

**Univerzita Karlova**  
**Přírodovědecká fakulta**  
**Ústav pro životní prostředí**

Studijní program: Ekologie a ochrana prostředí

Studijní obor: Ochrana životního prostředí



**Bc. Zuzana Krušinová**

Elektrokoagulace při úpravě znečištěných vod  
*Electrocoagulation method for treatment of polluted waters*

Diplomová práce

Školitel: doc. Dr. Ing. Petr Klusoň, DSc.

Praha 2021

**Prohlášení:**

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Předložená tištěná verze DP je totožná s elektronickou verzí vloženou do SIS. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, dne .....

.....

Zuzana Krušinová

**Poděkování:**

Tímto bych chtěla poděkovat především doc. Dr. Ing. Petru Klusoňovi, DSc. za příkladné vedení práce, za jeho čas, cenné rady a příjemný lidský přístup. Dále chci poděkovat Ing. Pavlu Krystyníkovi, Ph.D. za pomoc s realizací experimentální části v laboratořích Ústavu chemických procesů Akademie věd České republiky a doc. RNDr. Martinu Pivokonskému, Ph.D. za důležité připomínky k metodice. Významné díky míří také do laboratoří Ústavu pro hydrodynamiku Akademie věd České republiky, a to za provedené analýzy vzorků a poskytnutou COM sinice *Microcystis aeruginosa*. V neposlední řadě děkuji za podporu své rodině a přátelům.

## Abstrakt

V důsledku eutrofizace prostředí a na ni navázaného stále častějšího výskytu vodních květů se mnoho úpraven pitné vody potýká s látkami produkovanými řasami a sinicemi, tzv. AOM. Ty mohou způsobovat zhoršené organoleptické vlastnosti vody. Hlavní nebezpečí však představuje jejich schopnost vytvářet toxické vedlejší produkty při dezinfekci vody. Předložená diplomová práce se zabývá možností využití inovativní elektrochemické metody – elektrokoagulace (EC) - při úpravě pitné vody, a to k odstranění buněčné organické hmoty (COM) produkované sinicí *Microcystis aeruginosa*. EC je podobná běžně používané chemické koagulaci, ale koagulační činidlo vzniká přímo v upravované vodě elektrochemickým rozpouštěním hliníkové či železné elektrody. K experimentům byla použita připravená modelová voda s koncentracemi COM 5,5 a 8,5 mg/L. Požadované hodnoty konduktivity (4,5 mS/cm) bylo dosaženo přidavkem NaCl. Pokud byla upravována hodnota  $KNK_{4,5}$ , dělo se tak pomocí  $NaHCO_3$ . pH bylo ovlivňováno přidavkem HCl a NaOH. Experimenty byly prováděny vsádkově za použití katody z nerezové oceli a anody z hliníku nebo železa. Množství dávkovaného činidla bylo ovlivňováno velikostí elektrického proudu procházejícího elektrodami. Separace vloček probíhala sedimentací a následným odstředěním. Obsah COM byl měřen jako TOC, nadávkované a reziduální kovové ionty byly analyzovány pomocí ICP-OES. Bylo zjištěno, že průběh reakce a účinnost odstranění COM závisí zejména na pH a množství a typu aplikovaného koagulačního činidla. Nezanedbatelnou roli hraje i konduktivita roztoku, počáteční koncentrace COM, hodnota  $KNK_{4,5}$  a způsob separace vzniklých vloček. Za optimalizovaných podmínek (hliníková anoda, počáteční pH 6,5, dávka 6 mg/L Al) bylo dosaženo až 43% účinnosti odstranění TOC, přičemž koncentrace reziduálního Al činila 0,15 mg/L a splňovala tak limit pro pitnou vodu (0,2 mg/L). EC se na základě výsledků výzkumu jeví jako slibná alternativa běžně používané chemické koagulace a zasluhuje další pozornost.

## **Abstract**

*Many drinking water treatment facilities face problems with algal organic matter (AOM) due to eutrophication of the environment and frequent occurrence of algal blooms. AOM can cause deterioration of water organoleptic properties, but the main threat is the potential for acting as a precursor of toxic disinfection by-products (DBPs). The presented master thesis deals with the possibility of using electrocoagulation (EC) – an innovative electrochemical method – to remove cellular organic matter (COM) produced by cyanobacteria *Microcystis aeruginosa* from drinking water. EC is similar to widely used chemical coagulation, the difference is that during EC the coagulant is produced by electrochemical dissolution of an iron or an aluminum electrode. Synthetic water with COM concentration of 5.5 and 8.5 mg/L of TOC was used for the experiments. The target value of conductivity (4.5 mS/cm) was reached by addition of NaCl. pH of the solution was adjusted by HCl and NaOH. During some of the experiments, NaHCO<sub>3</sub> was added to increase the ANC<sub>4.5</sub>. The experiments were conducted in a batch mode with a stainless-steel cathode and an aluminum or an iron anode. The coagulant dosage was regulated by applied electric current passing through the electrodes. Flocs were separated by sedimentation and centrifugation. COM concentration was measured as TOC value. Concentrations of dosed and residual metal ions were analyzed by ICP-OES. It was confirmed that the reaction pathway and the efficacy of COM removal strongly depends on pH and the type and amount of the applied coagulant. Solution conductivity, initial COM concentration, ANC<sub>4.5</sub> value and flocs separation method were also important. The highest achieved TOC removal efficacy under optimized conditions (aluminum anode, initial pH 6.5, Al dose 6 mg/L) was 43 %. The concentration of residual Al was 0.15 mg/L, remaining well under the official limit for drinking water (0.2 mg/L). According to the results of the experiments, EC appears as a promising alternative to the commonly used chemical coagulation and it deserves further attention.*

# Obsah

Seznam obrázků a tabulek .....	6
Seznam zkratk .....	7
1. Úvod .....	8
1.1 Cíle práce a hypotézy.....	8
2. Teoretická část.....	10
2.1 Přírodní organické látky v povrchových vodách.....	10
2.1.1 AOM .....	10
2.1.2 AOM a pitná voda.....	11
2.1.3 Složení AOM .....	12
2.1.4 Vlastnosti AOM.....	13
2.1.5 COM sinice <i>Microcystis aeruginosa</i> .....	15
2.2 Metody odstraňování AOM z vody.....	16
2.2.1 Adsorpce na aktivní uhlí .....	16
2.2.2 Membránová filtrace.....	17
2.2.3 Koagulace .....	17
2.3 Elektrokoagulace .....	18
2.3.1 Mechanismus .....	20
2.3.2 Reakce pro hliníkovou a železnou anodu.....	21
2.3.3 Odstraňování přírodních organických látek .....	22
3. Experimentální část.....	24
3.1 Materiál a metodika .....	24
3.1.1 Použité chemikálie .....	24
3.1.2 COM sinice <i>Microcystis aeruginosa</i> .....	24
3.1.3 Odběr a analýza vzorků .....	25
3.1.4 EC aparatura .....	26
3.1.5 Kalibrační křivky dávkování železa a hliníku.....	27
3.1.6 Sklenicové optimalizační zkoušky .....	28
3.1.7 Pomocné agregační činidlo .....	31
3.2 Výsledky a diskuse .....	31
3.2.1 Kalibrační křivky dávkování železa a hliníku.....	31
3.2.2 Separace vloček sedimentací .....	33
3.2.3 Železná anoda – vliv pH.....	34
3.2.4 Železná anoda – vliv výše dávky .....	38
3.2.5 Hliníková anoda – vliv pH .....	40
3.2.6 Hliníková anoda – vliv výše dávky .....	43
3.2.7 Konduktivita roztoku .....	48
3.2.8 Pomocné agregační činidlo .....	49
4. Závěr.....	51
5. Reference .....	53

# Seznam obrázků a tabulek

Obrázek 1: Poměr hydrofilní neutrální, hydrofilní nabité, transfilní a hydrofobní složky AOM...	14
Obrázek 2: Elektrokoagulační aparatura.....	26
Obrázek 3: Elektrokoagulační cela s připojenými elektrodami.....	27
Obrázek 4: Kalibrační přímka dávkování hliníku při konstantní době dávkování (t) 60 s.....	32
Obrázek 5: Kalibrační přímka dávkování hliníku při konstantním aplikovaném elektrickém proudu (I) 1 A .....	32
Obrázek 6: Kalibrační přímka dávkování železa při konstantní době dávkování (t) 60 s.....	33
Obrázek 7: Kalibrační přímka dávkování železa při konstantním aplikovaném elektrickém proudu (I) 1 A .....	33
Obrázek 8: Závislost účinnosti odstranění TOC na počátečním pH při dávce 6 mg/L Fe.....	35
Obrázek 9: Porovnání počátečního a koncového pH a příslušné procentuální hodnoty odstranění TOC při dávce 6 mg/L Fe .....	35
Obrázek 10: Závislost účinnosti odstranění TOC na počátečním pH při dávce 6 mg/L Fe.....	36
Obrázek 11: Porovnání počátečního a koncového pH a příslušné procentuální hodnoty odstranění TOC při dávce 6 mg/L Fe .....	37
Obrázek 12: Závislost účinnosti odstranění TOC na dávce Fe při počátečním pH 6,5 .....	38
Obrázek 13: Závislost účinnosti odstranění TOC na dávce Fe při počátečním pH 6,5 .....	39
Obrázek 14: Závislost účinnosti odstranění TOC na dávce Fe při počátečním pH 7,5 .....	40
Obrázek 15: Závislost účinnosti odstranění TOC na počátečním pH při dávce 6 mg/L Al .....	41
Obrázek 16: Porovnání počátečního a koncového pH a příslušné procentuální hodnoty odstranění TOC při dávce 6 mg/L Al.....	41
Obrázek 17: Závislost účinnosti odstranění TOC na počátečním pH při dávce 6 mg/L Al .....	42
Obrázek 18: Porovnání počátečního a koncového pH a příslušné procentuální hodnoty odstranění TOC při dávce 6 mg/L Al.....	42
Obrázek 19: Závislost účinnosti odstranění TOC na dávce Al při počátečním pH 6,5 .....	43
Obrázek 20: Závislost účinnosti odstranění TOC na dávce Al při počátečním pH 6,5 .....	44
Obrázek 21: Závislost účinnosti odstranění TOC na dávce Al při počátečním pH 8,5 .....	45
Obrázek 22: Závislost účinnosti odstranění TOC na dávce Al při počátečním pH 8,5 .....	45
Obrázek 23: Závislost účinnosti odstranění TOC na dávce Al při počátečním pH 6,5 .....	46
Obrázek 24: Závislost účinnosti odstranění TOC na dávce Al při počátečním pH 6,5 .....	47
Obrázek 25: Závislost účinnosti odstranění TOC (černě) a napětí mezi elektrodami (zeleně, vedlejší osa y) na konduktivitě roztoku.....	49
Obrázek 26: Vliv přídatku flokulantu na procentuální účinnost odstranění TOC.....	50
Tabulka 1: Koagulace COM sinice <i>Microcystis aeruginosa</i> . Reakční podmínky a účinnost. ....	18
Tabulka 2: Použité chemikálie.....	24
Tabulka 3: Přehled použitých metodik.....	29

# Seznam zkratek

Běžně používané značky chemických prvků a symboly fyzikálních jednotek a veličin soustavy SI nejsou uváděny.

AC	aktivní uhlí (Activated Carbon)
AOM	organické látky produkované řasami a sinicemi (Algal Organic Matter)
apod.	a podobně
atd.	a tak dále
COM	buněčné organické látky (Cellular Organic Matter)
Da	Dalton, atomová hmotnostní jednotka, 1/12 atomové hmotnosti uhlíku <sup>12</sup> C
DOC	rozpuštěný organický uhlík (Dissolved Organic Carbon)
DOM	rozpuštěné organické látky (Dissolved Organic Matter)
EC	elektrokoagulace/elektrokoagulační (Electrocoagulation)
MW	molekulová hmotnost (Molecular Weight)
např.	například
NOM	přírodní organické látky (Natural Organic Matter)
POM	nerozpuštěné organické látky (Particulate Organic Matter)
RCF	relativní odstředivá síla (Relative Centrifugal Force)
resp.	respektive
RPM	počet otáček za minutu (Rotation Per Minute)
SD	směrodatná odchylka (Standard Deviation)
TC	celkový uhlík (Total Carbon)
TIC	celkový anorganický uhlík (Total Inorganic Carbon)
TOC	celkový organický uhlík (Total Organic Carbon)
VOC	těkavé organické látky (Volatile Organic Compounds)

# 1. ÚVOD

---

Jedním z velkých problémů současnosti je lidskou činností způsobený nadměrný přísun živin do ekosystémů neboli eutrofizace. Ve vodních ekosystémech může eutrofizace vyvolat přemnožení fytoplanktonu, tedy mikroskopických řas a sinic, a vznik tzv. vodního květu. V konečném důsledku dochází k poklesu biodiverzity vodního společenstva, k hospodářským ztrátám spojeným s úhyny ryb či nemožností postiženou vodní nádrž využít k rekreačním účelům.

Problematika vodních květů a toxických látek, které produkují sinice, se ovšem nejvíce dotýká produkce pitné vody. V České republice je více než polovina pitné vody vyráběna úpravou vody z povrchových zdrojů [1], které jsou eutrofizací potenciálně ohroženy. Vzhledem k tomu, že zásoby podzemních vod v důsledku klimatických změn a vysoké spotřeby v posledních letech spíše klesají [2], význam povrchové vody bude v budoucnu zřejmě ještě narůstat.

Látky, které mikroskopické řasy a sinice produkují (AOM, Algal Organic Matter), komplikují zásobování obyvatelstva pitnou vodou více způsoby. Některé z těchto látek zapříčiňují nepříjemnou chuť a zápach vody, jiné jsou přímo toxické. AOM také fungují jako prekurzor vedlejších produktů dezinfekce vody. Jedná se o toxické sloučeniny vznikající při použití dezinfekčních činidel jako je např. chlor nebo ozón ve vodě, která není zcela zbavena organických látek [3].

Jednou ze sinic, které se na našem území hojně vyskytují, je *Microcystis aeruginosa*. Na konci léta bývá dominantním zástupcem fytoplanktonu například ve vodní nádrži Švihov na řece Želivka, která slouží jako zdroj pitné vody pro 1,5 milionu lidí [4].

## 1.1 CÍLE PRÁCE A HYPOTÉZY

Tato diplomová práce se zabývá možností využití inovativní elektrochemické metody – elektrokoagulace – k odstranění buněčné organické hmoty sinic během procesu úpravy pitné vody.

Cílem práce je zejména:

- Pomocí experimentů s připraveným roztokem o známých koncentracích cílových látek (tzv. modelová voda) ověřit vhodnost elektrokoagulace pro odstraňování buněčné organické hmoty produkované sinicí *Microcystis aeruginosa* z pitné vody.



- Optimalizovat parametry procesu tak, aby bylo dosaženo co nejvyšší účinnosti odstranění těchto látek. Jedná se zejména o pH, konduktivitu, výši dávky koagulačního činidla, materiál elektrod.

Byly stanoveny následující hypotézy:

- Pomocí elektrokoagulace lze odstraňovat organickou hmotu řas a sinic z modelové vody.
- Elektrokoagulace může konkurovat běžně používanému chemickému srážení.

## 2. TEORETICKÁ ČÁST

---

### 2.1 PŘÍRODNÍ ORGANICKÉ LÁTKY V POVRCHOVÝCH VODÁCH

Pojem povrchová voda zahrnuje veškerou vodu vyskytující se na zemském povrchu, tedy vodu ve vodních tocích a v nádržích, jezerech a rybnících a dále i vodu mořskou. Jak jsou rozdílná prostředí, ve kterých se povrchová voda vyskytuje, tak i její složení závisí na mnoha faktorech, zejména na geologické stavbě podloží, na charakteru a složení sedimentů na dně a půd v okolí, na botanických poměrech dané oblasti, na množství srážek a příronu podzemních vod. Důležitým faktorem je i lidská činnost, především průmysl, zemědělství nebo vypouštění odpadních vod.

Významnou složkou povrchových vod jsou organické látky přírodního původu (NOM – Natural Organic Matter). Část těchto látek je přítomna ve formě nerozpuštěných částic (POM – Particulate Organic Matter), zbytek tvoří rozpuštěné látky (DOM – Dissolved Organic Matter). Tyto nás z hlediska použití a úpravy vody zajímají více, protože jejich odstraňování je náročnější. Z hlediska chemické stavby se jedná o různorodou směs aromatických i alifatických uhlovodíků s funkčními skupinami amidovými, karboxylovými, hydroxylovými, ketonickými a dalšími. Hranice mezi POM a DOM byla dohodou stanovena na 0,45  $\mu\text{m}$  [5]. DOM může být alochtonního i autochtonního původu. Alochtonní látky se do vody dostávají z okolního prostředí, jedná se zejména o výluhy z půdního humusu, tlejícího listí a dřeva. Většinou ve vodách převažují a jsou hůře biodegradabilní. Naproti tomu autochtonní látky vznikají přímo ve vodě jako produkty metabolismu vodních organismů (rostlin, řas, živočichů i bakterií) a dekompozice odumřelých buněk [5].

V přírodních vodách převažují huminové látky (huminové kyseliny a fulvokyseliny), tvoří 50 – 75 % DOM [6, 7]. Poměr huminových a nehuminových látek (stejně jako samotná koncentrace DOM) se ovšem může měnit v závislosti na roční době, během vegetačního období se zvyšuje podíl nehuminových látek a koncentrace DOM stoupá, a to zejména v eutrofních vodách [8].

#### 2.1.1 AOM

Za vzestup koncentrace nehuminových látek ve vegetačním období je zodpovědný rozvoj fytoplanktonu, který produkuje tzv. Algal Organic Matter (AOM) [8]. Fytoplankton představuje ve vodách základní článek potravního řetězce. Je primárním producentem biomasy a pomocí fotosyntézy přeměňuje anorganický uhlík z oxidu uhličitého na organickou hmotu. Část tohoto

organického uhlíku je buňkami průběžně vylučována do vody jako extracelulární organická hmota (Extracellular Organic Matter, EOM), jedná se o produkty metabolismu fytoplanktonu. Větší část vzniklého organického uhlíku tvoří biomasu fytoplanktonu. Při odumírání fytoplanktonu se do vody v důsledku lýze buněk uvolňují buněčné organické látky (Cellular Organic Matter, COM; někdy též IOM, Intracellular Organic Matter). Rapidní nárůst jejich koncentrace hrozí zejména při masivním odumírání fytoplanktonu na konci vegetační sezóny. Ve zvýšené míře se ovšem mohou uvolňovat do vody i při některých procesech při úpravě vody, které vedou k poškození buněk fytoplanktonu, například při předoxidaci ozonem či chlorem [9, 10].

Opět se jedná o různorodou skupinu látek obsahující polysacharidy, oligosacharidy, monosacharidy, proteiny, peptidy, aminokyseliny, nukleové kyseliny, lipidy, organické kyseliny, aldehydy, ketony a další [11–13]. Vzhledem k tomu, že součástí fytoplanktonu bývají i sinice, může AOM obsahovat i sinicemi produkováné cyanotoxiny, nejčastěji microcystiny či anatoxiny [14, 15]. Typické koncentrace AOM v povrchových vodách sloužících jako zdroj pitné vody uváděné v literatuře se pohybují okolo hodnot 3 – 8 mg/l DOC (rozpuštěný organický uhlík, Dissolved Organic Carbon) [8, 16].

### 2.1.2 AOM a pitná voda

AOM představuje problém hlavně z hlediska zásobení obyvatelstva pitnou vodou. Problematický je obsah látek, které se běžným procesem úpravy pitné vody nedaří odstranit a které vedou ke zhoršeným organoleptickým vlastnostem vody nebo dokonce k její závadnosti ze zdravotního hlediska. Dalším problémem je narušení technologických procesů úpravy vody [12]. Zvýšený obsah AOM způsobuje zanášení membrán, např. při použití membránových procesů k odsolování mořské vody [17, 18]. Dále může snižovat účinnost koagulace ostatních látek, případně narušovat adsorpci ostatních látek na aktivní uhlí [12, 19].

Fytoplankton, zejména sinice, je zdrojem těkavých organických látek (VOC, Volatile Organic Compounds), které způsobují nepříjemnou chuť a zápach vody, ale i např. ryb v ní ulovených. Tyto látky nejsou toxické, ale zcela pochopitelně u lidí vyvolávají nedůvěru a odpor [20, 21].

Významné zdravotní riziko představují toxiny produkováné sinicemi – cyanotoxiny. Jedná se o jejich sekundární metabolity a do vody jsou nejvíce uvolňovány při odumírání sinic. Vzájemně se liší co do typu toxicity, chemické struktury i velikosti molekul [22]. Hepatotoxické microcystiny jsou cyklické peptidy o molekulové hmotnosti (MW – Molecular Weight) kolem 1000 daltonů (Da,

1/12 atomové hmotnosti uhlíku <sup>12</sup>C). Vytvářejí je sinice rodu *Microcystis*, *Anabaena*, *Nostoc* a další. Anatoxin-a je silný neurotoxin, jedná se o bicyklický sekundární amin o MW pouhých 165 Da a produkují ho hlavně sinice rodu *Anabaena* [14]. Mezi další významné cyanotoxiny patří např. hepatotoxin nodularin, neurotoxický alkaloid saxitoxin nebo hepato- a nefrotoxický cylindrospermopsin [22].

Další zdravotní riziko představují vedlejší produkty dezinfekce vody (DBP – Desinfection Byproducts). AOM zde působí jako prekurzory tvorby těchto látek, společně se zbytkem NOM a s antropogenními polutanty jako jsou např. pesticidy, léčiva nebo detergenty. Ke vzniku DBP dochází při použití dezinfekčních činidel jako je chlor, chloramin, ozón a další [3]. Vznikají zejména trihalomethany a haloctové kyseliny, hydrazin, nitrosaminy. Většina z nich je karcinogenní a vykazuje i akutní toxicitu [23].

### 2.1.3 Složení AOM

Složení AOM v přírodních vodách je variabilní. AOM produkované jednotlivými organismy se liší v závislosti na jejich druhu a růstové fázi, růstových podmínkách a dostupnosti živin [4, 8, 13]. Při pěstování fytoplanktonu v laboratorních podmínkách rozeznáváme čtyři růstové fáze – lagová fáze, exponenciální fáze, stacionární fáze a fáze odumírání. Během lagové neboli klidové fáze se mikroorganismy adaptují na nové podmínky a množí se jen pomalu. Rychlost růstu populace se postupně zvyšuje, až se stane exponenciální (exponenciální fáze). S ubývajícemi živinami rychlost růstu opět klesá, až během stacionární fáze dosahuje rovnováhy a počet mikroorganismů se nemění. Nakonec se v důsledku vyčerpání živin dostavuje fáze odumírání, kdy je růstová rychlost nižší než rychlost odumírání a populace se snižuje [23]. Jednotlivé růstové fáze se od sebe liší co do typu i množství produkované AOM [4, 13, 23]. Poměr COM:EOM vzrůstá v pozdějších fázích růstu, kdy ve zvýšené míře dochází k odumírání a lýzi buněk [13, 24].

Mnoho prací pro zjednodušení dělí AOM na proteinovou a neproteinovou složku [25–28]. Proteinová složka je tvořena proteiny a peptidy, v neproteinové složce převažují polysacharidy, oligosacharidy a monosacharidy [24]. Lipidy se v rozpuštěné AOM vyskytují ve velmi nízkých koncentracích z důvodu jejich špatné rozpustnosti ve vodě [26].

