

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Ústav pro životní prostředí

**PROCESY ODŽELEZŇOVÁNÍ A
ODMANGANOVÁNÍ PŘI ÚPRAVĚ PODZEMNÍ
VODY**

**REMOVAL OF IRON AND MANGANESE IN WATER
TREATMENT PROCESS**

Jana Šafaříková

Vedoucí: RNDr. Petra Hnaťuková, Ph.D.

Praha, srpen 2010

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

V Praze dne 19. srpna 2010

Jana Šafaříková

Na tomto místě děkuji všem, kteří přispěli ke zrodu této práce. Zvláště děkuji školitelce RNDr. Petře Hnaťukové, Ph.D. za odborné vedení a řadu cenných rad. Rovněž oceňuji podmínky, které mi byly vytvořeny v Ústavu pro hydrodynamiku AV ČR, v.v.i. pro vypracování této práce. Dále děkuji pracovníkům úpravny v Pístech u Nymburka za umožnění odběru vzorků vody.

OBSAH

Abstrakt	5
1 ÚVOD.....	7
2 CÍLE PRÁCE	7
3 LITERÁRNÍ PŘEHLED	8
3.1 Železo a mangan ve vodách.....	8
3.2 Metody odstraňování železa a manganu.....	13
4 ÚPRAVNA VODY PÍSTY	16
4.1 Obecný popis technologie a procesů úpravy vody	18
4.1.1 Aerace.....	18
4.1.2 Dávkování KMnO_4 a oxidace.....	18
4.1.3 Agregace částic.....	20
4.1.4 Separace agregátů	22
4.1.5 Hygienické zabezpečení	27
4.2 Technologická linka úpravny vody Písty	28
5 METODIKA.....	30
5.1 Odběr vzorků	30
5.2 Chemické analýzy vody.....	30
5.3 Sklenicová optimalizační zkouška	31
5.4 Test agregace	32
5.5 Analýzy filtrační náplně, stanovení kalové kapacity.....	34
6 VÝSLEDKY A DISKUSE.....	37
6.1 Chemické analýzy vody.....	37
6.2 Účinnost aerace.....	41
6.3 Separační účinnost sedimentační nádrže	42
6.4 Test agregace	43
6.5 Separační účinnost filtrace.....	46
6.6 Vlastnosti filtrační náplně.....	46
6.7 Distribuce suspenze ve filtrační náplni.....	48
6.8 Kalová kapacita	51
6.9 Optimalizace dávky oxidačního činidla	52
7 ZÁVĚR.....	55
8 LITERATURA	56
9 PŘÍLOHY	60
9.1 Příloha 1 - změny sledovaných parametrů v průběhu úpravy vody	60
9.2 Příloha 2 - Ekonomika úpravy vody v úpravně Písty.....	63
9.2.1 Aplikace výsledků sklenicových zkoušek.....	63
9.2.2 Ekonomická úspora při úpravě pH	64

Abstrakt

Předkládaná diplomová práce se zabývá posouzením technologie úpravy vody v Pístech, kde je upravována podzemní voda se zvýšeným obsahem železa a manganu. Nejčastější metodou odstraňování železa a manganu z vody je jejich oxidace na nerozpustné hydratované oxidy a následná separace vzniklých agregátů. Technologie úpravy se skládá z aerace, dávkování oxidačního činidla KMnO_4 a mísení, sedimentace, filtrace a hygienického zabezpečení.

Byly provedeny chemické analýzy upravované vody, posouzení účinnosti aerace na oxidaci železa a manganu, posouzení separační účinnosti sedimentační nádrže a filtrů, zhodnocení distribuce železa a manganu v náplni filtru, stanovení kalové kapacity a optimalizace dávky KMnO_4 a reakčního pH.

pH surové vody se v průběhu měření pohybovalo kolem hodnoty 7,31. Koncentrace železa a manganu v surové vodě kolísaly okolo 6,00 a 0,82 mg.l^{-1} . Bylo zjištěno, že po aeraci zoxidovalo 97,2 % železa a 14,3 % manganu. V sedimentační nádrži bylo separováno 82,9 % železa a 46,5 % manganu. Separační účinnost druhé poloviny nádrže je malá. Děrované stěny v druhé polovině nádrže tedy nepřispívají ke tvorbě agregátů. Stupeň agregace železa a manganu na konci nádrže byl 0,99, respektive 0,76, přičemž největší podíl železa (87 %) i manganu (65,5 %) byl obsažen v makroagregátech, které jsou snadno separovatelné sedimentací.

