0,8450	0,9840	0,995

Graf č.X.: 1%FeCl<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O+škrob



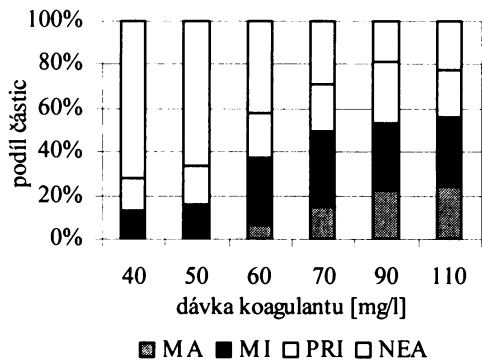
dávka koagulantu [mg/l]	40	50	60	70	90	110
$\alpha$	0,280	0,320	0,870	0,984	0,997	0,999

Graf č. XI.: 1%FeCl<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O+škrob



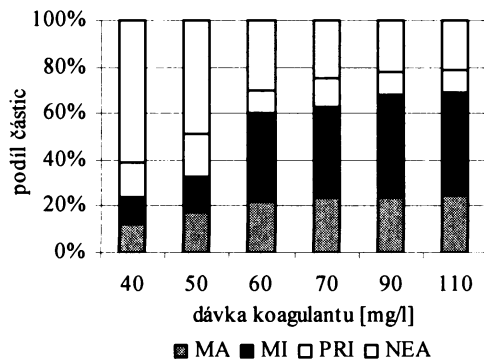
dávka koagulantu [mg/l]	40	50	60	70	90	110
$\alpha$	0,220	0,250	0,840	0,983	0,992	0,991

Graf č. XII.: PAX-18



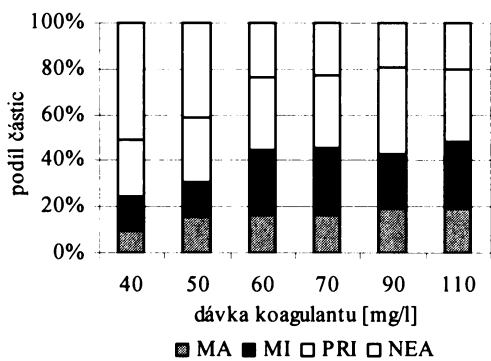
dávka koagulantu [mg/l]	40	50	60	70	90	110
$\alpha$	0,210	0,380	0,710	0,852	<b>0,985</b>	0,987

Graf č. XIII.: PAX-18



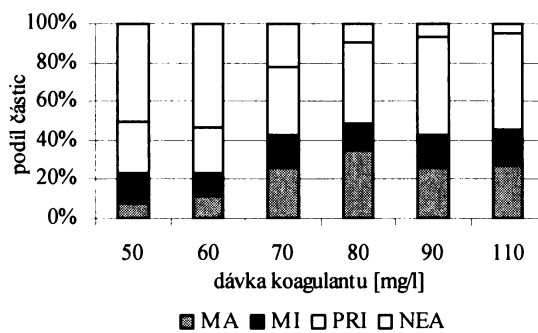
dávka koagulantu [mg/l]	40	50	60	70	90	110
$\alpha$	0,698	0,854	0,896	<b>0,907</b>	0,988	0,999

Graf č. XIV.: PAX-18+ Magnaflok



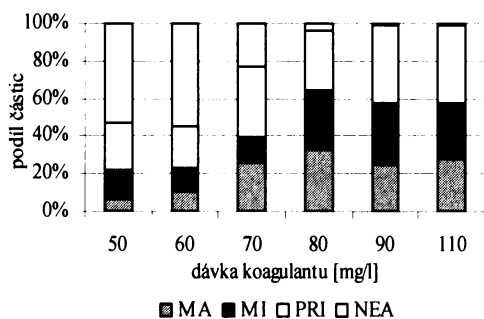
dávka koagulantu [mg/l]	40	50	60	70	90	110
$\alpha$	0,647	0,728	0,894	0,852	<b>0,989</b>	0,997

Graf č. XV.: PAX-18+ škrob



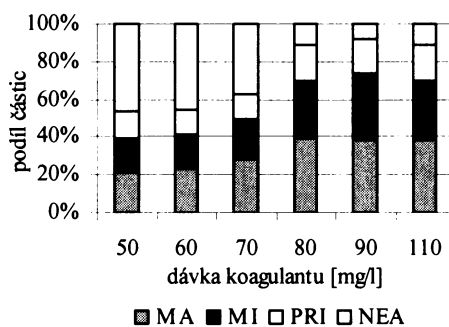
dávka koagulantu [mg/l]	50	60	70	80	90	110
$\alpha$	0,560	0,660	0,720	0,986	<b>0,993</b>	0,991

Graf č. XVI.: PAS-3



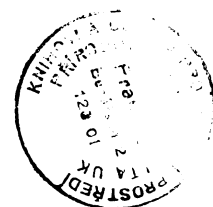
dávka koagulantu [mg/l]	50	60	70	80	90	110
$\alpha$	0,580	0,660	0,700	<b>0,985</b>	0,991	0,992

Graf č. XVII.: PAS-3

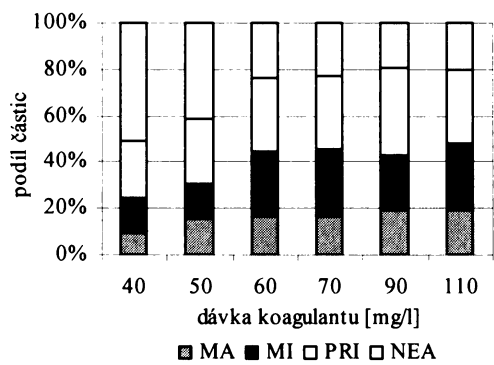


dávka koagulantu [mg/l]	50	60	70	80	90	110
$\alpha$	0,871	0,865	0,902	<b>0,942</b>	0,996	0,999

Graf č. XVIII.: PAS-3+ Magnaflok







dávka koagulantu [mg/l]	40	50	60	70	90	110
$\alpha$	0,65	0,73	0,89	0,85	0,99	1

**Graf č. XIX.:** PAS-3+ škrob