Proteinová složka tvoří významnou část AOM a podle dostupných studií [26, 27] je její odstraňování při úpravě vody snazší. Zkoumané studie zabývající se podílem proteinové složky AOM v kulturách různých druhů fytoplanktonu [4, 13, 24, 26, 27] zjistily významné rozdíly mezi jednotlivými druhy. Rozsivka *Melosira sp.* produkovala AOM obsahující pouze 16 % proteinů

(měřeno jako podíl DOC), zatímco v AOM sinice *Microcystis aeruginosa* bylo zjištěno přes 60 % proteinů [13]. COM obvykle obsahuje větší podíl proteinů než EOM (resp. celková AOM). Pivokonský a kol. [4] uvádějí pro sinici *Microcystis aeruginosa* v AOM 47 %, v COM 63 %, pro rozsivku *Fragilaria crotonensis* v AOM 42 %, v COM 53 % a pro zelenou řasu *Chlamydomonas geitleri* v AOM 28 %, v COM 33 %. Podle jiné studie může podíl proteinové části u sinice *Microcystis aeruginosa* dosahovat 66 % [24]. Zároveň se obvykle podíl proteinů zvyšuje s rostoucím stářím kultury, toto bylo pozorováno pro sinice *Microcystis aeruginosa* a *Anabaena flos-aqua* a zelenou řasu *Scenedesmus quadricauda* [10, 16]. Ovšem další zelená řasa, *Chlorella vulgaris*, vykazovala opačný trend, když během exponenciální fáze růstu AOM obsahovalo 53 % proteinů a později během stacionární fáze pouze 40 % [13]. Ve stejné studii je pro *Microcystis aeruginosa* udáváno 40 % v exponenciální fázi a 64 % ve stacionární [13]. Nárůst podílu proteinů v pozdějších růstových fázích je zřejmě způsoben zvýšením podílu COM v celkovém AOM v důsledku vyššího odumírání mikroorganismů [4].

Významnou složkou neproteinové AOM jsou polysacharidy. Jsou tvořeny především stavebními jednotkami glukózy, manózy, galaktózy, xylózy, ramnózy [29, 30]. Glukóza tvoří jak glykogen, zásobní látku sinic, tak škrob, zásobní látku zelených a červených řas. Typ a množství polysacharidů v AOM se podobně jako u proteinů liší v závislosti na druhu mikroorganismu a fázi růstu [30, 31].

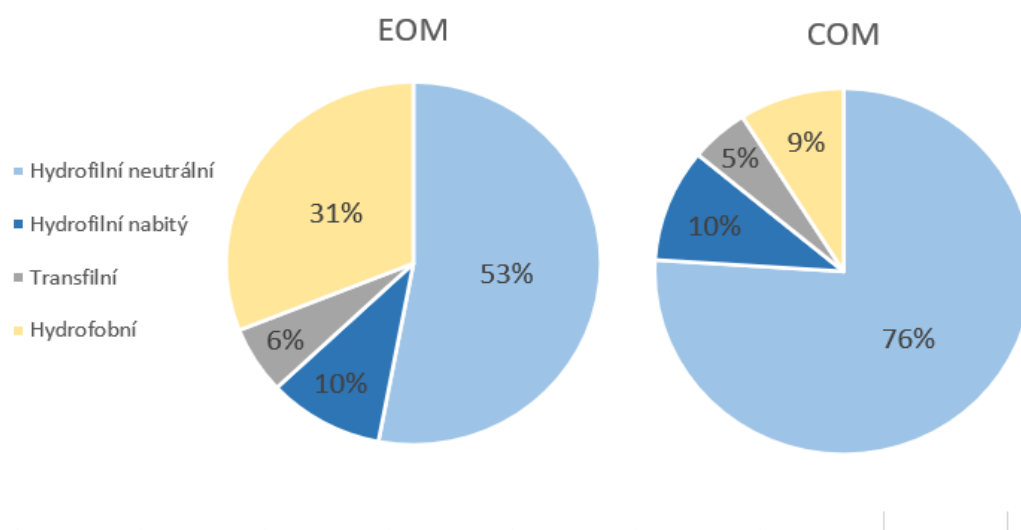
#### 2.1.4 Vlastnosti AOM

Z hlediska odstraňování AOM z vody jsou důležité její fyzikálně chemické vlastnosti, zejména molekulová hmotnost obsažených látek, jejich povrchový náboj a afinita k vodě.

Molekulová hmotnost AOM má velmi široký rozsah, pohybuje se od několika set daltonů po více jak 1000 kDa [13, 24, 27, 32]. Henderson a kol. [13] v rámci své studie porovnávací skladbu AOM různých druhů fytoplanktonu zjistili velkou variabilitu mezi jednotlivými druhy. AOM sinice *Microcystis aeruginosa* obsahovala 25 % látek větších než 500 kDa, v případě zelené řasy *Chlorella vulgaris* pouze 3 %. Látek menších než 1 kDa měla zastoupeno nejvíce rozsivka *Asterionella formosa*, a to 81 %, pro porovnání *Microcystis aeruginosa* pouze 38 % (vše měřeno jako poměr DOC). Pivokonský a kol. [4] zkoumali sinici *Microcystis aeruginosa*, rozsivku *Fragilaria crotonensis* a zelenou řasu *Chlamydomonas geitleri* a zjistili, že se vzrůstajícím stářím kultury se snižuje podíl nízkomolekulárních látek v EOM, zatímco podíl vysokomolekulárních látek stoupá. COM obsahuje o poznání méně nízkomolekulárních látek a více vysokomolekulárních než EOM.

Vysokomolekulární látky se obvykle z vody odstraňují lépe, než látky nízkomolekulární, to platí pro proteinovou [27] i neproteinovou [26] složku AOM.

Afinitou AOM k vodě se zabývá řada studií [4, 13, 17, 33, 34], jejichž výsledky shrnuje Pivokonský a kol. [12] (Obrázek 1). Zkoumány byly různé druhy fytoplanktonu (hlavně sinice, ale i zelené řasy a rozsivky). Autoři se shodují na výrazné převaze hydrofilních sloučenin, které tvoří více než 60 % EOM [17, 34] a více než 85 % COM [4, 34]. Podíl hydrofobních sloučenin je výrazně nižší v COM (kolem 10 %) než v AOM (kolem 30 %) u stejného druhu organismu [4, 33, 34]. Henderson a kol. [13] došli k závěru, že za hydrofobicitu jsou zodpovědné hlavně proteiny s MW větší než 500 kDa. Dále uvádějí, že podíl hydrofobních a hydrofilních látek většinou zůstával stejný během exponenciální i stacionární růstové fáze, nicméně v případě zelené řasy *Chlorella vulgaris* se podíl hydrofobních látek snížil o polovinu.



Obrázek 1: Poměr hydrofilní neutrální, hydrofilní nabitý, transfilní a hydrofobní složky AOM. Porovnání EOM a COM. Upraveno podle [12].

Povrchový náboj určuje interakce molekul s ostatními částicemi ve vodě a chování molekul při koagulaci, adsorpci na ostatní částice i na membrány během membránové filtrace [12]. Polarita a velikost povrchového náboje molekuly je určena přítomností polárních funkčních skupin, které jsou schopny přijímat nebo odštěpovat protony v závislosti na hodnotě pH (např. karboxylové, hydroxylové, aminové). AOM jako celek nese záporný náboj, a to v rozsahu pH 2 – 10, přičemž se v tomto rozsahu s rostoucím pH zvyšovalo množství záporného náboje. To je zřejmě dáno přítomností kyselých funkčních skupin schopných odštěpovat proton a tedy nést záporný náboj (karboxylová, hydroxylová, thiolová atd.) [13, 35]. Henderson a kol. [13] zjistili, že velikost náboje závisí na druhu, který AOM produkuje, a na jeho růstové fázi. Dále uvádějí, že

hustota náboje souvisí s afinitou k vodě a že za hustotu náboje v AOM jsou zodpovědné hydrofilní látky, nejspíše polysacharidy obsahující karboxylovou skupinu (–COOH). To je v kontrastu k NOM, kde je vysoká hustota náboje přisuzována hydrofobním huminovým kyselinám a fulvokyselinám.

Peptidy a proteiny mohou nést jak kladný, tak záporný povrchový náboj. Jedná se totiž o amfoterní sloučeniny obsahující skupiny schopné proton jak odštěpit (kyselé skupiny) tak přijmout (zásadité skupiny, schopné nést kladný náboj, např. aminová). Jejich celkový náboj závisí na hodnotě pH. Důležitou roli zde hraje veličina zvaná izoelektrický bod, která je definována jako takové pH roztoku, při kterém je celkový povrchový náboj molekuly nulový. Při nižším pH bude mít molekula kladný náboj, při vyšším pH záporný. Pro peptidy a proteiny v COM sinice *Microcystis aeruginosa* byly naměřeny hodnoty izoelektrických bodů v rozmezí 4,8 – 8,1 [27]. Proteiny a peptidy tedy přispívají ke zvyšování množství záporného náboje s rostoucím pH, které bylo zmíněno výše.

#### 2.1.5 COM sinice *Microcystis aeruginosa*

V experimentální části diplomové práce se budu zabývat COM sinice *Microcystis aeruginosa*. Jedná se o běžného zástupce fytoplanktonu, hojného ve vodních květech na konci léta. COM produkovanou touto sinicí se zabývá řada prací [4, 24, 27, 33, 34].

Bylo zjištěno, že COM *Microcystis aeruginosa* obsahuje 79 – 87 % hydrofilních látek, 9 – 15 % hydrofobních a 1 – 6 % transfilních [4, 33, 34]. Podle Pivokonského a kol. [4] 63 % z COM tvoří proteiny a peptidy, zbytek neproteinové látky. Proteinová/peptidová část obsahuje 38 % látek o MW 3 – 10 kDa a 22 % proteinů větších než 100 kDa. Neproteinovou část tvoří ze 36 % látky s MW menší než 1 kDa a ze 35 % látky s MW větší než 100 kDa. Z celkové COM je tedy zhruba 13 % látek o MW menší než 1 kDa a 27 % látek s MW větší než 100 kDa. Oproti tomu Li a kol. [34] zjistili v celkové COM 27 % látek menších než 1 kDa a 31 % látek větších než 800 kDa.

V COM byly nalezeny proteiny s MW 21, 85, 234, 395, 470 kDa a větší než 900 kDa [24]. Izelektrické body proteinů a peptidů odpovídaly pH v rozmezí 4,8 – 8,1 [27].

Rozdíly ve výsledcích mohou být způsobeny použitou analytickou metodou, případně odlišnými kultivačními podmínkami a původem kmenů sinice. Procenta byla vždy udávána jako podíl celkového DOC.

## 2.2 METODY ODSTRAŇOVÁNÍ AOM Z VODY

Úprava pitné vody je poměrně složitý technologický proces, jehož podoba závisí na kvalitě vstupní vody. Dále je popsán tzv. konvenční způsob úpravy pitné vody. Surová pitná voda může pocházet jak z povrchových, tak z podzemních zdrojů. Po jejím přivedení na úpravnu dojde k předúpravě spočívající zejména v úpravě pH. Poté se do vody aplikuje koagulační činidlo, nejčastěji soli hliníku či železa, aby se odstranil zákal a větší organické látky. Vzniklé vločky se separují sedimentací a flotací. Následuje filtrace přes pískové filtry a hygienické zabezpečení (dezinfekce). Před dezinfekcí může být předřazeno dočištění od zbytkových látek, mikropolutantů, těžkých kovů apod. v podobě adsorpce na aktivním uhlí či zeolitech nebo pomocí membránové filtrace [36].

Pokud je voda čerpána z povrchového zdroje se zvýšeným výskytem AOM, lze její obsah omezit čerpáním z různých hloubek tak, abychom se vyhnuli eufotické vrstvě, kde je shromážděna většina fytoplanktonu. Klíčovou roli při úpravě vody hraje koagulace, která se k odstraňování AOM používá nejběžněji. Dalšími možnostmi jsou adsorpce na aktivní uhlí, membránové procesy a elektrokoagulace [36].

### 2.2.1 Adsorpce na aktivní uhlí

Adsorpce na aktivní uhlí (AC, Activated Carbon), ve formě granulí či prášku, je při úpravě vody hojně využívaná. Jedná se o proces, při kterém se látky původně rozpuštěné v roztoku akumulují na povrchu adsorbentu. Uplatňují se zde nescifické van der Waalovy síly, ale i vznik vodíkových můstků a další procesy. AC je oblíbeným adsorbentem pro svůj velký měrný povrch, vysokou adsorpční kapacitu a povrchovou reaktivitu [36].

Adsorpce na AC se často aplikuje společně s jinou technologií. Zhang a kol. [37] zkoumali použití práškového AC společně s membránovou ultrafiltrací. Zjistili, že AC zvyšuje účinnost odstranění DOC z AOM o 11 % a toxického microcystinu dokonce o 41 %. To odpovídá zjištění, že látky s nízkou MW se obecně pomocí AC odstraňují snáze než látky větší [12].

Zajímavé je využití biologického aktivního uhlí (BAC, Biological Activated Carbon). Jedná se o AC, na jehož povrchu se nachází specifické společenstvo mikroorganismů. Jeho složení je ovlivněno teplotou a obsahem živin v substrátu. Tato metoda pak kombinuje adsorpci s biodegradními schopnostmi mikroorganismů [38]. Lze s ní dosáhnout snížení obsahu AOM, ale hlavně až 90% odstranění microcystinu [39].



### 2.2.2 Membránová filtrace

Principem membránové filtrace je rozdělení směsi na základě rozdílného odporu jejích složek při průchodu membránou. Látky s nízkým odporem projdou do permeátu, zatímco zbytek zůstane jako retentát před membránou. Přes porézní membránu látka prochází pomocí pórů, v případě neporézní membrány se musí látka v materiálu membrány rozpustit a poté se pomocí difúze dostat na druhou stranu. Při úpravě vody je nejběžnější ultrafiltrace, jejíž hnací silou je rozdíl hydrostatických tlaků na obou stranách membrány, podobně jako u nanofiltrace a reverzní osmózy. Naopak při dialýze je průchod látek přes membránu dán rozdílem elektrických potenciálů [36].

Membránová filtrace se dnes při úpravě vody využívá stále více. Lze ji úspěšně použít k odstraňování buněk řas, ale AOM způsobují zanášení membrán a snižují průtok skrz ně [40, 41]. Aby bylo možné membránovou filtraci použít i během období s vysokým výskytem řas a sinic (tvorba vodního květu bývá častá na konci léta), je nutné optimalizovat postup čištění membrán, nebo předřadit další stupeň čištění, např. koagulaci, adsorpci nebo elektrokoagulaci [12, 42].

### 2.2.3 Koagulace

Při konvenční úpravě pitné vody hraje klíčovou úlohu v odstranění AOM koagulace spojená se separací vzniklých vloček. Využití nalezne i jako předstupeň jiných technologických procesů, např. adsorpce na aktivní uhlí nebo membránové filtrace [12].

Koagulaci lze definovat jako soubor procesů, při kterých pomocí interakce koagulačního činidla s rozpuštěnými nebo suspendovanými částicemi vzniká suspenze větších vloček neboli agregátů. Tyto vločky již jsou dostatečně velké, aby je bylo možno z vody odstranit fyzikálními procesy jako je sedimentace, flotace či filtrace. Při koagulaci nejprve dochází k destabilizaci částic roztoku zmenšením či odstraněním odpudivých sil, které mezi nimi působí. Následuje jejich agregace do větších celků, umožněná setkáváním částic v důsledku míchání vody a dále van der Waalsovými silami, které vznikající agregát drží pohromadě [43, 44].

Jako koagulační činidla se v praxi nejčastěji používají hydrolyzující soli hliníku a železa, např. síran železnatý ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), síran železitý ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), síran hlinitý ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) apod. Dále lze využít předpolymerizovaná činidla jako je polyaluminium chlorid (PACl) nebo polyaluminium sulfát (PAS). Ta vznikají částečnou polymerizací hlinitých či železitých solí [43].

Koagulací buněk řas a sinic se zabývá řada studií, které se shodují na vysoké účinnosti procesu, a to přes 90 % [45–49]. Koagulace AOM je obecně složitější a je dosahováno nižších

účinností. Navíc s tím, jak se liší vlastnosti a složení AOM v závislosti na druhu organismu, růstové fázi a životních podmínkách, mění se i účinnost koagulace. Účinnost se mění i s tím, zda se jedná o EOM, COM nebo jejich směs, případně o proteinovou či neproteinovou frakci [26, 27, 45, 50–53]. Henderson a kol. [45] koagulovali pomocí síranu hlinitého AOM zelené řasy *Chlorella vulgaris*, sinice *Microcystis aeruginosa* a rozsivky *Asterionella formosa* a dosáhli odpovídajících účinností 71 %, 55 % a 46 % při dávkách 0,8, 1,2 a 1,5 mg Al<sup>3+</sup>/mg DOC, to vše při pH 7. Zhao a kol. [50] zkoumali koagulaci EOM a COM šesti druhů řas a sinic za použití síranu hlinitého o dávce 0,38 mg Al<sup>3+</sup>/mg DOC pro pH 5 – 8 . Nejvyšší účinnosti zjistili pro pH 5 – 6. Mezi EOM jednotlivých druhů byly rozdíly v účinnosti koagulace až 60 %, mezi COM až 40 %, přičemž pro COM bylo dosaženo nižších účinností než pro EOM. Načeradská a kol. [26] koagulovali neproteinovou COM *Chlorella vulgaris* pomocí PACl a síranu hlinitého. Po optimalizaci reakčních podmínek dosáhli pouze 25% účinnosti, hlavně z toho důvodu, že COM této řasy obsahuje velký podíl látek s nízkou MW (60% DOC tvořené látkami o MW menší než 3 kDa), které jsou koagulací obtížně odstranitelné. To odpovídá zjištění Pivokonského a kol. [27, 51], že proteinová část COM je koagulací snáze odstranitelná, než neproteinová část.

Koagulací COM sinice *Microcystis aeruginosa* se zabývá několik studií [27, 50–52]. Z Tabulka 1 je patrné, že účinnost odstranění DOC se nejčastěji pohybuje mezi 40 a 50 % a reakce dobře probíhá v mírně kyselém pH. Koagulací proteinové/peptidové části COM se zabývali Pivokonský a kol. [27]. Dosáhli výrazně vyšší účinnosti. Z toho vyplývá, že peptidy a proteiny jsou koagulací lépe odstranitelné než neproteinová část COM.

Tabulka 1: Koagulace COM sinice *Microcystis aeruginosa*. Reakční podmínky a účinnost.

Koagulační činidlo	Dávka Al nebo Fe (mg/mg DOC)	pH	Účinnost odstranění DOC (%)	Reference
síran hlinitý	0,32	5	59	[50]
síran hlinitý	0,65	6,0-7,0	42	[52]
síran železitý	1,3	5,8-6,8	48	[52]
síran hlinitý	0,57	6,5-7	41	[51]
síran železitý	2	6-6,5	46	[51]

## 2.3 ELEKTROKOAGULACE

V této diplomové práci se zabývám elektrokoagulací (EC), jakožto elektrochemickou metodou odstraňování polutantů z vody. Technologie není nová, v praxi byla využívána již roku

1889 na čističce odpadních vod v Londýně. K odpadní vodě byla přidávána mořská voda. Z chloridu sodného z mořské vody byl elektrolýzou generován plynný chlor přispívající k dezinfekci zpracovávané vody. Ve dvacátých až čtyřicátých letech minulého století vznikaly první ojedinělé úpravní pitné vody využívající EC [54].

EC je v mnoha směrech podobná chemické koagulaci. Rozdílem je generování koagulačního činidla *in-situ* elektrochemickým rozpouštěním kovové elektrody. Zároveň s koagulací se zde uplatňuje řada elektrochemických jevů, např. elektrochemický rozklad vody, oxidační a redukční reakce, elektroforetická migrace iontů apod., což z EC činí komplexní proces [55].

EC má velký potenciál pro průmyslové využití, především díky relativní konstrukční jednoduchosti technologie, nenáročnosti na obsluhu a většinou i nízkým nárokům na elektrickou energii [44, 56]. Bez zásadních problémů lze technologii zavést v kontinuálním provozu s vysokou mírou automatizace [57, 58], případně i v podobě energeticky nezávislé jednotky využívající solární či větrnou energii [59–62]. Další výhodou je relativně nízká produkce kalu, který dobře sedimentuje a snadno se odvodňuje. Většinou není nutné do vody přidávat žádné další chemické látky a odpadá tak riziko sekundárního znečištění. Vyčištěná voda bývá bez barvy a zápachu. Vločky produkované při EC bývají větší a stabilnější než při chemické koagulaci [44].

Nevýhodou EC technologie může být nutnost pravidelné výměny anody z důvodu jejího elektrochemického rozpouštění. Zpracovávaná voda dále musí mít dostatečnou konduktivitu [44]. Problémem vznikajícím zejména při kontinuálním, průtočném provozu je také pasivace elektrod, případně zanášení elektrodových kazet nečistotami. To může vést k nutnosti mechanického čištění, proplachů apod. [63]. Rizikem spojeným s úpravou pitné vody by mohl být potenciální vznik DBP při EC. Elektrolýzou roztoku s obsahem chloridových iontů může jejich oxidací vznikat  $\text{Cl}_2$  (plynný chlor), dále reagující s vodou na  $\text{HClO}$  (kyselina chlorná) nebo  $\text{ClO}^-$  (chlornanový anion) [64]. Všechno to jsou silná dezinfekční činidla, která mohou reagovat s AOM za vzniku DBP [65].

Pomocí EC lze vodu zbavit řady různorodých kontaminantů. Úspěšně bylo testováno odstraňování různých kovových iontů jak z modelové vody [66, 67] tak z vody odpadní [68, 69] či podzemní [57, 70]. Další studie indikují možnosti využití EC pro zpracování vody obsahující textilní barviva [71, 72], minerální oleje [73], farmaceutika ibuprofen, paracetamol [74] nebo tetracyklin [75], kyselinu perfluorooktanovou (PFOA) [76, 77] apod.

V oblasti úpravy pitné vody se úspěšně experimentuje zejména s odstraňováním fluoridů [78, 79] a arsenu [80], případně dusičnanů a síranů [81]. Řada prací se zabývá přírodními organickými látkami, o těch bude pojednáno v následující kapitole.

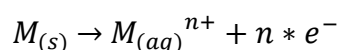
### 2.3.1 Mechanismus

Přestože je EC používána a zkoumána již více než 100 let, detailní porozumění mnohým jevům a dějům není stále úplné. Důvodem je zejména komplexita elektrochemických procesů a jejich provázanost s koagulací a flotací [73]. Většina studií se soustředí na její optimalizaci pro odstranění konkrétních polutantů.

Mechanismus EC je velmi podobný koagulaci. Hlavní odlišností je způsob aplikace koagulačního činidla. Zatímco při klasické koagulaci se do čištěné vody dávkuje soli hliníku či železa, při EC koagulační činidlo vzniká elektrochemickým rozpouštěním kovové elektrody přímo ve vodě [44]. Proces EC můžeme rozdělit do následujících hlavních kroků:

- Vznik koagulačního činidla
- Destabilizace kontaminantů a suspendovaných částic, rozbití emulzí
- Agregace destabilizovaných fází do vloček

Koagulační činidlo je generováno elektrochemickou cestou. Při průchodu elektrického proudu kovovou anodou (kladně nabitá elektroda) jsou z ní uvolňovány kationty tohoto kovu podle obecné rovnice, kde M zastupuje kov:

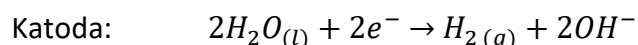
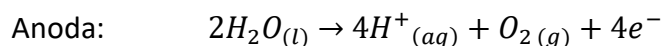


Z rovnice je patrné, že se jedná o oxidační reakci. Vzniklé kovové ionty ve vodném prostředí rychle hydrolyzují za vzniku hydroxidů a polymerních hydroxidů a hydratovaných oxidů, které jsou účinnými koagulanty [56].

Aby mohlo dojít k agregaci částic kontaminantů, je nutné jejich dostatečné přiblížení. Tomu brání odpuzivé elektrostatické síly, které v případě stabilizovaného systému převládají. Při destabilizaci dochází k jejich potlačení. Hlavním mechanismem je zde nábojová neutralizace pomocí opačně nabitého iontu. Poté nic nebrání přiblížení částic a díky převaze přitažlivých elektrostatických sil, van der Waalsových sil apod. začíná docházet k jejich shlukování do vloček (agregátů). Dalším mechanismem vedoucím k odstranění částic kontaminantu je jejich adsorpce na hydratované oxidy a polymerní hydroxidy. Při vysokých dávkách koagulantu může docházet i k tzv. enmeshment, při kterém jsou částice kontaminantu zachycovány ve sraženině koagulantu

[43, 56]. Vločky vzniklé agregací mohou být následně odstraněny sedimentací, flotací, filtrací či jejich kombinací [44].

Procesy destabilizace a agregace odpovídají koagulaci. Při EC ale probíhají i další reakce. Jednou z nich je elektrolýza vody, při níž vzniká na anodě plynný kyslík a na katodě plynný vodík podle následujících rovnic [56]:

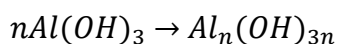
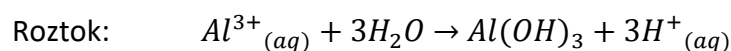
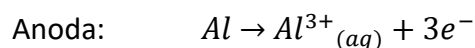


Vznikající bublinky plynů mohou způsobit unášení vloček k hladině (flotace) a usnadnit tak jejich separaci. Podle některých autorů ovšem k elektrolýze vody na anodě nedochází a plynný kyslík při EC nevzniká [42, 55]. Na katodě může dále docházet k redukci polutantů a na anodě k jejich oxidaci [56]. Během EC je možné pozorovat další děje, jako je elektroforetická migrace iontů nebo chemické reakce kovových hydroxidů s polutanty, např. tvorba komplexních sloučenin, kdy polutant se chová jako ligand [44, 55].

### 2.3.2 Reakce pro hliníkovou a železnou anodu

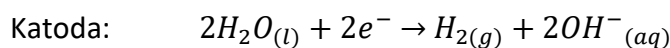
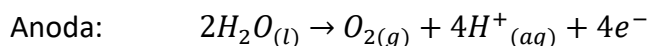
Jak již bylo uvedeno výše, při EC jsou využívány kovové elektrody, které se postupně spotřebovávají. Pokud EC probíhá při stejnosměrném proudu a nedochází k přepínání polarity, zajímá nás hlavně materiál anody, která je rozpouštěna. (Přepínání polarity se někdy aplikuje kvůli prodloužení životnosti elektrod a omezení jejich pasivace [63].) Nejčastěji používané jsou hliníkové a železné anody, ale v poslední době se experimentuje i s různými slitinami na bázi hořčíku nebo hliníku [73].

Při použití hliníkové anody nejprve vzniká hlinitý kationt ( $\text{Al}^{3+}$ ), který prakticky okamžitě hydrolyzuje na hydroxid hlinitý ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) a dále vznikají jeho polymerní formy ( $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$ ), jak popisují následující rovnice [44]:



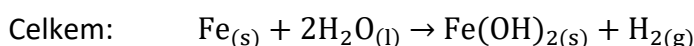
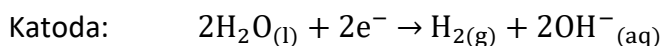
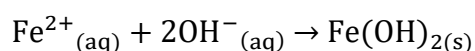
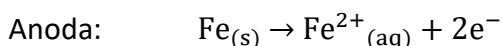
V závislosti na pH roztoku se v něm mohou vyskytovat další ionty, jako např.  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$  nebo  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . Dále mohou vznikat různé dimerní a polymerní hlinité hydroxokomplexy gelovité struktury, které mohou efektivně odstraňovat polutanty pomocí nábojové neutralizace i enmeshmentu [44, 82].

Elektrolýza vody probíhá následovně [56]:

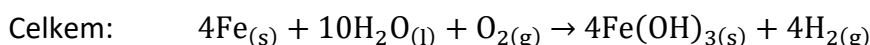
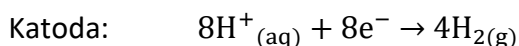
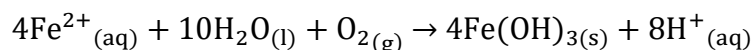
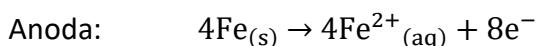


Při použití železné anody dochází ke vzniku gelovité suspenze hydroxidu železnatého ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) a hydroxidu železitého ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ). Oba se uplatňují jako účinná koagulační činidla. Mechanismy jejich vzniku popisují následující rovnice [44]:

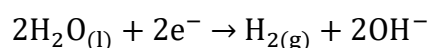
Vznik hydroxidu železnatého:



Vznik hydroxidu železitého:



V obou případech navíc na anodě probíhá elektrolýza vody:



V závislosti na pH roztoku se zde podobně jako v případě hliníku mohou vyskytovat další ionty, např.  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  a  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  nebo  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ .

### 2.3.3 Odstraňování přírodních organických látek

EC představuje atraktivní alternativu pro odstraňování NOM z přírodních povrchových vod. Řada studií se zabývala NOM jako celkem, ve kterém ovšem převažují huminové látky, jiní autoři využili modelové vody obsahující pouze huminové látky [83]. Vepsäläinen a kol. [84] zjistili, že na účinnost odstranění NOM má vliv hlavně pH vody a použitá hustota elektrického náboje. Vliv teploty byl zanedbatelný a projevoval se rychlejším rozpouštěním anody za vyšší teploty. Feng a kol. [85] s úspěchem eliminovali huminové kyseliny z modelové vody za použití hliníkových

elektrod, jako klíčový parametr označují opět pH a dále proudovou hustotu. Vik a kol. [54] porovnávali odstranění huminových látek pomocí EC a koagulace síranem hlinitým. Obě metody se jim jevily jako rovnocenné, za výhodu EC považovali podstatně nižší produkci kalu.

EC se může uplatnit i jako metoda sklizení pěstovaných mikroskopických řas, ať už určených pro konzumaci či výrobu biopaliv [86–89]. Lucáková a kol. [87] hodnotí EC jako účinnou a výrazně levnější alternativu centrifugace, která je běžně používaná při sklizni řas určených k potravinářskému zpracování. Podobně lze EC využít, pokud chceme buňky řas či bakterií z vody pouze odstranit [65, 90]. Fuente a kol. [91] aplikovali EC na kulturu sinice *Microcystis aeruginosa* obsahující toxin microcystin-LR. Buňky sinic byly odstraňovány procesem nábojové neutralizace, zatímco koncentrace toxinu snížena nebyla. Roli zde hrála i skutečnost, že při porušení buněk sinic dochází k uvolnění toxinu zevnitř buněk do roztoku.

Využití EC pro odstraňování AOM je zatím dost vzácné. Rafiee a kol. [92] se zabývali AOM směsné kultury zelených řas. Dosáhli účinnosti odstranění DOC 47 %, a to za použití železných elektrod. Účinnost pro hliníkové elektrody byla o něco nižší. Zároveň zjistili, že se EC odstranil větší podíl sacharidů než proteinů. Autoři zmíněné práce sice neprovedli kompletní optimalizaci parametrů procesu, nicméně potvrdili potenciál EC v oblasti odstraňování AOM.

### 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část práce se věnuje ověření možnosti využití elektrokoagulace k odstranění COM sinice *Microcystis aeruginosa* z pitné vody. Experimenty byly provedeny s připraveným roztokem o známých koncentracích jak cílových látek, tak dalších příměsí (tzv. modelová voda). Cílem bylo optimalizovat parametry procesu tak, aby bylo dosaženo co nejvyšší účinnosti odstranění COM (vyjádřeno jako TOC) a zároveň co nejnižší koncentrace zbytkového koagulačního činidla (vyjádřeno jako koncentrace Al nebo Fe), a dále porovnat metodu elektrokoagulace s klasickou chemickou koagulací.

#### 3.1 MATERIÁL A METODIKA

##### 3.1.1 Použité chemikálie

Seznam použitých chemikálií je uveden v **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů..**

Tabulka 2: Použité chemikálie.

Název	Vzorec	Výrobce	Čistota
chlorid sodný	NaCl	Lach-Ner s. r. o.	p. a.
hydrogenuhličitan sodný	NaHCO <sub>3</sub>	PENTA s. r. o.	p. a.
kyselina chlorovodíková 35 %	HCl	Lach-Ner s. r. o.	p. a.
hydroxid sodný	NaOH	PENTA s. r. o.	p. a.
kyselina dusičná 65 %	HNO <sub>3</sub>	Lach-Ner s. r. o.	p. a.
methylořanž	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>3</sub> S	Lach-Ner s. r. o.	-
kyselina O-fosforečná 85 %	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	PENTA s. r. o.	tech.
Superfloc A-120 (anionický flukulant)	(směs)	Kemira	-

##### 3.1.2 COM sinice *Microcystis aeruginosa*

Pro účely diplomové práce jsem použila COM pocházející ze sinice *Microcystis aeruginosa*. COM mi byla laskavě poskytnuta Ústavem pro hydrodynamiku Akademie věd České republiky. Pro její získání byl použit kmen sinice *Microcystis aeruginosa* Zap. 2006/2, jehož inokulum poskytl Botanický ústav Akademie věd České republiky (Sbírka autotrofních organismů, CCALA). Sinice byly kultivovány ve skleněných nádobách o objemu 40 litrů za použití WC média, které je blíže popsáno v literatuře [93]. Kultivace probíhala při teplotě 20 °C a světelného cyklu 16 hodin světlo/8 hodin tma. Svíceno bylo osmi 40 W zářivkami o barevné teplotě 4200 K. Kultura byla míchána třepačkou při 20 RPM. Živné médium bylo kontinuálně obohacováno oxidem uhličitým



pomocí automatického dávkovače s pH kontrolou. Ke sklizení mikroorganismů došlo během stacionární růstové fáze 20. den kultivace.

Buňky sinice byly separovány z živného média 0,22  $\mu\text{m}$  membránovým filtrem Millipore a následně suspendovány v demineralizované vodě. COM z nich byla extrahována pomocí ultrazvukového homogénizátoru (UP400S, Hielscher Ultrasonics) v ledové lázni. Přístroj byl nastaven na 60% amplitudu při 240 W v pulzním módu po dobu 5 min. Zbylé nerozpuštěné látky odstranila filtrace 0,22  $\mu\text{m}$  membránovým filtrem. Filtrát byl desetinásobně zkoncentrován v rotační odparce (Laborota 4000 HB/G1) při 20 °C a následně uchováván při -18 °C.

### 3.1.3 Odběr a analýza vzorků

Vzorky jsem v průběhu experimentů odebírala automatickou pipetou. Pro stanovení celkového organického uhlíku (TOC) jsem odebírala 20 mL do skleněných vialek a vzorky okyselovala 0,4 mL 35% kyseliny chlorovodíkové (HCl). Pro stanovení rozpuštěných kovů (hliník, železo) jsem odebírala 5 mL vzorku do plastové vialky a naředila 5 mL 1% kyseliny dusičné (HNO<sub>3</sub>). Pro ředění koncentrovaných vzorků byla použita opět 1% kyselina dusičná.

Analýzy vzorků se zřetelem na TOC a obsah kovů byly realizovány pracovníky laboratoří Ústavu pro hydrodynamiku Akademie věd České republiky. pH, konduktivitu a celkovou kyselinovou neutralizační kapacitu (KNK<sub>4,5</sub>) jsem stanovovala sama v průběhu experimentů.

#### 3.1.3.1 Stanovení TOC a koncentrace kovů

Množství organických látek bylo stanovováno jako TOC pomocí analyzátoru TOC-L CPH Shimadzu, který hodnotu TOC získává jako rozdíl koncentrací celkového uhlíku (TC – Total Carbon) a anorganického uhlíku (TIC – Total Inorganic Carbon). Detekční limit byl 4  $\mu\text{g/L}$ .

Koncentrace rozpuštěných kovů byla měřena pomocí optického emisního spektrometru s indukčně buzeným plazmatem ICP-OES Agilent 5110. Hliník byl detekován při vlnové délce 396,2 nm, železo při 238,2 nm. Mez stanovitelnosti byla pro oba kovy 0,02 mg/L.

#### 3.1.3.2 Měření pH a konduktivity, stanovení KNK<sub>4,5</sub>

Měření pH a konduktivity vzorků jsem prováděla pomocí digitálního multiparametrového měřiče WTW Multi 3420. Tento přístroj využívá pro měření pH kombinovanou skleněnou elektrodu WTW SenTix 940. Konduktivitu přístroj měří pomocí digitální IDS vodivostní sondy.

Hodnotu  $KNK_{4,5}$  jsem stanovovala titrací roztokem 0,1 M kyseliny chlorovodíkové (HCl) s využitím methylooranže jako indikátoru.

### 3.1.4 EC aparatura

Experimenty jsem realizovala pomocí následující aparatury (Obrázek 2Obrázek 3):

- Laboratorní programovatelný zdroj stejnosměrného elektrického proudu Aim TTI Instruments CPX400DP, maximální výstupní proud 20 A, maximální výstupní napětí 60 V, výkon 840 W
- Katoda z nerezové oceli, anoda z hliníku, anoda ze železa – všechny tvaru válečku o průměru 1 cm a délce 20 cm, z toho ponořeno v roztoku bylo vždy pouze 8 cm
- Skleněná EC cela s dvojitými stěnami o pracovním objemu 0,5 L
- Magnetické míchadlo



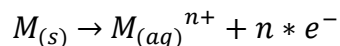
Obrázek 2: Elektrokoagulační aparatura: zdroj elektrického proudu a elektrokoagulační cela.



Obrázek 3: Elektrokoagulační cela s připojenými elektrodami.

### 3.1.5 Kalibrační křivky dávkování železa a hliníku

Při EC je koagulační činidlo generováno *in-situ* elektrochemickým rozpouštěním kovové elektrody (anody) podle následující obecné rovnice, kde  $M$  zastupuje kov:



Množství rozpuštěného materiálu anody (a tedy nadávkovaného činidla) se teoreticky řídí Faradayovým zákonem, kde  $m$  je hmotnost rozpuštěného materiálu anody,  $I$  je velikost elektrického proudu,  $t$  je čas průběhu elektrolýzy,  $M$  je molární hmotnost kovových atomů anody,  $z$  je počet elektronů vyměněných při reakci a  $F$  je Faradayova konstanta [94]:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{z \cdot F}$$

Předchozí práce ukazují, že ne vždy tato teoretická hodnota odpovídá hmotnosti kovových iontů reálně uvolněných z anody [84, 95]. Z tohoto důvodu jsem přistoupila k sestrojení kalibračních křivek porovnávajících teoretické a reálné hodnoty.

Z Faradayova zákona lze odvodit, že množství nadávkovaného kovu můžeme ovlivnit změnami dvou parametrů: velikosti elektrického proudu procházejícího elektrodami a doby elektrolýzy. Pro každou anodu (hliníkovou a železnou) jsem tedy sestrojila dvě kalibrační závislosti:

- 1) závislost koncentrace iontů daného kovu na velikosti elektrického proudu ( $I$ ) při konstantní době elektrolýzy 60 s, rozsah  $I$  0,05 A – 1,75 A pro hliník a 0,05 A – 1 A pro železo

- 2) závislost koncentrace iontů daného kovu na době elektrolýzy (t) při konstantním I 1 A pro hliník a 0,4 A pro železo, rozsah t 5 s – 90 s

K sestavení kalibračních závislostí jsem použila vsádky o objemu 0,5 L demineralizované vody s konduktivitou upravenou pomocí chloridu sodného (NaCl) na hodnotu 4,5 mS/cm. Během procesu EC byla vsádka míchána magnetickým míchadlem při 700 RPM a vzorky pro analýzu rozpuštěných kovů jsem odebírala automatickou pipetou z prostředku objemu celý okamžitě po skončení elektrochemického dávkování.

### 3.1.6 Sklenicové optimalizační zkoušky

Pro experimenty jsem zvolila upravené metodiky sklenicových optimalizačních zkoušek, v anglické literatuře označovaných jako „jar tests“, které jsou běžně používány pro optimalizaci chemické koagulace a pro modelování úpravy vody na úpravně [27, 43]. Přehled použitých metodik je uveden v Tabulka 3 a jejich detailní popis v podkapitolách 3.1.6.1 až 3.1.6.3.

Pracovala jsem se vsádkami o objemu 0,5 L, jejichž základ tvořila demineralizovaná voda. Do ní jsem přidala takové množství koncentrované COM sinice *Microcystis aeruginosa*, abych získala požadovanou koncentraci DOC (5,5 mg/L a 8,5 mg/L). Konduktivitu roztoku jsem upravovala přidávkem chloridu sodného (NaCl) na hodnotu 4,5 mS/cm. Úpravu pH jsem realizovala dávkováním 0,1 M roztoků kyseliny chlorovodíkové (HCl) a hydroxidu sodného (NaOH). Pokud bylo upravováno KNK<sub>4,5</sub> na hodnotu 1,5 mmol/L, použila jsem k tomu přídavek 0,1 M roztoku hydrogenuhličitanu sodného (NaHCO<sub>3</sub>).

Do takto připraveného modelového roztoku jsem v EC cele nadávkovala požadované množství koagulačního činidla, tedy iontů hliníku či železa (1 mg/L – 15 mg/L; to odpovídá 0,03706 mmol/L – 0,55594 mmol/L pro hliník a 0,01791 mmol/L – 0,26858 mmol/L pro železo). Používala jsem konstantní dobu elektrolýzy 60 s a nadávkované množství iontů jsem regulovala změnou velikosti elektrického proudu procházejícího elektrodami, a to v rozsahu 0,04 A – 0,98 A. Během elektrolýzy byla vsádka míchána magnetickým míchadlem při 700 RPM. Poté jsem roztok převedla do skleněné kádinky a umístila do míchací kolony Stuart Flocculator SW6, kde proběhlo flokulační míchání.

Separace vloček proběhla pomocí sedimentace, odstředění v odstředivce s výkyvným rotorem (Sigma 6-15 H), případně jejich kombinací.

Železná anoda byla před každou sérií experimentů regenerována ponořením do 10% roztoku kyseliny fosforečné a následně opláchnuta demineralizovanou vodou, aby byla zbavena případné koroze. Hliníková anoda nebyla mezi experimenty nijak upravována.

Tabulka 3: Přehled použitých metodik.

	Úprava KNK <sub>4,5</sub>	Flokulační míchání	Sedimentace	Odstředění
<b>Metodika 1</b>	-	1 min 250 RPM 15 min 80 RPM	60 min	-
<b>Metodika 2</b>	-	1 min 250 RPM 15 min 80 RPM	-	3 min 4300 RCF
<b>Metodika 3</b>	na hodnotu 1,5 mmol/L pomocí 0,1 M roztoku NaHCO <sub>3</sub>	15 min 40 RPM	120 min	20 min 4300 RCF

### 3.1.6.1 Metodika 1

Do 520 mL demineralizované vody jsem přidala 2 mL koncentrované COM sinice *Microcystis aeruginosa* (počáteční koncentrace 5,5 mg/L TOC). Po promíchání magnetickým míchadlem jsem odebrala 20 mL vzorku na stanovení TOC. Do zbylých 500 mL jsem přidala 1,21 g chloridu sodného (NaCl) pro dosažení konduktivity 4,5 mS/cm. pH jsem upravila na požadovanou počáteční hodnotu přidávkem 0,1M roztoku hydroxidu sodného (NaOH) a 0,1M roztoku kyseliny chlorovodíkové (HCl). Do takto připraveného roztoku jsem nadávkovala koagulační činidlo (viz kapitola 3.1.6) a poté odebrala vzorek pro ověření množství nadávkováného činidla.

Flokulační míchání na míchací koloně proběhlo ve dvou fázích, nejprve rychlé míchání při 250 RPM po dobu 1 minuty a poté pomalé míchání při 80 RPM po dobu 15 minut.

Separace vloček byla realizována sedimentací po dobu 60 minut. Vzorky na determinaci zbytkového TOC a zbytkového kovu jsem odebrala automatickou pipetou z prostředku objemu vsádky.

### 3.1.6.2 Metodika 2

Do 520 mL demineralizované vody jsem přidala 2 mL koncentrované COM sinice *Microcystis aeruginosa* (počáteční koncentrace 5,5 mg/L TOC). Po promíchání magnetickým míchadlem jsem odebrala 20 mL vzorku na stanovení TOC. Do zbylých 500 mL jsem přidala 1,21 g chloridu sodného (NaCl) pro dosažení konduktivity 4,5 mS/cm. pH jsem upravila na požadovanou počáteční hodnotu přidáním 0,1M roztoku hydroxidu sodného (NaOH) a 0,1M roztoku kyseliny chlorovodíkové (HCl). Do takto připraveného roztoku jsem nadávkovala koagulační činidlo (viz kapitola 3.1.6) a poté odebrala vzorek pro ověření množství nadávkováného činidla.

Flokulační míchání na míchací koloně proběhlo ve dvou fázích, nejprve rychlé míchání při 250 RPM po dobu 1 minuty a poté pomalé míchání při 80 RPM po dobu 15 minut.

Separace vloček byla realizována odstředěním. Ze vsádky bylo odebráno 50 mL a odstředěno v odstředivce při 4300 RCF po dobu 3 minut. Z odstředěného množství byly odebrány vzorky automatickou pipetou z prostředku objemu.

### 3.1.6.3 Metodika 3

Do 510 mL demineralizované vody jsem přidala 7,8 mL 0,1 M roztoku hydrogenuhličitanu sodného ( $\text{NaHCO}_3$ ), což zvýšilo hodnotu  $\text{KNK}_{4,5}$  na 1,5 mmol/L. Dále jsem přidala koncentrovanou COM sinice *Microcystis aeruginosa*, a to buď 2 mL pro počáteční koncentraci TOC 5,5 mg/L, nebo 2 mL pro počáteční koncentraci TOC 8,5 mg/L. Po promíchání magnetickým míchadlem jsem odebrala 20 mL vzorku na stanovení TOC. Do zbylých 500 mL jsem přidala 1,16 g chloridu sodného (NaCl) pro dosažení konduktivity 4,5 mS/cm. pH jsem upravila na požadovanou počáteční hodnotu přidáním 0,1M roztoku hydroxidu sodného (NaOH) a 0,1M roztoku kyseliny chlorovodíkové (HCl). Do takto připraveného roztoku jsem nadávkovala koagulační činidlo (viz kapitola 3.1.6) a poté odebrala vzorek pro ověření množství nadávkováného činidla.

Flokulační míchání na míchací koloně spočívalo v 15 minutách míchání při 40 RPM.

Separace vloček byla realizována kombinací sedimentace a odstředění. Sedimentace probíhala po dobu 120 minut. Poté bylo ze vsádky pomocí automatické pipety a z prostředku objemu odebráno 50 mL a odstředěno v odstředivce při 4300 RCF po dobu 20 minut. Z odstředěného množství byly odebrány vzorky, a to opět automatickou pipetou a z prostředku objemu.

### 3.1.7 Pomocné agregační činidlo

Testovala jsem použití pomocného agregačního činidla – anionického flokulantu Superfloc A-120. Nejprve jsem jeho rozmícháním v demineralizované vodě vytvořila homogenní roztok o koncentraci 1 g/L. Ten jsem přidávala do vsádky sklenicové optimalizační zkoušky po skončení dávkování koagulačního činidla, ale před umístěním na míchací kolonu tak, abych dosáhla požadované koncentrace flokulantu, tzn. 0,05 mg/L a 1,5 mg/L. Zbytek postupu odpovídal Metodice 3 (viz podkapitola 3.1.6.3).

## 3.2 VÝSLEDKY A DISKUSE

V následujících kapitolách shrnuji výsledky práce zabývající se využitím elektrokoagulace k odstranění COM sinice *Microcystis aeruginosa* z pitné vody. Nejprve uvádím kalibrační křivky dávkování hliníku a železa (kapitola 3.2.1), potřebné pro jeho přesnou regulaci v průběhu experimentů. Následuje krátké shrnutí experimentů provedených podle Metodiky 1 (kapitola 3.2.2). Další kapitoly (3.2.3, 3.2.4) představují experimenty s využitím železné anody, které proběhly podle Metodiky 2 a 3. Výsledky získané za použití hliníkové anody jsou uvedeny v kapitolách 3.2.5 a 3.2.6, pro přehlednost a porovnatelnost opět společně pro Metodiku 2 a 3. Závěrečné dvě kapitoly se věnují vlivu konduktivity roztoku na proces EC a spotřebu elektrické energie (kapitola 3.2.7) a možnosti využití pomocného agregačního činidla (kapitola 3.2.8).

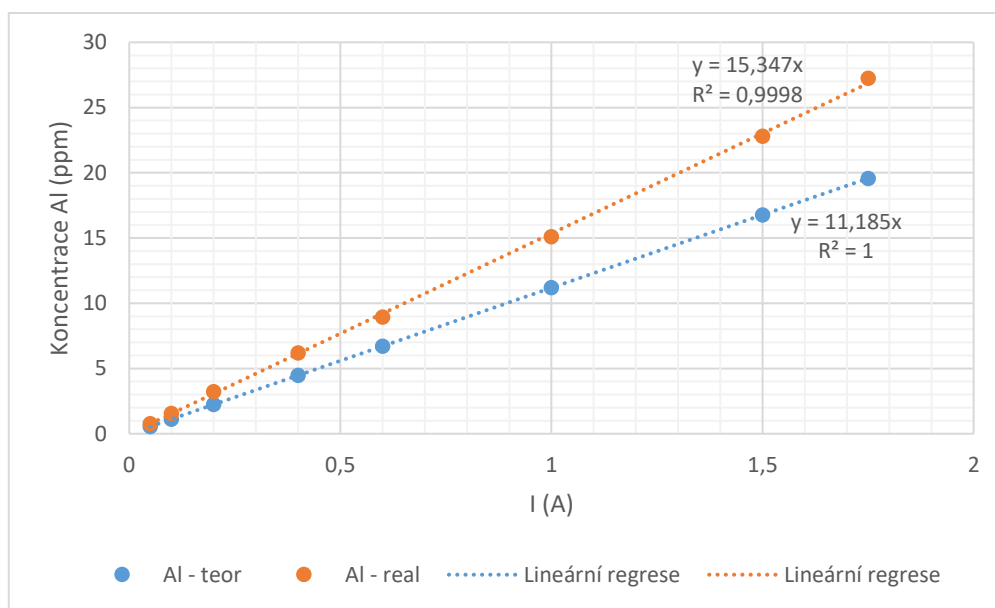
### 3.2.1 Kalibrační křivky dávkování železa a hliníku

Experimentálně zjištěné hodnoty dávkování hliníku a železa v závislosti na aplikovaném elektrickém proudu a době dávkování jsou zobrazeny na grafech na Obrázcích Obrázek 4 až Obrázek 7. Naměřenými body jsou proloženy přímkami získané metodou lineární regrese. Kalibrační přímkami jsou vždy porovnány s přímkou teoretických hodnot vypočtených pomocí Faradayova zákona. Rovnice obou přímek a hodnoty  $R^2$  jsou uvedeny grafech. Každý bod kalibrační přímkami je průměrem ze tří opakování.

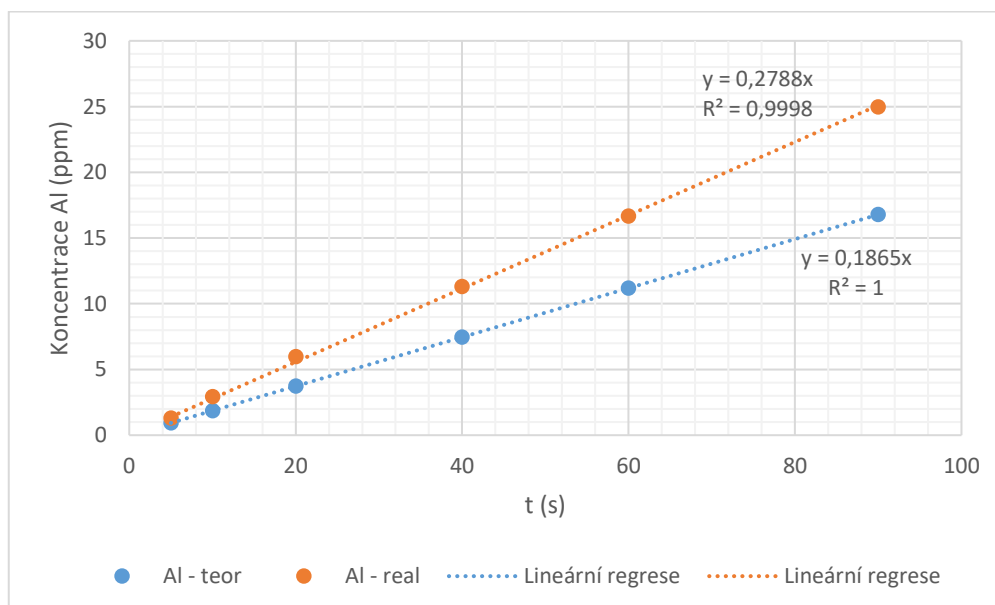
Z grafů na obrázcích Obrázek 4 Obrázek 5 je patrné, že množství nadávkovaného hliníku bylo vždy vyšší, než udává Faradayův zákon, a to v průměru o 44 %. To odpovídá hodnotám, které naměřili Vepsäläinen a kol. [84] při 20° C. Při nižších teplotách se odchylka od teoretických hodnot snižovala. Rozdíl mezi teoretickými a reálnými hodnotami autoři přisuzují uvolňování iontů hliníku nejen z povrchu anody, ale i z povrchu katody. To ovšem v případě mých experimentů

vysvětlením být nemůže, protože jsem pracovala s katodou z nerezové oceli. Bude se zde zřejmě uplatňovat jiný, dosud nepopsaný jev. Železná anoda naopak vykazovala nižší dávkování, než jaké předpovídá Faradayův zákon, jak ukazují grafy na obrázcích Obrázek 6 Obrázek 7. Rozdíl činil v průměru 20 % a byl patrně vyvolán částečnou pasivací povrchu elektrody.

Z těchto výsledků vyplývá, že se při experimentech s EC nelze spoléhat na vypočtené hodnoty dávkování, ale je nutné zjistit reálné hodnoty pro dané experimentální uspořádání.

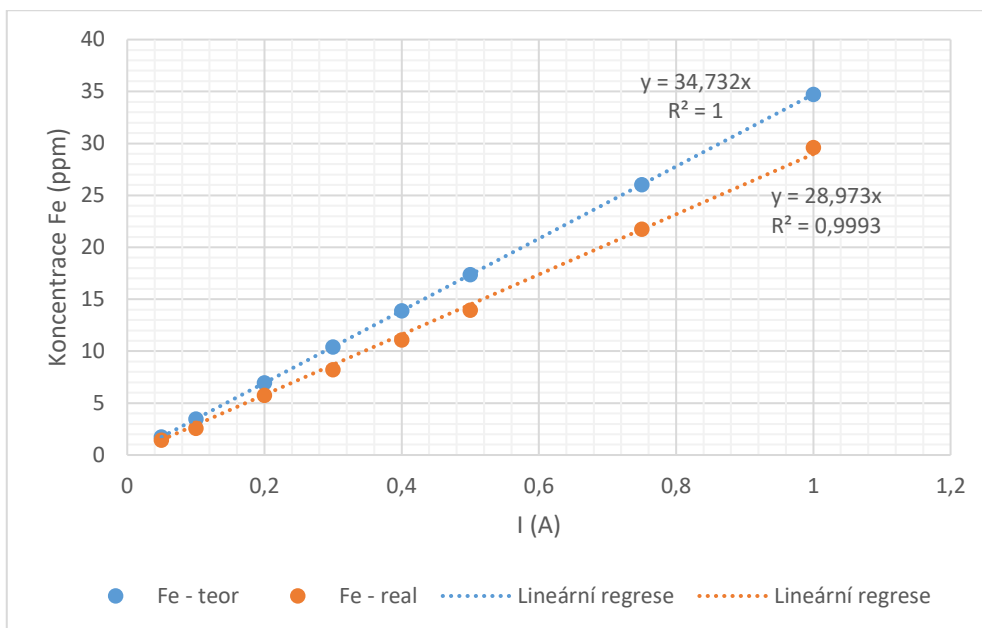


Obrázek 4: Kalibrační přímka dávkování hliníku při konstantní době dávkování (t) 60 s. Závislost výsledné koncentrace Al na aplikovaném elektrickém proudu (I) („Al - real“, oranžově) v porovnání s vypočtenými teoretickými hodnotami („Al – teor“, modře).

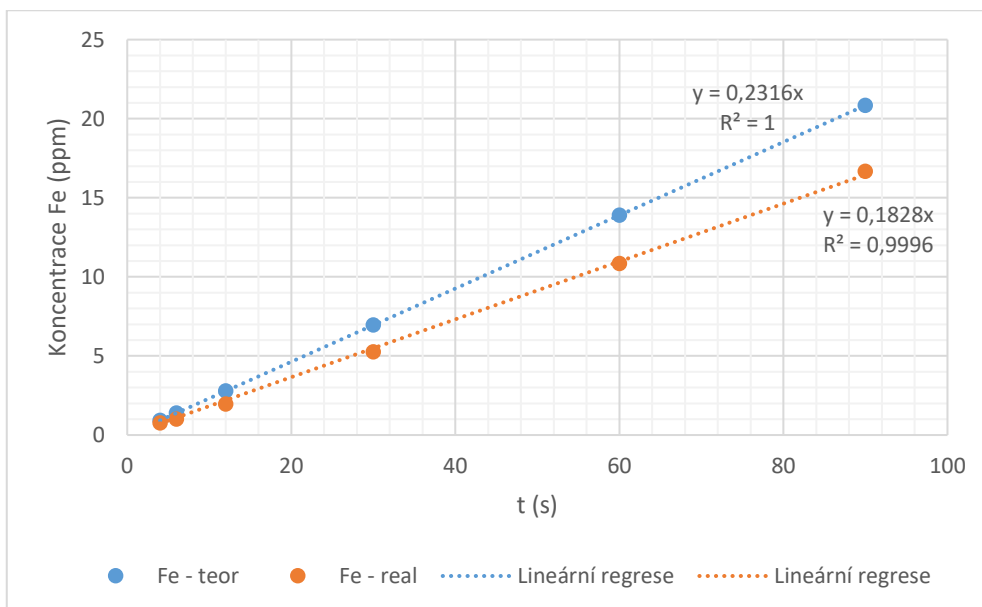


Obrázek 5: Kalibrační přímka dávkování hliníku při konstantním aplikovaném elektrickém proudu (I) 1 A. Závislost výsledné koncentrace Al na době dávkování (t) („Al - real“, oranžově) v porovnání s vypočtenými teoretickými hodnotami („Al – teor“, modře).





Obrázek 6: Kalibrační přímka dávkování železa při konstantní době dávkování (t) 60 s. Závislost výsledné koncentrace Fe na aplikovaném elektrickém proudu (I) („Fe - real“, oranžově) v porovnání s vypočtenými teoretickými hodnotami („Fe – teor“, modře).



Obrázek 7: Kalibrační přímka dávkování železa při konstantním aplikovaném elektrickém proudu (I) 1 A. Závislost výsledné koncentrace Fe na době dávkování (t) („Fe - real“, oranžově) v porovnání s vypočtenými teoretickými hodnotami („Fe – teor“, modře).

### 3.2.2 Separace vložek sedimentací

Nejprve jsem realizovala sérii experimentů podle Metodiky 1 (viz kapitola 3.1.6.1). Počáteční koncentraci TOC jsem zvolila 5,5 mg/L, což spadá do rozsahu typických koncentrací AOM ve vodách sloužících jako zdroj pitné vody [8, 16]. Experimenty jsem provedla bez úpravy počátečního pH, pro hliník i pro železo v rozsahu dávek 1 – 6 mg/L. Výsledné pH se pohybovalo

od 6,6 do 8,2 v závislosti na dávce Al/Fe. Separace vloček sedimentací po dobu 60 minut se ukázala naprosto nedostatečnou. Optickou kontrolou bylo ve vsádce pozorováno stále patrné množství vloček ve vznosu. Z analýzy vzorků vyplynuly velmi nízké účinnosti odstranění TOC, někdy dokonce záporné. Záporné hodnoty účinnosti lze vysvětlit právě přítomností vloček ve vzorcích a jejich opětovným rozpuštěním po okyselení vzorku či během jeho analýzy, čímž dojde ke zkoncentrování organických látek ve vzorku.

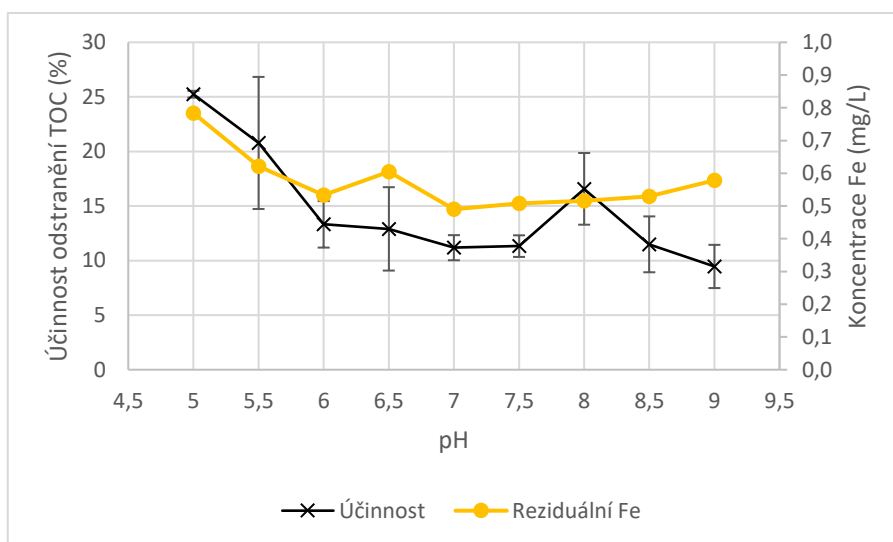
Vzhledem k tomu, že se ukázalo odstraňování vloček sedimentací jako nedostatečné, byl proces sedimentace při dalších pokusech nahrazen odstředěním při 4300 RCF po dobu 3 minut, jak je popsáno v kapitole 3.1.6.2 – Metodika 2. Posléze byla doba odstředění prodloužena na 20 minut a byla jí předřazena dvouhodinová sedimentace, jak popisuje kapitola 3.1.6.3 – Metodika 3.

### 3.2.3 Železná anoda – vliv pH

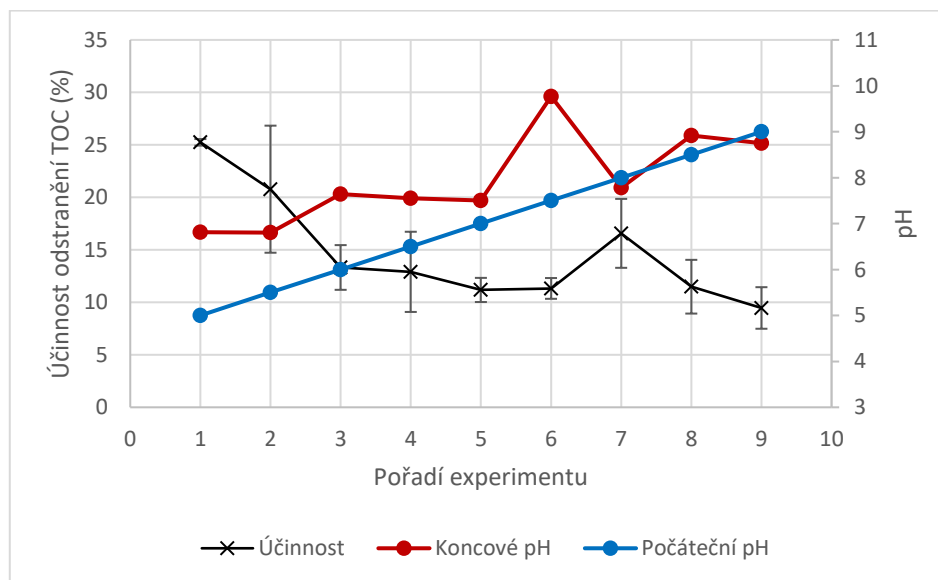
Pro zkoumání vlivu počátečního pH na účinnost procesu jsem zvolila dávku 6 mg/L, což odpovídá dávce často používané při pokusech s chemickou koagulací [50–52]. K vlivu pH na průběh procesu EC se vztahují grafy na Obrázcích Obrázek 8: Závislost účinnosti odstranění TOC na počátečním pH (černě) při dávce 6 mg/L Fe. Závislost koncentrace reziduálního Fe na počátečním pH (žlutě, vedlejší osa y). Průměr ze 3 opakování  $\pm$  SD. až Obrázek 11: Porovnání počátečního a koncového pH a příslušné procentuální hodnoty odstranění TOC při dávce 6 mg/L Fe a počáteční hodnotě TOC 5,5 mg/L. Na ose x vyneseno pořadí experimentu, na hlavní ose y účinnost odstranění TOC (černě), na vedlejší ose y pH, a to počáteční modře a koncové červeně. Průměr ze 3 opakování  $\pm$  SD., přičemž první dva byly získány podle Metodiky 2 (kapitola 3.1.6.2), zatímco druhé dva podle Metodiky 3 (kapitola 3.1.6.3).

Graf na Obrázek 8 ukazuje, jak se mění v závislosti na počátečním pH účinnost odstranění TOC a koncentrace reziduálního Fe. Graf na Obrázek 9 se vztahuje ke stejným experimentům, ale kromě účinnosti je zde zobrazeno porovnání počátečního a koncového pH. Koncové pH jsem měřila ve vzorcích po odstředění. Z grafů je patrné, že účinnost se zvyšujícím se počátečním pH spíše klesá, s výjimkou pH 8, kde se nalézá lokální maximum. Nejvyšší účinnosti, a to 25 %, bylo dosaženo při počátečním pH 5, kterému odpovídá koncové pH 6,8. Toto maximum účinnosti však bylo doprovázeno maximální koncentrací zbytkového Fe, a to 0,78 mg/L. Množství zbytkového Fe nikdy nekleslo pod 0,5 mg/L, což stále více než dvojnásobně překračuje mezní hodnotu obsahu Fe v pitné vodě (0,2 mg/L), danou vyhláškou Ministerstva zdravotnictví [96]. pH se při EC ve

většině případů výrazně zvýšilo, např. z počátečního pH 6 na koncové 7,6. Výjimka leží v alkalické oblasti pH 8 – 9, kdy se koncové pH zvýšilo jen mírně, nebo dokonce mírně snížilo. Při těchto experimentech, provedených podle Metodiky 2, se projevovала poměrně velká rozkolísanost výsledků, a to jak v rozptylu účinnosti jednotlivých měření, tak v rozptylu koncového pH, který dosáhl maximální hodnoty SD (směrodatná odchylka, Standard Deviation) 1,16 (při počátečním pH 8).

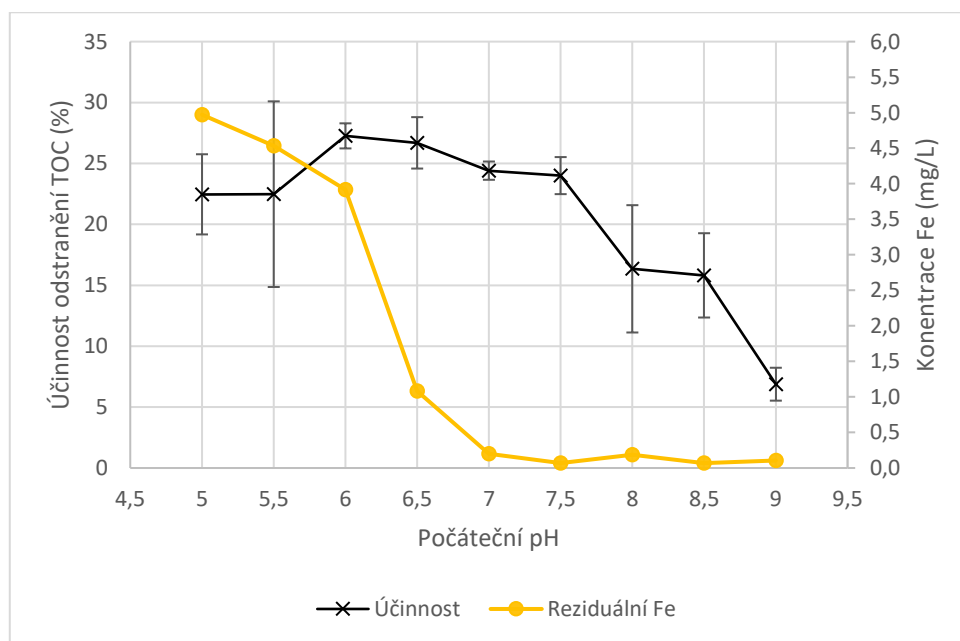


Obrázek 8: Závislost účinnosti odstranění TOC na počátečním pH (černě) při dávce 6 mg/L Fe. Závislost koncentrace reziduálního Fe na počátečním pH (žlutě, vedlejší osa y). Průměr ze 3 opakování  $\pm$  SD. Podle Metodiky 2.

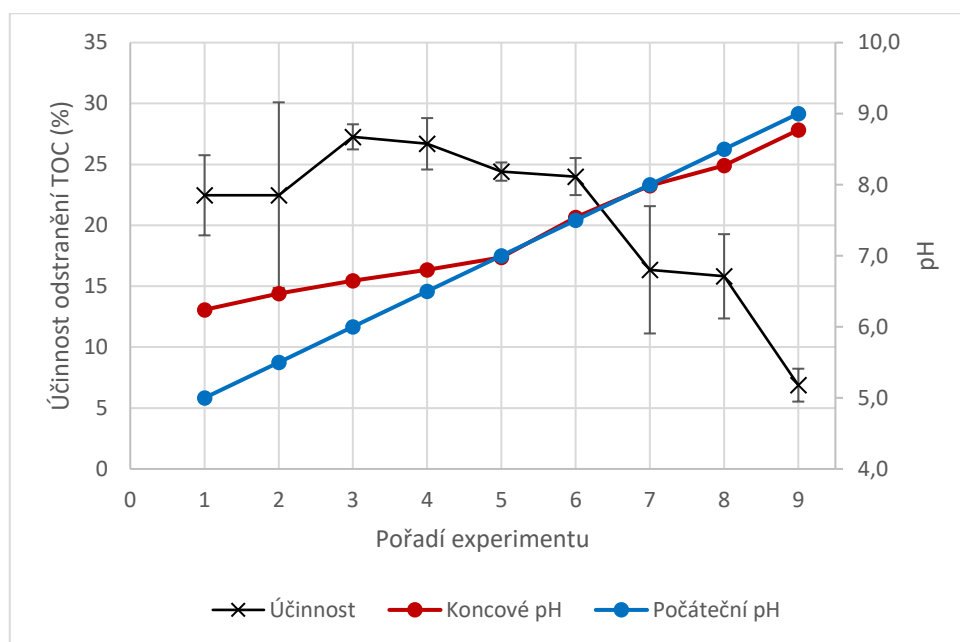


Obrázek 9: Porovnání počátečního a koncového pH a příslušné procentuální hodnoty odstranění TOC při dávce 6 mg/L Fe. Na ose x vyneseno pořadí experimentu, na hlavní ose y účinnost odstranění TOC (černě), na vedlejší ose y pH, a to počáteční modře a koncové červeně. Průměr ze 3 opakování  $\pm$  SD. Podle Metodiky 2.

Grafy na obrázcích Obrázek 10 Obrázek 11 byly získány podle Metodiky 3. Největší změnou oproti předchozím pokusům je zde upravení  $\text{KNK}_{4,5}$  na hodnotu 1,5 mmol/L přidáním 0,1M roztoku hydrogenuhličitanu sodného ( $\text{NaHCO}_3$ ). Dále se pro účinnější separaci vloček prodloužilo odstředění na 20 minut a předcházela mu dvouhodinová sedimentace. Koncové pH jsem měřila po skončení sedimentace. Tentokrát bylo nejvyšší účinnosti odstranění TOC (27 %) dosaženo při počátečním pH 6 (koncové pH 6,7), ale vidíme zde zároveň velmi vysoký obsah zbytkového Fe (3,9 mg/L), jako ostatně v celé mírně kyselé oblasti. Se zvyšujícím se počátečním pH se obsah reziduálního Fe snižuje. Od pH 7 výše zůstává stabilně pod hranicí 0,2 mg/L. Naměřené minimum je při pH 7,5 (počáteční i koncové pH shodné), a to 0,07 mg/L. Změna pH mezi počátkem a koncem pokusu je nejvýraznější v mírně kyselé oblasti, kde dochází k jeho zvýšení. Při pH 7 – 8 se jeho hodnota prakticky nemění, zatímco při vyšším počátečním pH pozorujeme během pokusu mírný pokles. To odpovídá trendu pozorovanému v jedné z předchozích studií, kde byly použity hliníkové elektrody [97].



Obrázek 10: Závislost účinnosti odstranění TOC na počátečním pH (černě) při dávce 6 mg/L Fe a počáteční hodnotě TOC 5,5 mg/L. Závislost koncentrace reziduálního Fe na počátečním pH (žlutě, vedlejší osa y). Průměr ze 3 opakování  $\pm$  SD. Podle Metodiky 3.



Obrázek 11: Porovnání počátečního a koncového pH a příslušné procentuální hodnoty odstranění TOC při dávce 6 mg/L Fe a počáteční hodnotě TOC 5,5 mg/L. Na ose x vyneseno pořadí experimentu, na hlavní ose y účinnost odstranění TOC (černě), na vedlejší ose y pH, a to počáteční modře a koncové červeně. Průměr ze 3 opakování  $\pm$  SD. Podle Metodiky 3.

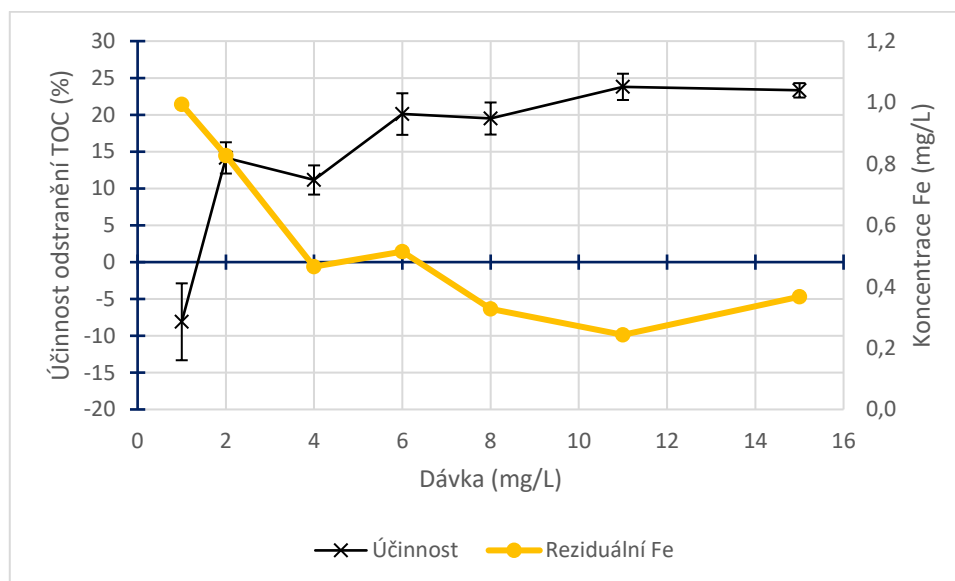
Změny pH při EC jsou dány dvěma mechanismy. Za prvé, podobně jako při chemické koagulaci, dochází k hydrolyze  $\text{Fe}^{3+}$  (případně  $\text{Al}^{3+}$  při použití Al anody), při které se do roztoku uvolňují ionty  $\text{H}^+$  způsobující snížení pH. Za druhé, při vzniku plynného vodíku na katodě dochází k uvolňování  $\text{OH}^-$  iontů, které pH naopak zvyšují. Koncové pH je výsledkem protichůdného působení těchto procesů. Významnou roli dále hraje neutralizační kapacita vody, v přírodních vodách určována zejména tlumivou kapacitou uhličitánového systému. Při experimentech prováděných podle Metodiky 2 byla neutralizační kapacita vody nízká, a proto docházelo k velkým změnám pH. Zároveň se každá drobná nepřesnost v dávkování koagulantu nebo při úpravě počátečního pH výrazně promítala do výsledné hodnoty pH i do účinnosti procesu. Během experimentů podle Metodiky 3, tedy s přidáním  $\text{NaHCO}_3$ , se pH měnilo podstatně méně a bylo tedy možno ho přesněji regulovat.

pH má na proces EC i chemické koagulace zásadní vliv, jak vyplývá z mnoha studií [50–52, 84, 85, 87]. Ovlivňuje povrchový náboj koagulantu i AOM a formu výskytu koagulantu [98]. Studie zkoumající chemickou koagulaci COM *Microcystis aeruginosa* síranem železitým uvádějí nejvyšší účinnost při pH kolem hodnot 6 – 6,5 [51, 52], což odpovídá mnou zjištěné nevyšší účinnosti EC s železnou anodou.

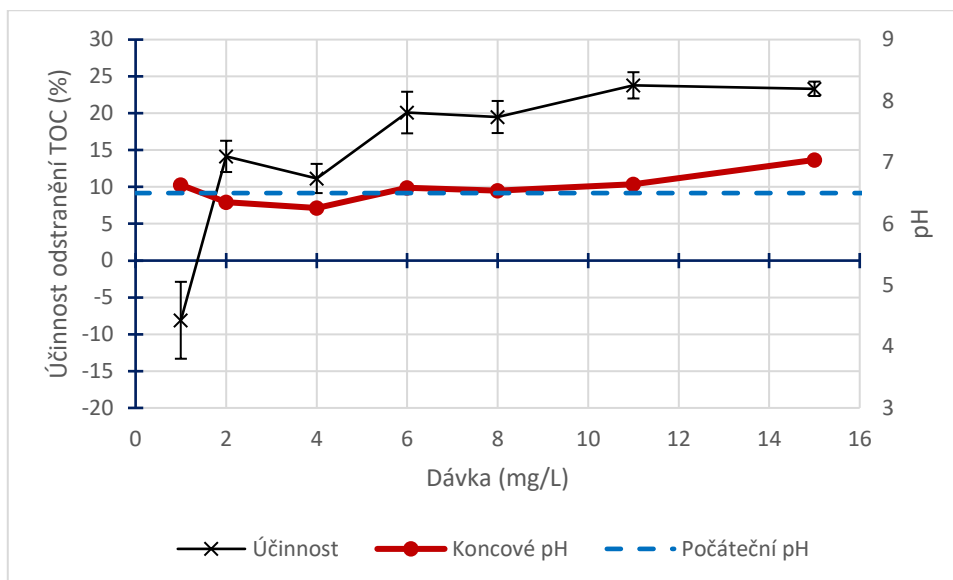
O něco vyšší účinnost při použití Metodiky 3 a jednoznačně nižší koncentrace zbytkového Fe lze kromě zvýšení pufrací kapacity roztoku přisoudit i vylepšené separaci vloček oproti Metodice 2.

### 3.2.4 Železná anoda – vliv výše dávky

Vliv výše dávky Fe na účinnost odstranění TOC, množství zbytkového Fe a změny pH jsem nejprve zkoumala za využití experimentů podle Metodiky 2. Z optimalizace pH nevyšla žádná jednoznačná hodnota, proto jsem zvolila jako kompromis hodnotu počátečního pH 6,5. Použila jsem rozsah dávek 1 – 15 mg/L Fe. Výsledky jsou zobrazeny na grafech na Obrázek 12 Obrázek 13. Z prvního grafu je patrné, že účinnost roste se zvyšující se dávkou zpočátku strmě, pak se nárůst zpomaluje a při vyšších dávkách už účinnost nestoupá. Maximální účinnost je zhruba 23 %. Koncentrace reziduálního Fe vykazuje opačný trend, se zvyšující se dávkou klesá. Nižší dávky Fe zřejmě nestačí k tvorbě dostatečně stabilních a velkých vloček a v roztoku zůstávají rozpuštěny organické látky i produkty hydrolyzy Fe. Koncové pH se tentokrát příliš nelišilo od počátečního. Největší rozdíl byl při dávce 15 mg/L, kdy koncové pH vzrostlo na 7. Můžeme zde pozorovat jistou nekonzistentnost s předchozími výsledky (Obrázek 8 Obrázek 9), kdy při počátečním pH 6,5 a dávce Fe 6 mg/L došlo ke zvýšení pH na 7,5 a účinnost byla 13 %.



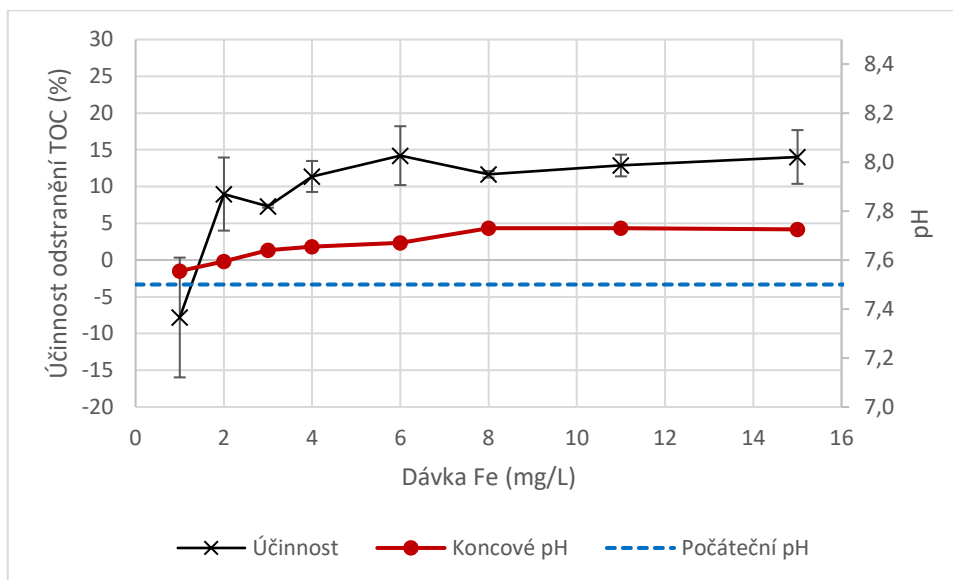
Obrázek 12: Závislost účinnosti odstranění TOC na dávce Fe (černě) při počátečním pH 6,5. Závislost koncentrace reziduálního Fe na dávce Fe (žlutě, vedlejší osa y). Průměr ze 3 opakování  $\pm$  SD. Podle Metodiky 2.



Obrázek 13: Závislost účinnosti odstranění TOC na dávce Fe (černě) při počátečním pH 6,5 (modře, vedlejší osa y). Závislost koncového pH na dávce Fe (červeně, vedlejší osa y). Průměr ze 3 opakování  $\pm$  SD. Podle Metodiky 2.

Z výsledků předchozích pokusů realizovaných podle Metodiky 3 se jako optimální hodnota jeví počáteční pH 7,5. Za těchto podmínek byla pozorována nejnižší hodnota reziduálního Fe (0,07 mg/L, viz Obrázek 10). Účinnost v tomto bodě je pouze o 3 % nižší než nejvyšší zjištěná účinnost, která se nalézá při pH 6. Výsledky experimentů provedených podle Metodiky 3 pro rozsah dávek 1 – 15 mg/L Fe jsou zobrazeny na Obrázek 14. Trend je podobný jako při použití Metodiky 2, ale maximální účinnosti je dosaženo již při dávce 6 mg/L. Maximální účinnost je zároveň podstatně nižší, a to pouze 14 %. Opět je to významný rozdíl oproti hodnotě dosažené při optimalizaci pH (při pH 7,5 a dávce 6 mg/l to bylo 24 %). Oproti experimentům podle Metodiky 2 zde docházelo k menším změnám pH (maximální nárůst na 7,7) a podstatně nižší byly koncentrace zbytkového Fe. Kromě dávky 1 mg/L, kde koncentrace zbytkového Fe dosáhla 0,8 mg/L se tato koncentrace pohybovala pod limitem pro pitnou vodu 0,2 mg/L. Při dávce 6 mg/L bylo zbytkové Fe pouze 0,07 mg/L.

Odstraňování COM sinice *Microcystis aeruginosa* pomocí EC s využitím železné anody se ukázalo jako spíše problematické. Reprodukovatelnost výsledků je poměrně nízká a nejvyšší dosažená účinnost odstranění TOC nemůže konkurovat chemické koagulaci. Chemickou koagulací síranem železitým lze stejné organické látky odstraňovat s více než 40% účinností [51, 52], zatímco nejvyšší účinnost EC s Fe anodou byla 27 %. Metodika 3 se ukázala jako jednoznačně perspektivnější. Přestože nevedla k výraznému nárůstu účinnosti odstranění TOC, bylo podle ní dosaženo nesrovnatelně nižších koncentrací reziduálního železa, které ve většině případů vyhovují limitu pro pitnou vodu.



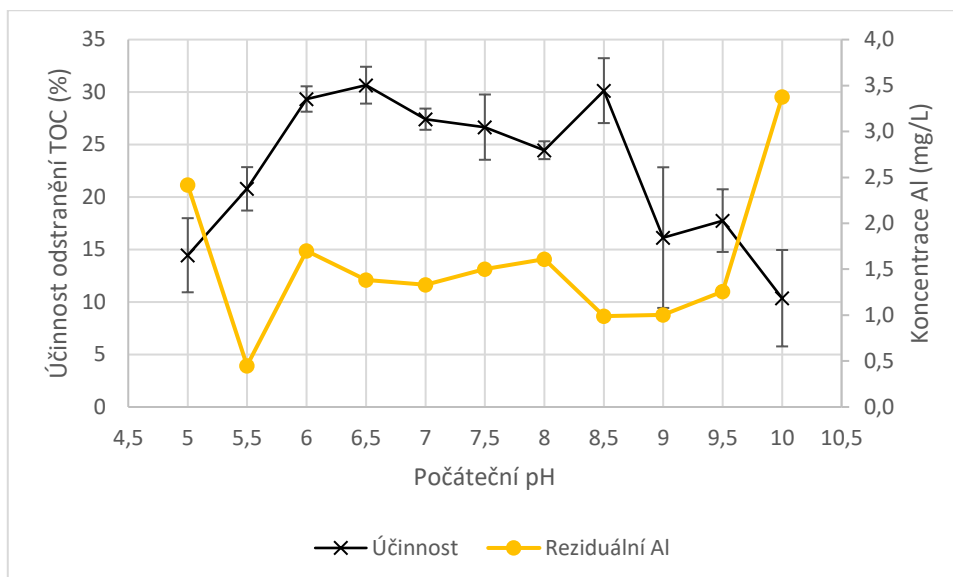
Obrázek 14: Závislost účinnosti odstranění TOC na dávce Fe (černě) při počátečním pH 7,5 (modře, vedlejší osa y). Závislost koncového pH na dávce Fe (červeně, vedlejší osa y). Průměr ze 3 opakování  $\pm$  SD. Podle Metodiky 3.

### 3.2.5 Hliníková anoda – vliv pH

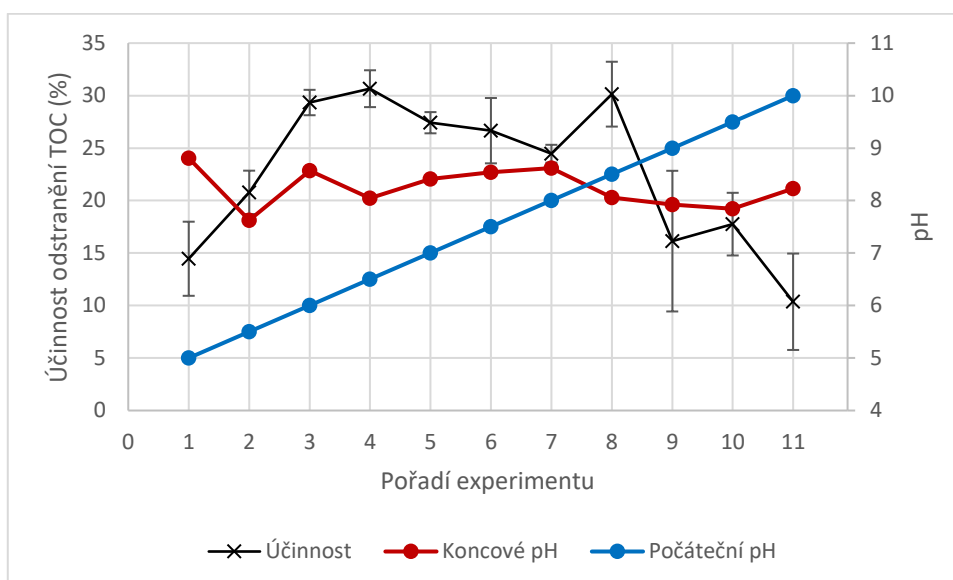
Pro zkoumání vlivu počátečního pH na účinnost procesu při použití hliníkové anody jsem zvolila dávku 6 mg/L, stejně jako pro anodu železnou. Grafy na Obrázek 15 a Obrázek 16 zobrazují data získaná podle Metodiky 2 (viz kapitola 3.1.6.2), zatímco data z grafů na Obrázek 17 a Obrázek 18 byla získána podle Metodiky 3 (viz kapitola 3.1.6.3).

Na grafu z Obrázek 15 vidíme závislost účinnosti odstranění TOC a koncentrace reziduálního Al na počátečním pH. Jsou zde patrná dvě maxima účinnosti s hodnotami 31 % a 30 %, a to při počátečním pH 6,5 a 8,5. Těmto hodnotám odpovídá koncentrace zbytkového Al 1,4 a 1 mg/L. Z grafu na Obrázek 16 vidíme, že v obou případech bylo koncové pH 8. Koncové pH se pohybovalo v relativně úzkém rozmezí mezi 7,6 a 8,8. To je zřejmě dáno nízkou neutralizační kapacitou vody bez přídavku hydrogenuhličitanu sodného. Opět, jako při použití železné anody, dochází při nižších počátečních hodnotách pH v průběhu EC k jeho navýšení, zatímco od počátečního pH 8,5 výše se během EC pH snižuje. Tento trend odpovídá pozorováním v předchozích studiích [65, 97], kde je průsečík počátečního a koncového pH situován do okolí pH 8 nebo 9. Z Obrázek 15 dále vidíme, že koncentrace zbytkového hliníku zůstávala velmi vysoká, pouze v jednom případě klesla pod 1 mg/L. Nejvyšších hodnot dosahovala při počátečním pH 5 a 10. Mezní koncentrace Al v pitné vodě je stejně jako u železa 0,2 mg/L [96] a zde byla i v nejpříznivějším případě několikanásobně překročena.





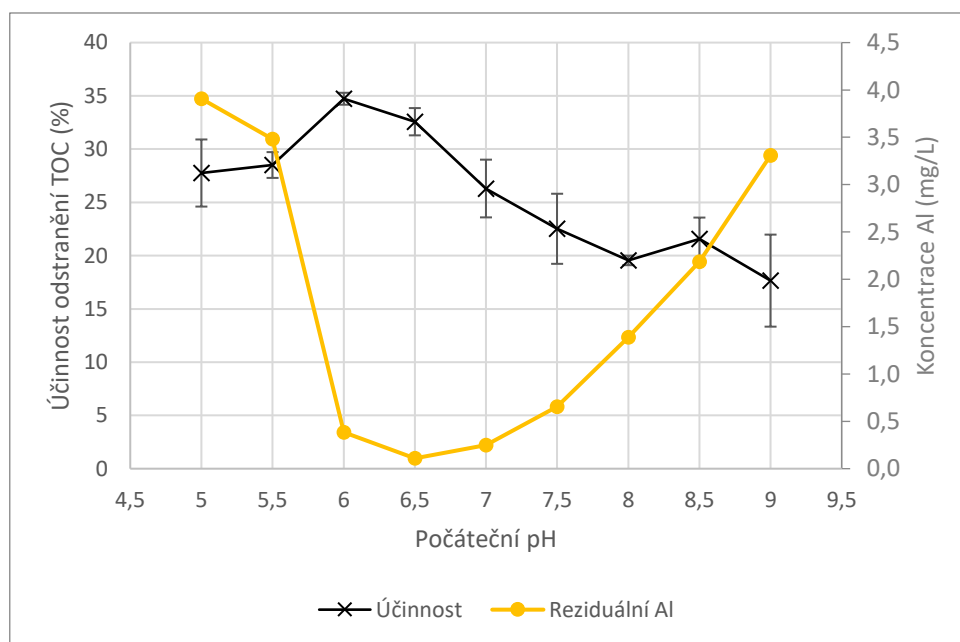
Obrázek 15: Závislost účinnosti odstranění TOC na počátečním pH (černě) při dávce 6 mg/L Al. Závislost koncentrace reziduálního Al na počátečním pH (žlutě, vedlejší osa y). Průměr ze 3 opakování ± SD. Podle Metodiky 2.



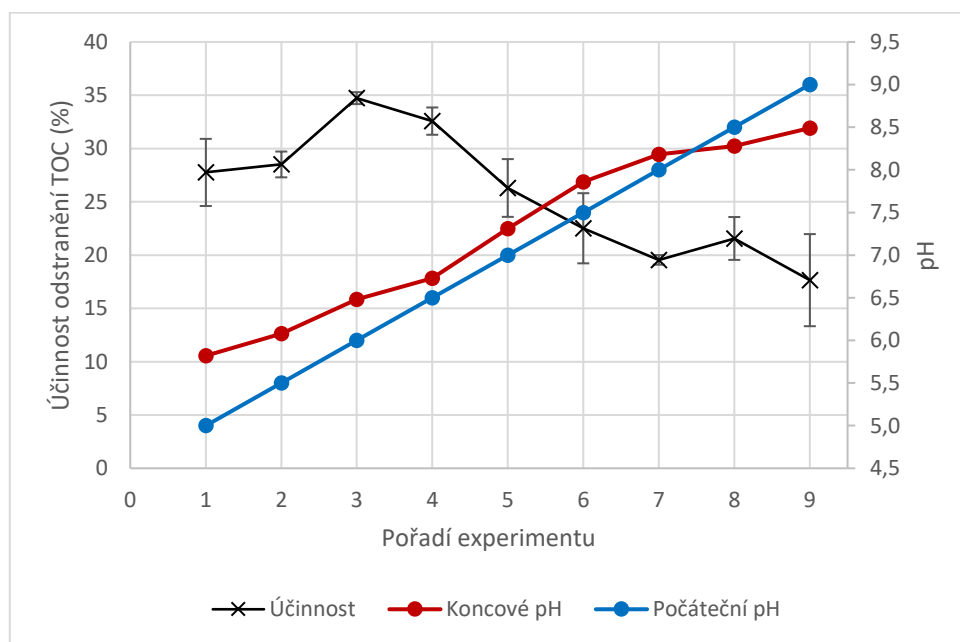
Obrázek 16: Porovnání počátečního a koncového pH a příslušné procentuální hodnoty odstranění TOC při dávce 6 mg/L Al. Na ose x vyneseno pořadí experimentu, na hlavní ose y účinnost odstranění TOC (černě), na vedlejší ose y pH, a to počáteční modře a koncové červeně. Průměr ze 3 opakování ± SD. Podle Metodiky 2.

Grafy na Obrázek 17 a Obrázek 18 pocházejí z dat získaných podle Metodiky 3. Rozdíl oproti Metodice 2 je zvýšení KNK přidáním  $\text{NaHCO}_3$ , předřazení dvouhodinové sedimentace před odstředění a prodloužení doby odstředění ze 3 na 20 min. Na Obrázek 17 vidíme průběh účinnosti odstranění TOC a koncentrace reziduálního Al v závislosti na počátečním pH. Účinnost dosahuje nejvyšší hodnoty (35 %) při počátečním pH 6 a na obě strany od něj klesá. Minimum koncentrace Al (0,11 mg/L) se nalézá při počátečním pH 6,5 a na obě strany se výrazně zvyšuje. Odpovídající účinnost v tomto bodě je stále vysoká, a to 33 %. Při pH 5, 5,5 a 9 převyšuje koncentrace Al 3 mg/L. Z Obrázek 18 je patrné, že rozdíl počátečního a koncového pH je nižší než u pokusů podle

Metodiky 2 a koncové pH je na počátečním více závislé. To je dáno zvýšením neutralizační kapacity roztoku (více viz kapitola 3.2.3). Metodika 3 nám proto umožňuje lépe zkoumat vliv pH na proces EC. Trend pozorovaný pro Fe anodu i pro Al anodu při použití Metodiky 2, kdy až do hodnoty pH cca 8 je koncové pH vyšší než počáteční a od této hodnoty výše je naopak počáteční vyšší než koncové, se objevuje i zde a souhlasí s literaturou [65, 97].



Obrázek 17: Závislost účinnosti odstranění TOC na počátečním pH (černě) při dávce 6 mg/L Al a počáteční TOC 5,5 mg/L. Závislost koncentrace reziduálního Al na počátečním pH (žlutě, vedlejší osa y). Průměr ze 3 opakování  $\pm$  SD. Podle Metodiky 3.

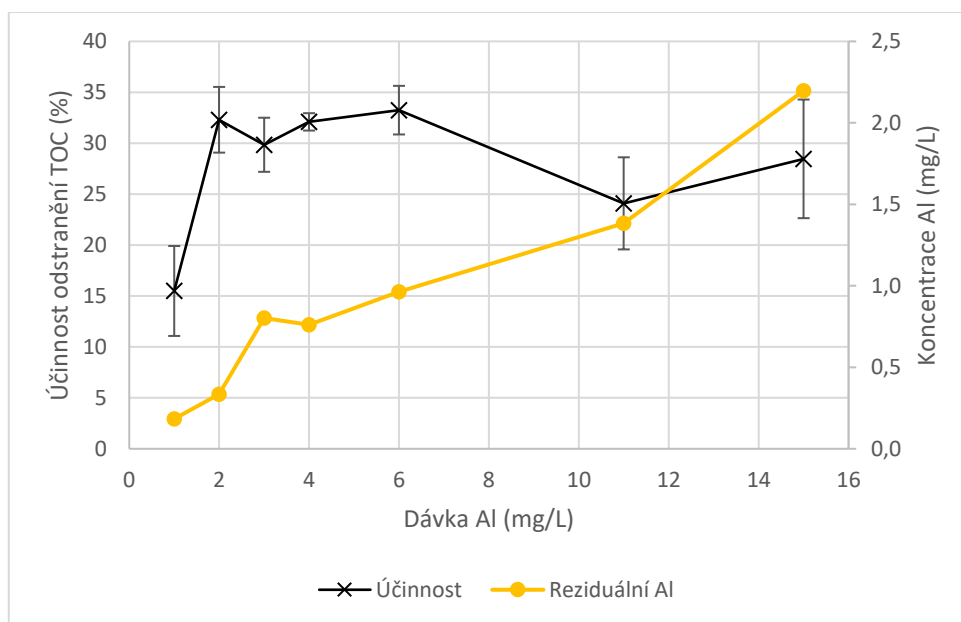


Obrázek 18: Porovnání počátečního a koncového pH a příslušné procentuální hodnoty odstranění TOC při dávce 6 mg/L Al a počáteční hodnotě TOC 5,5 mg/L. Na ose x vyneseno pořadí experimentu, na hlavní ose y účinnost odstranění TOC (černě), na vedlejší ose y pH, a to počáteční modře a koncové červeně. Průměr ze 3 opakování  $\pm$  SD. Podle Metodiky 3.

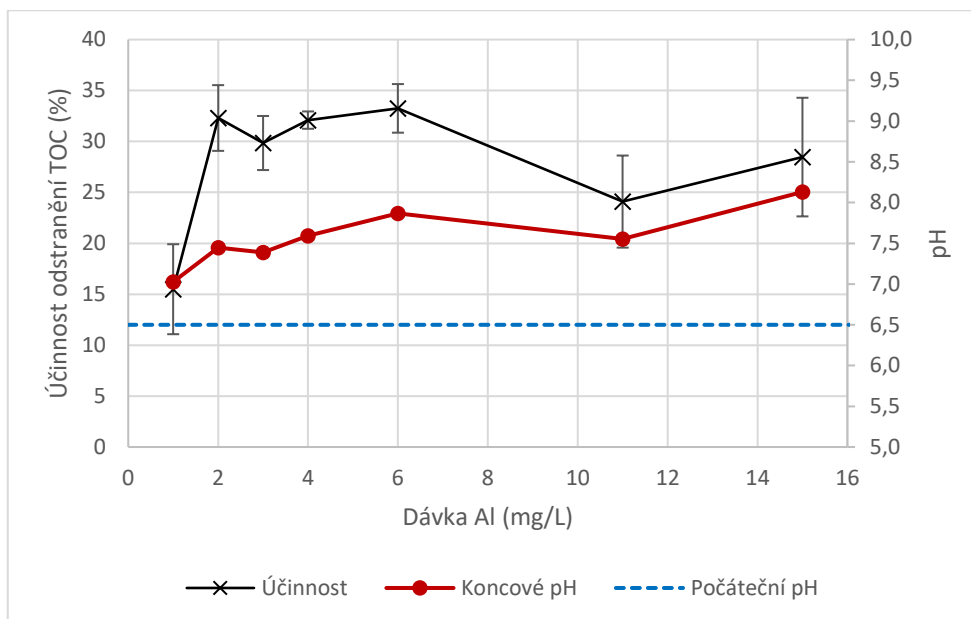
### 3.2.6 Hliníková anoda – vliv výše dávky

Vliv výše dávky Al na účinnost odstranění TOC, koncentraci zbytkového Al a výsledné pH jsem nejprve testovala podle Metodiky 2. Vyšla jsem z optimalizace pH provedené podle této metodiky a zvolila jsem počáteční pH 6,5 a 8,5, kde se nacházela lokální maxima účinnosti odstranění TOC. Použila jsem dávku Al v rozsahu 1 – 15 mg/L.

Graf na Obrázek 19 zobrazuje závislost účinnosti odstranění TOC a koncentrace reziduálního Al na dávce Al. Na grafu na Obrázek 20 jsou vyneseny výsledky stejných pokusů, ale kromě účinnosti zde vidíme počáteční a koncové pH. Z grafů je patrný prudký nárůst účinnosti mezi dávkou 1 a 2 mg/L. Mezi 2 a 6 mg/L se účinnost pohybuje mezi 30 – 33 % a při vyšší dávce opět klesá. Koncentrace reziduálního Al se s rostoucí dávkou zvyšuje, a to téměř lineárně. Při dávce 1 mg/L je koncentrace zbytkového Al 0,2 mg/L, zatímco při dávce 15 mg/L je to již 2,2 mg/L. Nárůst koncového pH se zvyšuje se zvyšující se dávkou, při dávce 1 mg/L odpovídá koncové pH hodnotě 7, při dávce 15 mg/L hodnotě 8,1.

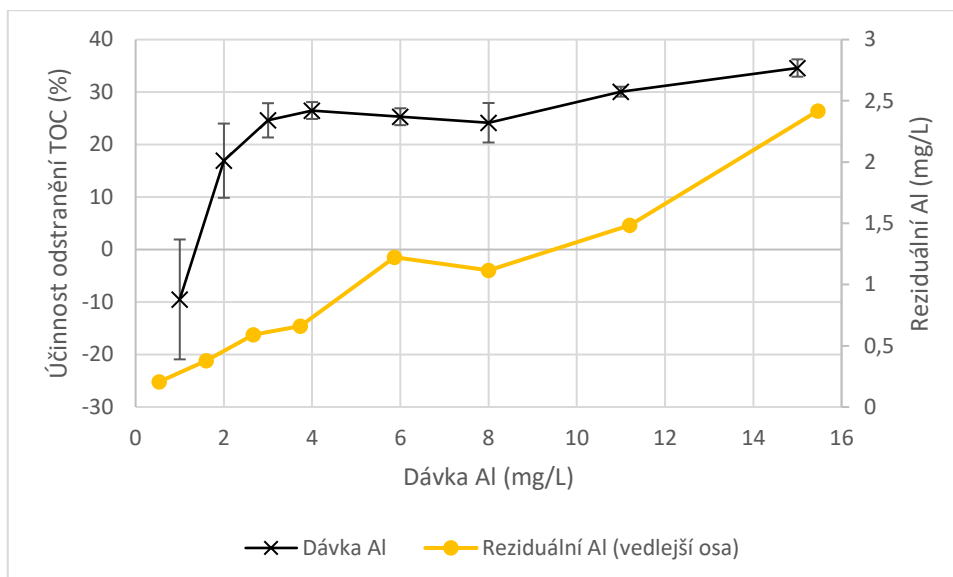


Obrázek 19: Závislost účinnosti odstranění TOC na dávce Al (černě) při počátečním pH 6,5. Závislost koncentrace reziduálního Al na dávce Al (žlutě, vedlejší osa y). Průměr ze 3 opakování  $\pm$  SD. Podle Metodiky 2.

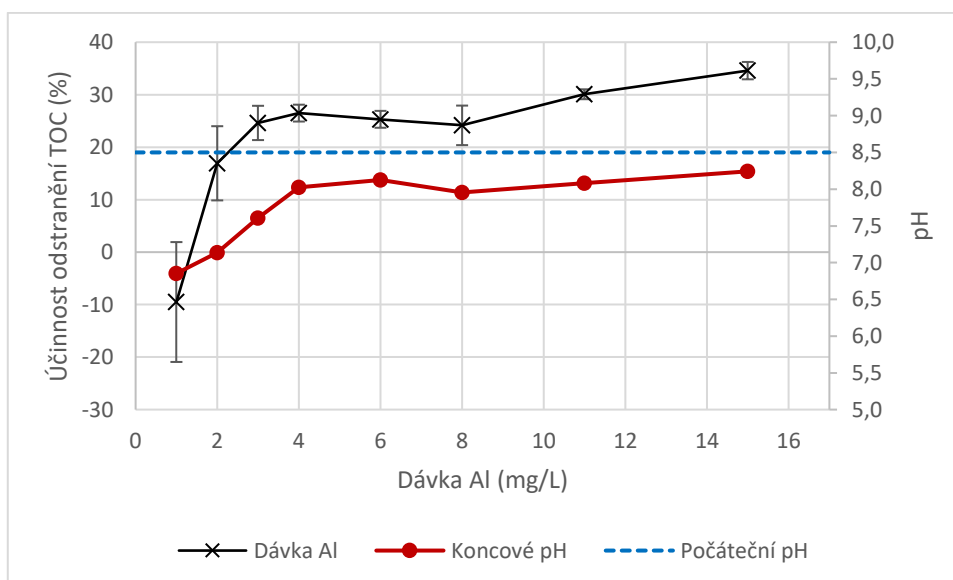


Obrázek 20: Závislost účinnosti odstranění TOC na dávce Al (černě) při počátečním pH 6,5 (modře, vedlejší osa y). Závislost koncového pH na dávce Al (červeně, vedlejší osa y). Průměr ze 3 opakování  $\pm$  SD. Podle Metodiky 2.

Na grafu na Obrázek 21 vidíme závislost účinnosti odstranění TOC a zbytkové koncentrace Al na dávce Al při počátečním pH 8,5 mg/L. Na Obrázek 22 jsou data pocházející ze stejných experimentů, pouze je na vedlejší ose y vyneseno počáteční a koncové pH. Tyto výsledky byly opět získány podle Metodiky 2. Můžeme pozorovat, že účinnost zpočátku se vzrůstající dávkou Al prudce roste. Mezi dávkami 3 a 4 mg/L se nárůst zpomaluje, poté dochází k mírnému poklesu a následně k mírnému vzestupu až k maximální hodnotě 35 % při dávce 15 mg/L. Zároveň však se vzrůstající dávkou roste téměř lineárně koncentrace reziduálního Al, a to až k hodnotě 2,4 mg/L při dávce 15 mg/L. pH v průběhu experimentu vždy o něco pokleslo, nejčastěji na hodnotu 8 – 8,2.



Obrázek 21: Závislost účinnosti odstranění TOC na dávce Al (černě) při počátečním pH 8,5. Závislost koncentrace reziduálního Al na dávce Al (žlutě, vedlejší osa y). Průměr ze 3 opakování ± SD. Podle Metodiky 2.

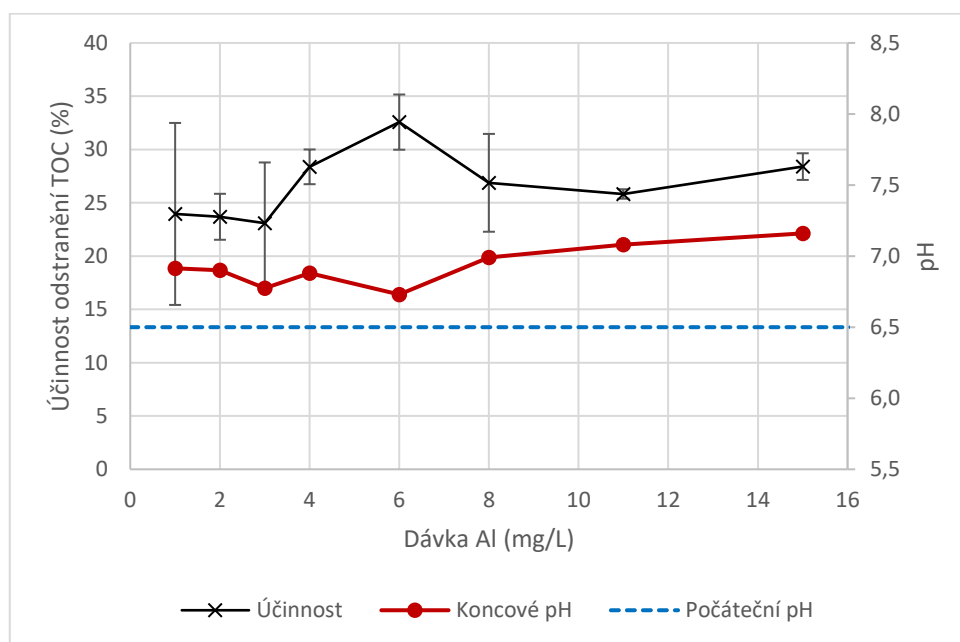


Obrázek 22: Závislost účinnosti odstranění TOC na dávce Al (černě) při počátečním pH 8,5 (modře, vedlejší osa y). Závislost koncového pH na dávce Al (červeně, vedlejší osa y). Průměr ze 3 opakování ± SD. Podle Metodiky 2.

Další experimenty jsem realizovala podle Metodiky 3. Z optimalizace pH za použití této metodiky vyplynula jako nejslibnější hodnota počátečního pH 6,5. Této hodnotě pH odpovídala minimální koncentrace reziduálního Al a účinnost byla pouze o 2 % nižší než její maximální hodnota.

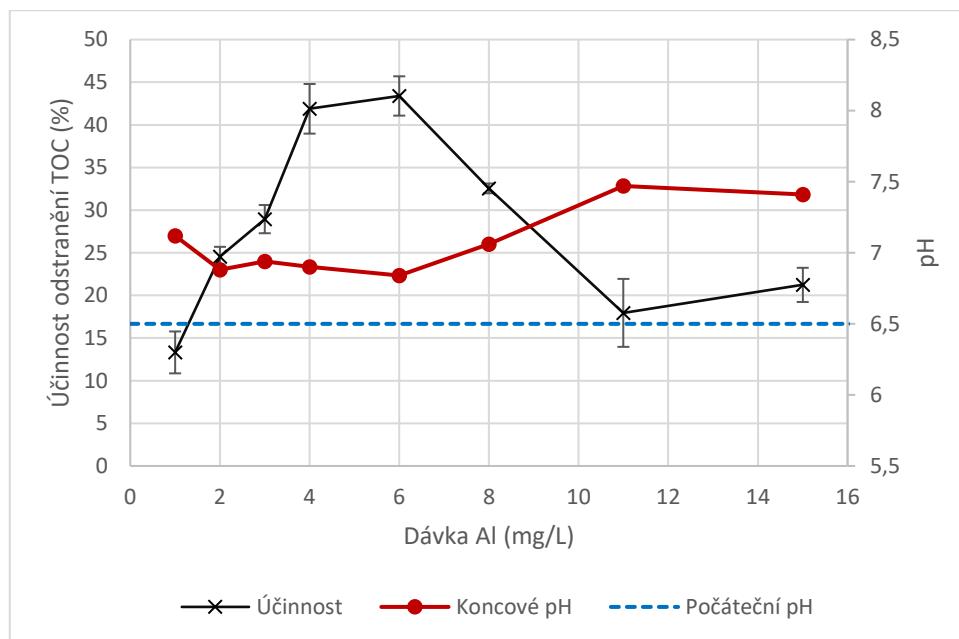
Na grafu na Obrázek 23 vidíme závislost účinnosti odstranění TOC a hodnoty koncového pH na dávce Al při počáteční hodnotě TOC 5,5 mg/L (stejná hodnota jako při všech předchozích pokusech). Nejvyšší účinnosti (33 %) bylo dosaženo při dávce 6 mg/L, při vyšších i nižších dávkách účinnost klesala. Při dávce 6 mg/L bylo koncové pH 6,7, při dávce 15 mg/L 7,2. Nárůst pH byl nižší

než při experimentech podle Metodiky 2 (Obrázek 20), což může být vysvětleno vyšší neutralizační kapacitou roztoku v důsledku přidavku  $\text{NaHCO}_3$ . Podobně jako pro Fe elektrodu, i zde Metodika 3 nemá oproti Metodice 2 zásadní vliv na účinnost odstranění TOC. Její přínos spočívá ve snížení koncentrace reziduálního Al. Při experimentech, jejichž výsledky vidíme na Obrázek 23 koncentrace zbytkového Al ani jednou nestoupla nad 0,2 mg/L, což je mezní hodnota koncentrace Al v pitné vodě [96]. Dávce 6 mg/L odpovídalo 0,15 mg/L zbytkového Al.



Obrázek 23: Závislost účinnosti odstranění TOC na dávce Al (černě) při počátečním pH 6,5 (modře, vedlejší osa y) a počáteční hodnotě TOC 5,5 mg/L. Závislost koncového pH na dávce Al (červeně, vedlejší osa y). Průměr ze 3 opakování  $\pm$  SD. Podle Metodiky 3.

Na Obrázek 24 se nachází podobný graf jako na obrázku předešlém, avšak zde jsem použila počáteční koncentraci TOC 8,5 mg/L. Trend účinnosti odstranění TOC je velmi podobný jako při počátečním TOC 5,5 mg/L, ale maximální hodnota je vyšší (43 %). Opět je jí dosaženo při dávce Al 6 mg/L, při vyšší dávce účinnost klesá. Při nejvyšší účinnosti byla koncentrace zbytkového Al 0,15 mg/L. Koncentrace zbytkového Al přesáhla 0,2 mg/L pouze při dávkách 12 a 15 mg/L, a to o méně než 0,1 mg/L. Vyšší procentuální účinnost odstranění TOC při vyšší počáteční koncentraci TOC pozorovali i Pivokonský a kol. při koagulaci peptidů a proteinů z COM *Microcystis aeruginosa* síranem železitým [27].



Obrázek 24: Závislost účinnosti odstranění TOC na dávce Al (černě) při počátečním pH 6,5 (modře, vedlejší osa y) a počáteční hodnotě TOC 8,5 mg/L. Závislost koncového pH na dávce Al (červeně, vedlejší osa y). Průměr ze 3 opakování  $\pm$  SD. Podle Metodiky 3.

Odstraňování COM sinice *Microcystis aeruginosa* pomocí EC s využitím hliníkové anody se ukázalo jako funkční a perspektivní. Nejvyšší dosažená účinnost za optimálních podmínek (43 %) je srovnatelná s výsledky chemické koagulace [51, 52]. Podobné účinnosti dosáhli Rafiee a kol. [92] při aplikaci EC na vodu s obsahem AOM směsné kultury zelených řas, a to 35-40 % pro Al elektrody a 42-47 % pro Fe elektrody.

Koncentrace reziduálního Al je za optimalizovaných podmínek přijatelná a nepřekračuje hygienický limit pro pitnou vodu [96]. Počáteční pH v mírně kyselé oblasti nevyžaduje razantní úpravu. Jednoznačně výhodnější je použití Metodiky 3. Vyšší neutralizační kapacita vody vede k méně výrazným změnám pH v průběhu procesu, a tedy k jeho snazší regulaci.  $KNK_{4,5}$  přírodních vod se obvykle pohybuje do 10 mmol/L [98], v této práci použitá hodnota 1,5 mmol/L patří spíše mezi nižší hodnoty. Lze předpokládat, že při vyšší  $KNK_{4,5}$  vstupní vody by se pH měnilo ještě méně. Pravděpodobně by pak došlo ke změně optimální počáteční hodnoty pH, protože pro průběh koagulace je koncová výše pH důležitá [43, 98]. Pokud se totiž pH během reakce dostane do oblasti, ve které jsou produkty hydrolyzy  $Al^{3+}$  (nebo  $Fe^{3+}$ ) rozpustné, může tím být potlačena tvorba agregátů [99]. Mnoho studií zabývajících se optimalizací chemické koagulace uvádí pouze koncové pH jakožto relevantnější pro popis reakce [26, 27, 45].

Při použití hliníkové anody jsem dosáhla vyšší účinnosti odstranění TOC než se železnou anodou. V neposlední řadě byla lepší i reprodukovatelnost výsledků. To je v kontrastu s výše uvedenou studií [92], kde byla účinnější EC s Fe elektrodou. Nutno ovšem podotknout, že autoři

studie se nesnažili o optimalizaci procesu a nemanipulovali s hodnotou pH. Mohlo se stát, že jimi použité pH bylo vhodnější pro Fe elektrody a ty tudíž vykazovaly lepší výsledky. Navíc pracovali s AOM produkovanou jinými organismy, jejichž složení se mohlo lišit od COM sinice *Microcystis aeruginosa*. Další porovnání Al a Fe elektrod pro EC přírodních organických látek uvádí literatura následovně: Al elektrody jako efektivnější pro sklizení biomasy řas [100][101] a při odstraňování huminových látek z modelové vody [102], Fe elektrody účinnější pro odstranění NOM z přírodní povrchové vody [103].

Studie [51, 52] zabývající se chemickou koagulací COM sinice *Microcystis aeruginosa* síranem železitým a síranem hlinitým připisují vyšší účinnost síranu železitému. EC a chemická koagulace jsou však do určité míry odlišné procesy a vlastnosti vznikajících agregátů se mohou v mnoha ohledech lišit. Na velikost a stabilitu agregátů mají zásadní vliv parametry flokulačního míchání, kterými jsem se v této práci blíže nezabývala. V dalším výzkumu by bylo vhodné flokulační míchání optimalizovat vzhledem k efektivitě následné separace agregátů. To by mohlo vést ke zvýšení účinnosti odstranění COM a třeba i ke změně porovnání efektivity železné a hliníkové anody.

Jako námět k dalšímu výzkumu se také nabízí pokus o převedení procesu do kontinuálního režimu. Toho lze dosáhnout použitím průtočné EC cely, kde je dávkován koagulant a odkud čištěná voda odtéká do flokulační nádrže. Zde probíhá flokulační míchání, jehož doba odpovídá době zdržení vody v nádrži. K separaci vloček pak může docházet v sedimentační nádrži či pomocí filtrace, ať už membránové nebo pískové. Množství dávkovaného koagulantu se v takovém případě reguluje rychlostí průtoku v kombinaci s aplikovaným elektrickým proudem.

### 3.2.7 Konduktivita roztoku

V kontextu možnosti praktického využití EC pro úpravu pitné vody jsou důležité finanční náklady procesu, dané zejména spotřebou elektrické energie. Elektrický příkon můžeme spočítat vynásobením hodnoty protékajícího elektrického proudu a napětí. Při daném proudu tedy zvýšení napětí znamená zvýšení spotřeby elektrické energie. Velikost napětí mezi elektrodami úzce souvisí s konduktivitou roztoku, ve kterém jsou ponořeny. Konduktivitu jsem během experimentů upravovala přidáním NaCl. Přílišné zvyšování konduktivity ovšem není žádoucí, protože limit pro pitnou vodu představuje 1,25 mS/cm [96].

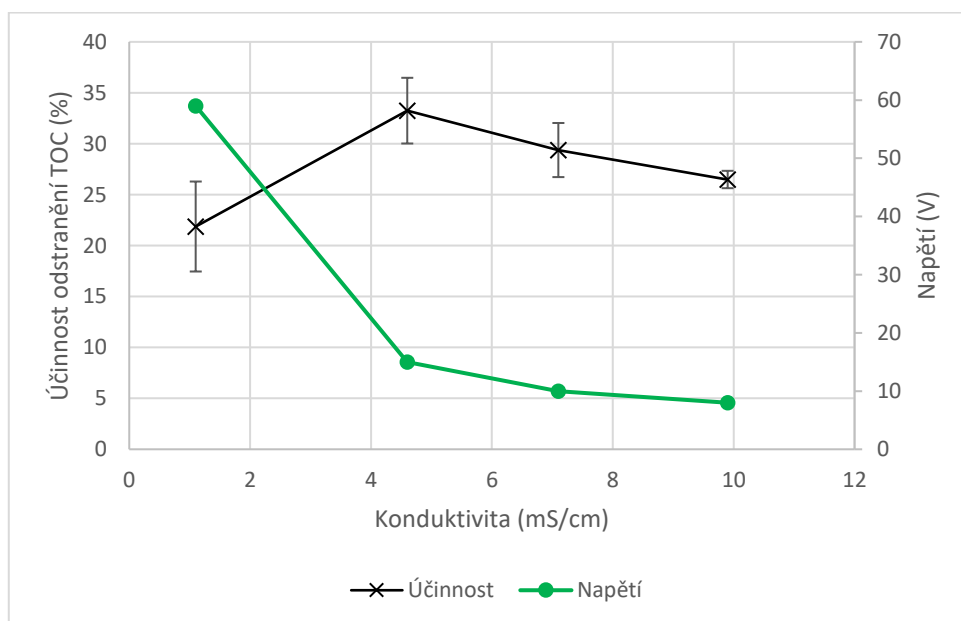
Z těchto důvodů jsem realizovala sérii pokusů, jejichž výsledky zobrazuje graf na Obrázek 25. Postupovala jsem podle Metodiky 2, pouze jsem měnila množství přidaného NaCl podle



zvolené hodnoty konduktivity. Počáteční pH bylo 6,5, počáteční TOC 5,5 mg/L, dávka Al 6 mg/L. Elektrodami procházel proud 0,39 A po dobu 60 s. Sledovala jsem napětí mezi elektrodami a účinnost odstranění TOC.

Z grafu je patrné, že napětí se zvyšující se konduktivitou klesá zpočátku velmi strmě, při vyšších hodnotách konduktivity již znatelně pomaleji. To odpovídá trendu zjištěnému jednou z předchozích studií [97]. Konduktivita 4,5 mS/cm je v tomto případě vyhovujícím kompromisem mezi snahou o nízkou konduktivitu (a tedy nízký přírůstek NaCl) a zároveň o nízké napětí (znamenající nízkou spotřebu elektrické energie).

Nejvyšší účinnosti odstranění TOC bylo v předchozích experimentech dosaženo při konduktivitě 4,5 mS/cm, elektrickém proudu 0,39 A a napětí 15 V, aplikovaném po dobu 60 sekund. Pracovala jsem s objemem 0,5 L vody. Pokud spočteme hodnotu okamžitého elektrického příkonu (P) podle následujícího vzorce, kde U značí napětí a I proud:  $P = U \times I$ , dostaneme hodnotu 5,85 W. Spotřeba elektrické energie na úpravu 1 m<sup>3</sup> vody by byla 195 Wh, spočítáno jako (okamžitý příkon [W] × doba EC [hod]) / objem zpracované vody [m<sup>3</sup>]. Do výpočtu není zahrnuta energie potřebná pro míchání, separaci vloček apod.



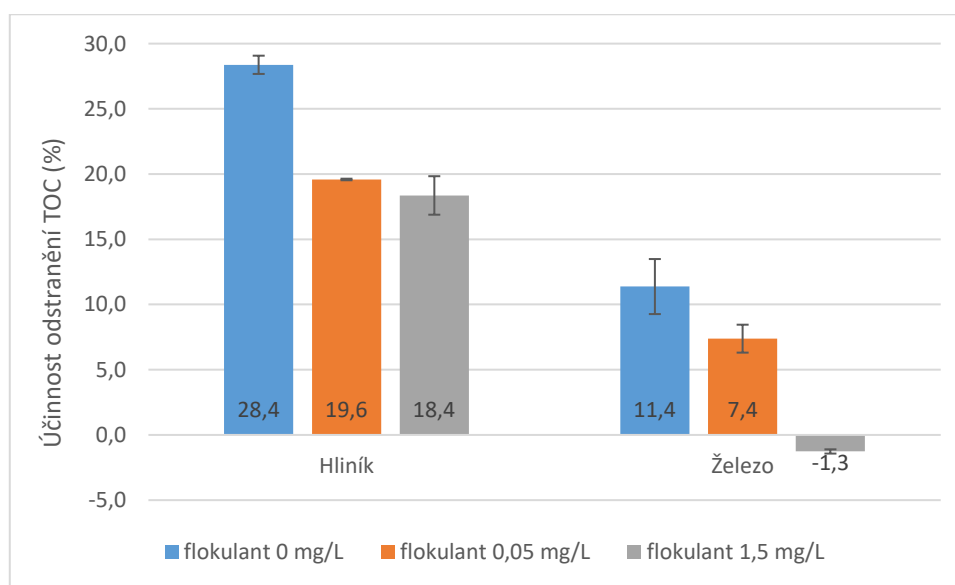
Obrázek 25: Závislost účinnosti odstranění TOC (černě) a napětí mezi elektrodami (zeleně, vedlejší osa y) na konduktivitě roztoku. Konduktivita byla upravována pomocí NaCl. Počáteční pH 6,5, dávka Al 6 mg/L, I = 0,39 A, t = 60 s. Podle Metodiky 2.

### 3.2.8 Pomocné agregační činidlo

Při využití EC k čištění reálných vod se někdy využívá pomocné agregační činidlo, tzv. flokulant, který napomáhá tvorbě agregátů a zlepšuje jejich separovatelnost [63]. Abych otestovala, zda aplikace flokulantu zvýší účinnost odstranění TOC, realizovala jsem sérii

experimentů, jejichž výsledky jsou zobrazeny na grafu na Obrázek 26. Použila jsem anionický flokulant Superfloc A-120, dávku 4 mg/L Al/Fe, počáteční TOC 5,5 mg/L a postupovala jsem podle metodiky uvedené v kapitole 3.1.7. Počáteční pH jsem zvolila na základě předchozích experimentů jako 6,5 pro hliníkovou anodu a 7,5 pro železnou.

Z grafu je patrné, že použití flokulantu účinnost snížilo. V případě hliníku o 9 a 10 % (pro dávku flokulantu 0,05 a 1,5 mg/L, v tomto pořadí) a pro železnou anodu o 4 a 13 % (pro dávku flokulantu 0,05 a 1,5 mg/L, v tomto pořadí). Problém byl zřejmě v tom, že anionický flokulant nese na svém povrchu záporný náboj, podobně jako většina AOM. Flokulant tudíž soutěžil s AOM o kladně nabitě produkty hydrolyzy  $Al^{3+}$  či  $Fe^{3+}$ , ať už v rámci nábojové neutralizace, nebo pro adsorpci na povrchu sraženiny. Docházelo tedy ke spotřebě koagulačního činidla na odstranění flokulantu. Anionický flokulant se ukázal jako nevhodná volba. Nabízelo by se v další práci otestovat použití kationtového či neionogenního flokulantu.



Obrázek 26: Vliv přídavku flokulantu na procentuální účinnost odstranění TOC. Porovnání experimentu bez flokulantu (modře) a s přídavkem flokulantu o množství 0,05 mg/L (oranžově) a 1,5 mg/L (šedě), pro hliníkovou i železnou anodu. Dávka 4 mg/L Al/Fe, počáteční TOC 5,5 mg/L. Počáteční pH pro hliník 6,5, pro železo 7,5. Průměr ze 3 opakování  $\pm$  SD.

## 4. ZÁVĚR

---

Cílem práce bylo zjistit, zda je metoda elektrokoagulace vhodná pro odstraňování buněčné organické hmoty sinice *Microcystis aeruginosa* z pitné vody a dále optimalizovat parametry procesu tak, aby bylo dosaženo co nejvyšší účinnosti jejího odstranění. Dalším důležitým sledovaným parametrem v upravené vodě byl zbytkový obsah koagulačního činidla, tedy iontů hliníku či železa. Byly stanoveny dvě hypotézy, a sice že (1) pomocí EC lze odstranit uvedené organické látky a že (2) EC může co do účinnosti konkurovat chemické koagulaci.

Z výsledků provedených experimentů vyplývá, že první hypotéza je částečně pravdivá. Použitím EC lze z vody odstranit významnou část COM sinice *Microcystis aeruginosa*, a to až 43 %. Námětem dalšího výzkumu by mohlo být zjišťování, která frakce COM je odstraňována přednostně, zda proteinová či neproteinová, případně nízkomolekulární či vysokomolekulární apod. Druhá hypotéza se ukázala jako pravdivá, protože chemická koagulace totožných látek dosahuje srovnatelné účinnosti (mezi 40 a 50 %) [50–52].

Lepších výsledků, co se týče účinnosti odstranění TOC i reprodukovatelnosti experimentů, jsem dosáhla s použitím hliníkové anody. Nejvyšší účinnosti (43 %) jsem dosáhla při počátečním pH 6,5 a koncovém pH 6,8, dávce Al 6 mg/L a počáteční TOC 8,5 mg/L (tzn. dávka 0,71 mg Al/mg TOC). Odpovídající koncentrace reziduálního Al činila 0,15 mg/L, což nepřesahuje limitní koncentraci Al v pitné vodě [96].

Ukázalo se, že při přípravě modelové vody je důležité upravit její neutralizační kapacitu tak, aby se podobala přírodní vodě, protože neutralizační kapacita významně ovlivňuje velikost změny pH během EC. Dále je potřeba se soustředit na efektivní separaci vloček. Samotná sedimentace pro tento typ experimentů nestačila, lepších výsledků jsem dosáhla s kombinací dvouhodinové sedimentace a dvacetiminutového odstředění při 4300 RCF. Množství energie spotřebované při EC do značné míry závisí na konduktivitě upravované vody. Vyšší konduktivita znamená nižší napětí mezi elektrodami, a tudíž menší spotřebu energie, a naopak. Při případném plánování zavedení EC v reálných podmínkách na úpravně vody by bylo nutné vzít v potaz konduktivitu vstupní vody a zvážit, zda se vyplatí ji kvůli úspoře energie zvyšovat přidávkem rozpustných solí či nikoli.

Dle mého názoru je třeba se problematice EC rozpuštěné AOM dále věnovat, protože se jedná o slibnou aplikaci této perspektivní technologie. Prací na dané téma je zatím velmi málo, dostupný je pouze jeden článek z roku 2020 [92]. Další výzkum by mohl směřovat i ke zjištění, zda

při EC vody s obsahem AOM a zároveň chloridů nevznikají toxické vedlejší produkty dezinfekce vody, jak bylo nastíněno v literatuře [64, 65].

## 5. REFERENCE

---

- [1] ČESKÝ STATISTICKÝ ÚŘAD. *Vodovody, kanalizace a vodní toky 2019* [online]. 2020. Dostupné z: <https://www.czso.cz/csu/czso/vodovody-kanalizace-a-vodni-toky-2019>
- [2] VANÍČEK, Petr, Kateřina CHROUSTOVÁ, Josefína BÍZOVÁ a Adam ŘÍČKA. Vývoj podzemního odtoku ve východní polovině ČR. *Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku*. 2018, **25**(1–2), 124–127.
- [3] GILCA, Andreea Florina, Carmen TEODOSIU, Silvia FIORE a Corina Petronela MUSTERET. Emerging disinfection byproducts: A review on their occurrence and control in drinking water treatment processes. *Chemosphere* [online]. 2020, **259**, 127476. ISSN 0045-6535. Dostupné z: doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.127476
- [4] PIVOKONSKY, Martin, Jana SAFARIKOVA, Magdalena BARESOVA, Lenka PIVOKONSKA a Ivana KOPECKA. A comparison of the character of algal extracellular versus cellular organic matter produced by cyanobacterium, diatom and green alga. *Water Research* [online]. 2014, **51**, 37–46. ISSN 18792448. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2013.12.022
- [5] LEENHEER, J. A. a J. P. CROUE. Characterizing aquatic dissolved organic matter. *Environmental Science and Technology* [online]. 2003, **37**(1), 18A-26A. Dostupné z: doi:10.1021/es032333c
- [6] MARHABA, Taha F. a Yong PU. Rapid delineation of humic and non-humic organic matter fractions in water. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2000, **73**(3), 221–234. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/S0304-3894(99)00188-0
- [7] PIVOKONSKÝ, Martin, Lenka PIVOKONSKÁ, Petra BUBÁKOVÁ a Václav JANDA. Úprava Vody S Obsahem Huminových Látek. *Chemické Listy*. 2010, **104**(11), 1015–1022. ISSN 00092770.
- [8] UYAK, Vedat, Kadir OZDEMIR a Ismail TOROZ. Seasonal variations of disinfection by-product precursors profile and their removal through surface water treatment plants. *Science of the Total Environment* [online]. 2008, **390**(2–3), 417–424. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2007.09.046
- [9] MA, Min, Ruiping LIU, Huijuan LIU, Jihui QU a William JEFFERSON. Effects and mechanisms of pre-chlorination on *Microcystis aeruginosa* removal by alum coagulation: Significance of the released intracellular organic matter. *Separation and Purification Technology* [online]. 2012, **86**, 19–25. ISSN 13835866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2011.10.015
- [10] CORAL, Lucila A., Arash ZAMYADI, Benoit BARBEAU, Fatima J. BASSETTI, Flávio R. LAPOLLI a Michèle PRÉVOST. Oxidation of *Microcystis aeruginosa* and *Anabaena flos-aquae* by ozone: Impacts on cell integrity and chlorination by-product formation. *Water Research* [online]. 2013, **47**(9), 2983–2994 [vid. 2021-01-18]. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2013.03.012
- [11] GOSLAN, Emma H., Céline SEIGLE, Diane PURCELL, Rita HENDERSON, Simon A. PARSONS, Bruce JEFFERSON a Simon J. JUDD. Carbonaceous and nitrogenous disinfection by-product formation from algal organic matter. *Chemosphere* [online]. 2017, **170**, 1–9. ISSN 18791298. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2016.11.148
- [12] PIVOKONSKY, M., J. NACERADSKA, I. KOPECKA, M. BARESOVA, B. JEFFERSON, X. LI a R. K. HENDERSON. The impact of algogenic organic matter on water treatment plant operation and water quality: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* [online]. 2016, **46**(4), 291–335. ISSN 1064-3389. Dostupné z: doi:10.1080/10643389.2015.1087369
- [13] HENDERSON, Rita K., Andy BAKER, Simon A. PARSONS a Bruce JEFFERSON.

- Characterisation of algogenic organic matter extracted from cyanobacteria, green algae and diatoms. *Water Research* [online]. 2008, **42**(13), 3435–3445 [vid. 2019-12-03]. ISSN 0043-1354. Dostupné z: doi:10.1016/J.WATRES.2007.10.032
- [14] WESTRICK, Judy A., David C. SZLAG, Benjamin J. SOUTHWELL a James SINCLAIR. A review of cyanobacteria and cyanotoxins removal/inactivation in drinking water treatment. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [online]. 2010, **397**(5), 1705–1714. ISSN 1618-2642. Dostupné z: doi:10.1007/s00216-010-3709-5
- [15] GHERNAOUT, Badiaa, Djamel GHERNAOUT a Ali SAIBA. Algae and cyanotoxins removal by coagulation/flocculation: A review. *Desalination and Water Treatment* [online]. 2010, **20**(1–3), 133–143. ISSN 1944-3994. Dostupné z: doi:10.5004/dwt.2010.1202
- [16] PIVOKONSKA, Lenka, Martin PIVOKONSKY a Hana TOMASKOVA. Optimization of NOM Removal during Water Treatment. *Separation Science and Technology*. 2008, **43**(7), 1687–1700.
- [17] LI, T., B. Z. DONG, Z. LIU a W. H. CHU. Characteristic of algogenic organic matter and its effect on UF membrane fouling. *Water Science and Technology* [online]. 2011, **64**(8), 1685–1691. ISSN 02731223. Dostupné z: doi:10.2166/wst.2011.148
- [18] ALSHAHRI, Abdullah H., Luca FORTUNATO, Nor Eddine GHAF FOUR a Tor Ove LEIKNES. Advanced coagulation using in-situ generated liquid ferrate, Fe (VI), for enhanced pretreatment in seawater RO desalination during algal blooms. *Science of the Total Environment* [online]. 2019, **685**, 1193–1200. ISSN 18791026. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2019.06.286
- [19] ZHANG, Ke jia, Nai yun GAO, Yang DENG, Ming hao SHUI a Yu lin TANG. Granular activated carbon (GAC) adsorption of two algal odorants, dimethyl trisulfide and  $\beta$ -cyclocitral. *Desalination* [online]. 2011, **266**(1–3), 231–237. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2010.08.031
- [20] WATSON, Susan B., Paul MONIS, Peter BAKER a Steven GIGLIO. *Biochemistry and genetics of taste- and odor-producing cyanobacteria* [online]. B.m.: Elsevier B.V. 1. duben 2016. ISSN 15689883. Dostupné z: doi:10.1016/j.hal.2015.11.008
- [21] ZHANG, Xiao Jian, Chao CHEN, Jian Qing DING, Aixin HOU, Yong LI, Zhang Bin NIU, Xiao Yan SU, Yan Juan XU a Edward A. LAWS. The 2007 water crisis in Wuxi, China: Analysis of the origin. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2010, **182**(1–3), 130–135. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2010.06.006
- [22] PEARSON, Leanne A., Elke DITTMANN, Rabia MAZMOUZ, Sarah E. ONGLEY, Paul M. D'AGOSTINO a Brett A. NEILAN. *The genetics, biosynthesis and regulation of toxic specialized metabolites of cyanobacteria* [online]. B.m.: Elsevier B.V. 1. duben 2016. ISSN 18781470. Dostupné z: doi:10.1016/j.hal.2015.11.002
- [23] HUANG, J., N. GRAHAM, M. R. TEMPLETON, Y. ZHANG, C. COLLINS a M. NIEUWENHUIJSEN. A comparison of the role of two blue-green algae in THM and HAA formation. *Water Research* [online]. 2009, **43**(12), 3009–3018. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2009.04.029
- [24] PIVOKONSKY, Martin, Ondrej KLOUCEK a Lenka PIVOKONSKA. Evaluation of the production, composition and aluminum and iron complexation of algogenic organic matter. *Water Research* [online]. 2006, **40**(16), 3045–3052 [vid. 2019-12-03]. ISSN 0043-1354. Dostupné z: doi:10.1016/J.WATRES.2006.06.028
- [25] LIU, Ruiping, Tingting GUO, Min MA, Mingquan YAN, Jing QI, Chengzhi HU, Gang LIU, Huijuan LIU, Jiuhui QU a Walter VAN DER MEER. Preferential binding between intracellular organic matters and Al<sub>13</sub> polymer to enhance coagulation performance. *Journal of Environmental Sciences (China)* [online]. 2019, **76**, 1–11. ISSN 18787320. Dostupné z: doi:10.1016/j.jes.2018.05.011

- [26] NACERADSKA, Jana, Katerina NOVOTNA, Lenka CERMAKOVA, Tomas CAJTHAML a Martin PIVOKONSKY. Investigating the coagulation of non-proteinaceous algal organic matter: Optimizing coagulation performance and identification of removal mechanisms. *Journal of Environmental Sciences (China)* [online]. 2019, **79**, 25–34. ISSN 18787320. Dostupné z: doi:10.1016/j.jes.2018.09.024
- [27] PIVOKONSKY, Martin, Jana SAFARIKOVA, Petra BUBAKOVA a Lenka PIVOKONSKA. Coagulation of peptides and proteins produced by *Microcystis aeruginosa*: Interaction mechanisms and the effect of Fe-peptide/protein complexes formation. *Water Research* [online]. 2012, **46**(17), 5583–5590. ISSN 18792448. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2012.07.040
- [28] NOVOTNÁ, Kateřina, Martin PIVOKONSKÝ, Michaela PROKOPOVÁ, Magdalena BAREŠOVÁ a Lenka PIVOKONSKÁ. Consequences of ozonation for the limited coagulation of non-proteinaceous AOM and formation of aldehydes as ozonation by-products. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. 2020, **8**(6), 104455. ISSN 22133437. Dostupné z: doi:10.1016/j.jece.2020.104455
- [29] BERTOCCHI, Claudia, Luciano NAVARINI, Attilio CESÀRO a Maurizio ANASTASIO. Polysaccharides from cyanobacteria. *Carbohydrate Polymers* [online]. 1990, **12**(2), 127–153. ISSN 01448617. Dostupné z: doi:10.1016/0144-8617(90)90015-K
- [30] MARKOU, Giorgos, Irini ANGELIDAKI a Dimitris GEORGAKAKIS. Microalgal carbohydrates: An overview of the factors influencing carbohydrates production, and of main bioconversion technologies for production of biofuels. *Applied Microbiology and Biotechnology* [online]. 2012, **96**(3), 631–645. ISSN 01757598. Dostupné z: doi:10.1007/s00253-012-4398-0
- [31] LAURENS, Lieve M.L., Stefanie VAN WYCHEN, Jordan P. MCALLISTER, Sarah ARROWSMITH, Thomas A. DEMPSTER, John MCGOWEN a Philip T. PIENKOS. Strain, biochemistry, and cultivation-dependent measurement variability of algal biomass composition. *Analytical Biochemistry* [online]. 2014, **452**(1), 86–95. ISSN 10960309. Dostupné z: doi:10.1016/j.ab.2014.02.009
- [32] FANG, Jingyun, Xin YANG, Jun MA, Chii SHANG a Quan ZHAO. Characterization of algal organic matter and formation of DBPs from chlor(am)ination. *Water Research* [online]. 2010, **44**(20), 5897–5906. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2010.07.009
- [33] ZHOU, Shiqing, Yisheng SHAO, Naiyun GAO, Yang DENG, Lei LI, Jing DENG a Chaoqun TAN. Characterization of algal organic matters of *Microcystis aeruginosa*: Biodegradability, DBP formation and membrane fouling potential. *Water Research* [online]. 2014, **52**, 199–207 [vid. 2021-01-29]. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2014.01.002
- [34] LI, Lei, Naiyun GAO, Yang DENG, Juanjuan YAO a Kejia ZHANG. Characterization of intracellular & extracellular algae organic matters (AOM) of *Microcystis aeruginosa* and formation of AOM-associated disinfection byproducts and odor & taste compounds. *Water Research* [online]. 2012, **46**(4), 1233–1240. ISSN 18792448. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2011.12.026
- [35] BERNHARDT, H, O HOYER, H SCHELL a B LÜSSE. Reaction mechanisms involved in the influence of algogenic organic matter on flocculation. *Zeitschrift für Wasser- und Abwasser-Forschung*. 1985, **18**(1), 18–30. ISSN 0044-3727.
- [36] SPELLMAN, Frank R. *Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations*. 4th vyd. London: Taylor & Francis Ltd, 2020. ISBN 9788578110796.
- [37] ZHANG, Yan, Jiayu TIAN, Jun NAN, Shan Shan GAO, Heng LIANG, Meilian WANG a Guibai LI. Effect of PAC addition on immersed ultrafiltration for the treatment of algal-rich water. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2011, **186**(2–3), 1415–1424.

- ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2010.12.015
- [38] JIN, Pengkang, Xin JIN, X WANG, Y FENG a Wang X. C. Biological activated carbon treatment process for advanced water and wastewater treatment. *Biomass Now-Cultivation and Utilization*. 2013, 153–192.
- [39] PRAMANIK, Biplob Kumar, Felicity A. RODDICK a Linhua FAN. Treatment of secondary effluent with biological activated carbon to reduce fouling of microfiltration membranes caused by algal organic matter from *Microcystis aeruginosa*. *Journal of Membrane Science* [online]. 2015, **496**, 125–131. ISSN 18733123. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2015.08.063
- [40] ZHANG, Yan, Chuyang Y. TANG a Guibai LI. The role of hydrodynamic conditions and pH on algal-rich water fouling of ultrafiltration. *Water Research* [online]. 2012, **46**(15), 4783–4789. ISSN 18792448. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2012.06.020
- [41] ZHOU, Shiqing, Yisheng SHAO, Naiyun GAO, Lei LI, Jing DENG, Chaoqun TAN a Mingqiu ZHU. Influence of hydrophobic/hydrophilic fractions of extracellular organic matters of *Microcystis aeruginosa* on ultrafiltration membrane fouling. *Science of the Total Environment* [online]. 2014, **470–471**, 201–207. ISSN 18791026. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2013.09.052
- [42] CHELLAM, Shankararaman a Mutiara Ayu SARI. Aluminum electrocoagulation as pretreatment during microfiltration of surface water containing NOM: A review of fouling, NOM, DBP, and virus control. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2016, **304**, 490–501. ISSN 18733336. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2015.10.054
- [43] PIVOKONSKÝ, Martin, Petra VAŠATOVÁ, Jana NAČERADSKÁ a Lenka PIVOKONSKÁ. *Koagulace při úpravě vody. Teorie a praxe*. 1. vyd. Praha: Academia, 2020.
- [44] MOLLAH, Y M A, Robert SCHENNACH, Jose R. PARGA, David L. COCKE, M. Yousuf A. MOLLAH, Robert SCHENNACH, Jose R. PARGA a David L. COCKE. Electrocoagulation (EC) — science and applications. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2001, **84**(1), 29–41. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/S0304-3894(01)00176-5
- [45] HENDERSON, Rita K., Simon A. PARSONS a Bruce JEFFERSON. The impact of differing cell and algogenic organic matter (AOM) characteristics on the coagulation and flotation of algae. *Water Research* [online]. 2010, **44**(12), 3617–3624 [vid. 2019-12-04]. ISSN 0043-1354. Dostupné z: doi:10.1016/J.WATRES.2010.04.016
- [46] HENDERSON, Rita, Simon A. PARSONS a Bruce JEFFERSON. *The impact of algal properties and pre-oxidation on solid-liquid separation of algae* [online]. B.m.: Elsevier Ltd. 1. duben 2008. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2007.11.039
- [47] BARESOVA, Magdalena, Martin PIVOKONSKY, Katerina NOVOTNA, Jana NACERADSKA a Tomas BRANYIK. An application of cellular organic matter to coagulation of cyanobacterial cells (*Merismopedia tenuissima*). *Water Research* [online]. 2017, **122**, 70–77. ISSN 18792448. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2017.05.070
- [48] GONZALEZ-TORRES, A., J. PUTNAM, B. JEFFERSON, R.M. M. STUETZ a R.K. K. HENDERSON. Examination of the physical properties of *Microcystis aeruginosa* flocs produced on coagulation with metal salts. *Water Research* [online]. 2014, **60**, 197–209 [vid. 2019-12-13]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135414003315>
- [49] WYATT, Nicholas B., Lindsey M. GLOE, Patrick V. BRADY, John C. HEWSON, Anne M. GRILLET, Matthew G. HANKINS a Phillip I. POHL. Critical conditions for ferric chloride-induced flocculation of freshwater algae. *Biotechnology and Bioengineering* [online]. 2012, **109**(2), 493–501. ISSN 00063592. Dostupné z: doi:10.1002/bit.23319
- [50] ZHAO, Ziming, Wenjun SUN, Ajay K. RAY, Ted MAO a Madhumita B. RAY. Coagulation and disinfection by-products formation potential of extracellular and intracellular matter of



- algae and cyanobacteria. *Chemosphere* [online]. 2020, **245**, 125669. ISSN 18791298. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2019.125669
- [51] PIVOKONSKÝ, Martin, Lenka PIVOKONSKÁ, Jitka BUMELTOVÁ a Petra BUBÁKOVÁ. The effect of cellular organic matter produced by cyanobacteria *Microcystis aeruginosa* on water purification. *Journal of Hydrology and Hydromechanics* [online]. 2009, **57**(2), 121–129. ISSN 0042790X. Dostupné z: doi:10.2478/v10098-009-0011-3
- [52] BAREŠOVÁ, Magdalena, Jana NAČERADSKÁ, Kateřina NOVOTNÁ, Lenka ČERMÁKOVÁ a Martin PIVOKONSKÝ. The impact of preozonation on the coagulation of cellular organic matter produced by *Microcystis aeruginosa* and its toxin degradation. *Journal of Environmental Sciences (China)* [online]. 2020, **98**, 124–133. ISSN 18787320. Dostupné z: doi:10.1016/j.jes.2020.05.031
- [53] PIVOKONSKY, Martin, Pavel POLASEK, Lenka PIVOKONSKA a Hana TOMASKOVA. Optimized Reaction Conditions for Removal of Cellular Organic Matter of *Microcystis aeruginosa* During the Destabilization and Aggregation Process Using Ferric Sulfate in Water Purification. *Water Environment Research* [online]. 2009, **81**(5), 514–522. ISSN 1554-7531. Dostupné z: doi:10.2175/106143008x357020
- [54] VIK, Eilen A., Dale A. CARLSON, Arild S. EIKUM a Egil T. GJESSING. Electrocoagulation of potable water. *Water Research* [online]. 1984, **18**(11), 1355–1360 [vid. 2018-03-03]. ISSN 0043-1354. Dostupné z: doi:10.1016/0043-1354(84)90003-4
- [55] MORENO C, Hector A., David L. COCKE, Jewel A. GROMES, Paul MORKOVSKY, J. R. PARGA, Eric PETERSON a Cristina GARCIA. Electrochemical reactions for electrocoagulation using iron electrodes. *Industrial and Engineering Chemistry Research* [online]. 2009. ISSN 08885885. Dostupné z: doi:10.1021/ie8013007
- [56] MOLLAH, Mohammad Y.A., Paul MORKOVSKY, Jewel A.G. GOMES, Mehmet KESMEZ, Jose PARGA a David L. COCKE. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2004, **114**(1–3), 199–210 [vid. 2018-03-05]. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2004.08.009
- [57] KRYSZYNIK, P., P. MASIN, Z. KRUSINOVA a P. KLUSON. Application of electrocoagulation for removal of toxic metals from industrial effluents. *International Journal of Environmental Science and Technology* [online]. 2019, **16**(8), 4167–4172. ISSN 17352630. Dostupné z: doi:10.1007/s13762-018-2074-3
- [58] BANDARU, Siva R.S., Abhisek ROY, Ashok J. GADGIL a Case M. VAN GENUCHTEN. Long-term electrode behavior during treatment of arsenic contaminated groundwater by a pilot-scale iron electrocoagulation system. *Water Research* [online]. 2020, **175**, 115668. ISSN 18792448. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2020.115668
- [59] GARCÍA-GARCÍA, Alfredo, Verónica MARTÍNEZ-MIRANDA, Iván G. MARTÍNEZ-CIENFUEGOS, Perla Tatiana ALMAZÁN-SÁNCHEZ, Monserrat CASTAÑEDA-JUÁREZ a Ivonne LINARES-HERNÁNDEZ. Industrial wastewater treatment by electrocoagulation-electrooxidation processes powered by solar cells. *Fuel* [online]. 2015, **149**, 46–54. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2014.09.080
- [60] NAWARKAR, C. J. a V. D. SALKAR. Solar powered Electrocoagulation system for municipal wastewater treatment. *Fuel* [online]. 2019, **237**, 222–226. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2018.09.140
- [61] ZHANG, Shunxi, Jian ZHANG, Wenqing WANG, Furong LI a Xianzhong CHENG. Removal of phosphate from landscape water using an electrocoagulation process powered directly by photovoltaic solar modules. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2013, **117**, 73–80. ISSN 09270248. Dostupné z: doi:10.1016/j.solmat.2013.05.027
- [62] JEON, Seung-Bae, Sunmin KIM, Sang-Jae PARK, Myeong-Lok SEOL, Daewon KIM, Yong Keun CHANG a Yang-Kyu CHOI. Self-powered electro-coagulation system driven by a

- wind energy harvesting triboelectric nanogenerator for decentralized water treatment. *Nano Energy* [online]. 2016, **28**, 288–295 [vid. 2021-02-08]. ISSN 22112855. Dostupné z: doi:10.1016/j.nanoen.2016.08.051
- [63] KRYSYNYK, Pavel, Pavel MASIN, Zuzana KRUSINOVA a Petr KLUSON. Ecologically non-invasive decontamination of natura 2000 locality from old deposits of hexavalent chromium and bivalent nickel by modular electrocoagulation combined with ca(OH)<sub>2</sub> addition. *Water (Switzerland)* [online]. 2020, **12**(10), 1–13. ISSN 20734441. Dostupné z: doi:10.3390/w12102894
- [64] HERNLEM, B. J. a L. S. TSAI. Chlorine Generation and Disinfection by Electroflotation. *Journal of Food Science*. 2000, **65**(5), 834–837.
- [65] WILEY, Patrick E. a Jonathan D. TRENT. Clarification of algae-laden water using electrochemical processes. *Water Supply* [online]. 2016, **16**(2), 314–323. ISSN 1606-9749. Dostupné z: doi:10.2166/ws.2015.140
- [66] XU, Longqian, Guangzhu CAO, Xiaojun XU, Shuli LIU, Zhengyang DUAN, Changhua HE, Yao WANG a Qihua HUANG. Simultaneous removal of cadmium, zinc and manganese using electrocoagulation: Influence of operating parameters and electrolyte nature. *Journal of Environmental Management* [online]. 2017. ISSN 10958630. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvman.2017.09.020
- [67] KAMARAJ, Ramakrishnan a Subramanyan VASUDEVAN. Evaluation of electrocoagulation process for the removal of strontium and cesium from aqueous solution. *Chemical Engineering Research and Design* [online]. 2015. ISSN 02638762. Dostupné z: doi:10.1016/j.cherd.2014.03.021
- [68] GATSIOS, Evangelos, John N. HAHLADAKIS a Evangelos GIDARAKOS. Optimization of electrocoagulation (EC) process for the purification of a real industrial wastewater from toxic metals. *Journal of Environmental Management* [online]. 2015, **154**, 117–127 [vid. 2018-03-04]. ISSN 0301-4797. Dostupné z: doi:10.1016/J.JENVMAN.2015.02.018
- [69] ISA, Mohamed Hasnain, Ezerie Henry EZECHI, Zubair AHMED, Saleh Faraj MAGRAM a Shamsul Rahman Mohamed KUTTY. Boron removal by electrocoagulation and recovery. *Water Research* [online]. 2014. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2013.12.024
- [70] THAKUR, Lokendra Singh a Prasenjit MONDAL. Simultaneous arsenic and fluoride removal from synthetic and real groundwater by electrocoagulation process: Parametric and cost evaluation. *Journal of Environmental Management* [online]. 2017. ISSN 10958630. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvman.2016.12.053
- [71] ABDULRAZZAQ, Nada N., Baseem H. AL-SABBAGH a Haider A. SHANSHOOL. Coupling of electrocoagulation and microflotation for the removal of textile dyes from aqueous solutions. *Journal of Water Process Engineering* [online]. 2021, **40**, 101906. ISSN 22147144. Dostupné z: doi:10.1016/j.jwpe.2020.101906
- [72] KOBYA, M, E GENGEC a E DEMIRBAS. Operating parameters and costs assessments of a real dyehouse wastewater effluent treated by a continuous electrocoagulation process [online]. 2016. Dostupné z: doi:10.1016/j.cep.2015.11.012
- [73] MERMA, Antonio G., Brunno F. SANTOS, Artur S.C. REGO, Ronald R. HACHA a Maurício L. TOREM. Treatment of oily wastewater from mining industry using electrocoagulation: Fundamentals and process optimization. *Journal of Materials Research and Technology* [online]. 2020, **9**(6), 15164–15176 [vid. 2021-02-19]. ISSN 22387854. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmrt.2020.10.107
- [74] NEGARESTANI, Mehrdad, Mahsa MOTAMEDI, Amir KASHTIARAY, Ali KHADIR a Mika SILLANPÄÄ. Simultaneous removal of acetaminophen and ibuprofen from underground water by an electrocoagulation unit: Operational parameters and kinetics. *Groundwater*

- for Sustainable Development* [online]. 2020, **11**, 100474. ISSN 2352801X. Dostupné z: doi:10.1016/j.gsd.2020.100474
- [75] LU, Jianbo, Wei ZHANG, Xintong ZHANG, Guifang SI, Peng ZHANG, Baixue LI, Runxi SU a Xue GAO. Efficient removal of Tetracycline-Cu complexes from water by electrocoagulation technology. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2021, **289**, 125729. ISSN 09596526. Dostupné z: doi:10.1016/j.jclepro.2020.125729
- [76] KIM, Moon Kyung, Taeyeon KIM, Tae Kyoung KIM, Sang Woo JOO a Kyung Duk ZOH. Degradation mechanism of perfluorooctanoic acid (PFOA) during electrocoagulation using Fe electrode. *Separation and Purification Technology* [online]. 2020, **247**, 116911. ISSN 18733794. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2020.116911
- [77] LIU, Yang, Xiao-Min HU, Yan ZHAO, Jun WANG, Ming-Xin LU, Fu-Hai PENG a Jia BAO. Removal of perfluorooctanoic acid in simulated and natural waters with different electrode materials by electrocoagulation. *Chemosphere* [online]. 2018 [vid. 2018-03-13]. ISSN 0045-6535. Dostupné z: doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.02.129
- [78] CASTAÑEDA, Locksley F., Juan F. RODRÍGUEZ a José L. NAVA. *Electrocoagulation as an affordable technology for decontamination of drinking water containing fluoride: A critical review* [online]. B.m.: Elsevier B.V. 29. říjen 2020. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2020.127529
- [79] DAS, Daisy a Barun Kumar NANDI. Simultaneous removal of fluoride and Fe (II) ions from drinking water by electrocoagulation. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. 2020, **8**(1), 103643. ISSN 22133437. Dostupné z: doi:10.1016/j.jece.2019.103643
- [80] WAN, Wei, Troy J. PEPPING, Tuhin BANERJI, Sanjeev CHAUDHARI a Daniel E. GIAMMAR. Effects of water chemistry on arsenic removal from drinking water by electrocoagulation. *Water Research* [online]. 2011, **45**(1), 384–392. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2010.08.016
- [81] AMARINE, Mohammed, Brahim LEKHLIF, El Mostafa MLIJI a Jamal ECHAABI. Nitrate removal from groundwater in Casablanca region (Morocco) by electrocoagulation. *Groundwater for Sustainable Development* [online]. 2020, **11**, 100452. ISSN 2352801X. Dostupné z: doi:10.1016/j.gsd.2020.100452
- [82] TEGHADZA, Isaac Delove, Qiuling XU, Kai XU, Guojun LV a Jun LU. Electrocoagulation processes: A general review about role of electro-generated flocs in pollutant removal. *Process Safety and Environmental Protection* [online]. 2021, **146**, 169–189. ISSN 09575820. Dostupné z: doi:10.1016/j.psep.2020.08.048
- [83] SÄRKKÄ, Heikki, Mikko VEPSÄLÄINEN a Mika SILLANPÄÄ. Natural organic matter (NOM) removal by electrochemical methods - A review. *Journal of Electroanalytical Chemistry* [online]. 2015, **755**, 100–108. ISSN 15726657. Dostupné z: doi:10.1016/j.jelechem.2015.07.029
- [84] VEPSÄLÄINEN, Mikko, Mohammad GHASVAND, Jukka SELIN, Jorma PIENIMAA, Eveliina REPO, Martti PULLIAINEN a Mika SILLANPÄÄ. Investigations of the effects of temperature and initial sample pH on natural organic matter (NOM) removal with electrocoagulation using response surface method (RSM). *Separation and Purification Technology* [online]. 2009, **69**(3), 255–261. ISSN 13835866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2009.08.001
- [85] FENG, Qi yan, Xiang dong LI, Yu jie CHENG, Lei MENG a Qing jun MENG. Removal of Humic Acid from Groundwater by Electrocoagulation. *Journal of China University of Mining and Technology* [online]. 2007, **17**(4), 1–4. ISSN 10061266. Dostupné z: doi:10.1016/S1006-1266(07)60136-9
- [86] MIXSON, Stephanie M., Larry F. STIKELEATHER, Otto D. SIMMONS, Cameron W. WILSON a Jo Ann M. BURKHOLDER. pH-induced flocculation, indirect electrocoagulation, and

- hollow fiber filtration techniques for harvesting the saltwater microalga *Dunaliella*. *Journal of Applied Phycology* [online]. 2014, **26**(4), 1701–1709. ISSN 09218971. Dostupné z: doi:10.1007/s10811-013-0232-z
- [87] LUCAKOVA, Simona, Irena BRANYIKOVA, Sara KOVACIKOVA, Martin PIVOKONSKY, Monika FILIPENSKA, Tomas BRANYIK a Marek C. RUZICKA. Electrocoagulation reduces harvesting costs for microalgae. *Bioresource Technology* [online]. 2021, **323**, 124606 [vid. 2021-02-19]. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2020.124606
- [88] UDUMAN, Nyomi, Vivien BOURNIQUEL, Michael K. DANQUAH a Andrew F.A. HOADLEY. A parametric study of electrocoagulation as a recovery process of marine microalgae for biodiesel production. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2011, **174**(1), 249–257. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2011.09.012
- [89] PARMENTIER, Dries, Dave MANHAEGHE, Luca BACCINI, Rik VAN MEIRHAEGHE, Diederik P.L. ROUSSEAU a Stijn VAN HULLE. A new reactor design for harvesting algae through electrocoagulation-flotation in a continuous mode. *Algal Research* [online]. 2020, **47**, 101828. ISSN 22119264. Dostupné z: doi:10.1016/j.algal.2020.101828
- [90] GHERNAOUT, D., A. BADIS, A. KELLIL a B. GHERNAOUT. Application of electrocoagulation in *Escherichia coli* culture and two surface waters. *Desalination* [online]. 2008, **219**(1–3), 118–125. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2007.05.010
- [91] FUENTE, Alejandro de la, Alicia M. MURO-PASTOR, Francisco MERCHÁN, Fernando MADRID, José Ignacio PÉREZ-MARTÍNEZ a Tomás UNDABEYTIA. Electrocoagulation/flocculation of cyanobacteria from surface waters. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2019, **238**, 117964 [vid. 2019-12-13]. ISSN 0959-6526. Dostupné z: doi:10.1016/J.JCLEPRO.2019.117964
- [92] RAFIEE, Poorya, Sirous EBRAHIMI, Maryam HOSSEINI a Yen Wah TONG. Characterization of Soluble Algal Products (SAPs) after electrocoagulation of a mixed algal culture. *Biotechnology Reports* [online]. 2020, **25**, e00433 [vid. 2021-03-24]. ISSN 2215017X. Dostupné z: doi:10.1016/j.btre.2020.e00433
- [93] GUILLARD, Robert R. L. a Carl J. LORENZEN. *Yellow-Green Algae With Chlorophyllide C1,2* [online]. 1972. ISSN 0022-3646. Dostupné z: doi:10.1111/j.0022-3646.1972.00010.x
- [94] HEIDMANN, Ilona a Wolfgang CALMANO. Removal of Ni, Cu and Cr from a galvanic wastewater in an electrocoagulation system with Fe- and Al-electrodes. *Separation and Purification Technology* [online]. 2010. ISSN 13835866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2009.12.016
- [95] KRUŠINOVÁ, Zuzana. *Elektrochemické odstraňování chromu a niklu v pilotním měřítku*. Praha, 2018. Bakalářská práce. Univerzita Karlova.
- [96] *Vyhláška č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody*
- [97] MOUEDHEN, G., M. FEKI, M. De Petris WERY a H. F. AYEDI. Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2008, **150**(1), 124–135. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2007.04.090
- [98] NACERADSKA, Jana, Lenka PIVOKONSKA a Martin PIVOKONSKY. On the importance of pH value in coagulation. *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA* [online]. 2019, **68**(3), 222–230. ISSN 00037214. Dostupné z: doi:10.2166/aqua.2019.155
- [99] DUAN, Jinming a John GREGORY. Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. 2003, **100–102**(SUPPL.), 475–502. ISSN 00018686. Dostupné z: doi:10.1016/S0001-8686(02)00067-2
- [100] BAIERLE, Felipe, Danielle K. JOHN, Maiara P. SOUZA, Thiago R. BJERK, Maria S.A. MORAES, Michele HOELTZ, Ana L.B. ROHLFES, Maria Emilia CAMARGO, Valeriano A. CORBELLINI a Rosana C.S. SCHNEIDER. Biomass from microalgae separation by

- electroflotation with iron and aluminum spiral electrodes. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2015, **267**, 274–281. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2015.01.031
- [101] FAYAD, Nidal, Tania YEHYA, Fabrice AUDONNET a Christophe VIAL. Harvesting of microalgae *Chlorella vulgaris* using electro-coagulation-flocculation in the batch mode. *Algal Research* [online]. 2017, **25**, 1–11. ISSN 22119264. Dostupné z: doi:10.1016/j.algal.2017.03.015
- [102] ULU, Feride, Sibel BARIŞCI, Mehmet KOBYA, Heikki SÄRKKÄ a Mika SILLANPÄÄ. Removal of humic substances by electrocoagulation (EC) process and characterization of floc size growth mechanism under optimum conditions. *Separation and Purification Technology* [online]. 2014, **133**, 246–253. ISSN 13835866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2014.07.003
- [103] DUBRAWSKI, Kristian L., Milena FAUVEL a Madjid MOHSENI. Metal type and natural organic matter source for direct filtration electrocoagulation of drinking water. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2013, **244–245**, 135–141. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2012.11.027