Separační účinnost filtrace byla 82,6 % pro železo a 98,6 % pro mangan. Vyšší účinnost separace manganu je přisuzována adsorpci iontů Mn^{2+} na povrchu MnO_2 pokrývajícího náplň filtru. Bylo zjištěno, že distribuce manganu v náplni filtru je poměrně rovnoměrná, zatímco železo je, díky větší tendenci k tvorbě makroagregátů, zachycováno především v horní vrstvě filtrační náplně. Výsledky sklenicových zkoušek ukázaly, že při zvýšení pH může být dávka oxidačního činidla snížena na hodnoty nižší, než jsou stechiometrické. Optimální dávka KMnO_4 byla stanovena na 1,68 mg na 1 mg rozpuštěného manganu při pH 8,5. Z posouzení ekonomických nákladů na dávkovaná činidla vyplývá, že úprava pH a optimalizace dávky oxidačního činidla by vedla ke snížení nákladů na úpravu vody.

Abstract

This diploma thesis is aimed at the evaluation of water treatment technology in Písty waterworks which treats raw water with high concentration of iron and manganese. The most common method of iron and manganese removal from raw water is based on oxidation to insoluble hydrated oxides followed by separation of formed aggregates. The plant technology consists of aeration, oxidation agent KMnO_4 dosing and mixing, sedimentation, filtration and hygienic protection.

Chemical analysis of treated water, evaluation of the aeration efficiency of iron and manganese oxidation, evaluation of the separation efficiency of the sedimentation tank and filters, assessment of distribution of iron and manganese in the filter, assessment of dirt holding capacity and optimization of KMnO_4 dose were determined.

Raw water pH fluctuated around 7,3 during measurements, whereas iron and manganese concentrations in raw water were 6,00 and 0,82 mg.l^{-1} , respectively. Oxidation of 97,2 % of dissolved iron and of 14,3 % of dissolved manganese was achieved after the aeration. The separation efficiency of the sedimentation tank was 82,9 % for iron and 46,5 % for manganese, however the separation efficiency of the second half of the sedimentation tank was low. Thus, the perforated baffles in the second half of the sedimentation tank do not contribute to the aggregation. The observed degree of aggregation of iron and manganese was 0,99 and 0,76, respectively. The highest portions of iron (87 %) and manganese (65,5 %) were contained in macro-aggregates which are readily separable by sedimentation.

The filtration efficiency was 82,6 % for iron and 98,6 % for manganese. The increased manganese removal is attributed to the adsorption of Mn^{2+} onto filter bed coated by MnO_2 . It was found that the distribution of manganese in the filter bed was relatively homogenous contrary to the distribution of iron which was retained predominantly in the upper layer of the filter bed. It is probably due to the tendency of iron to form macro-aggregates during aggregation process at the plant. Optimization of KMnO_4 dose and reaction pH enables the significant decrease in KMnO_4 consumption compared to the current reaction conditions at the plant which would lead to the reduction of treatment costs. Optimized KMnO_4 dose was 1,68 mg per 1 mg of dissolved manganese at pH value 8,5.

1 ÚVOD

V roce 2008 bylo v České republice provozováno 1788 úpraven vody, které vyrobily 667,114 miliónů m³ pitné vody, z čehož 325,322 miliónů m³ bylo vyrobeno z vody podzemní (ČSÚ, 2009). Podzemní vody se obecně vyznačují stálou a poměrně nízkou teplotou (7-10°C), nepřítomností rozpuštěného kyslíku a tedy nízkým redox potenciálem, vysokým obsahem rozpuštěného oxidu uhličitého, často vysokým obsahem minerálů a nízkým obsahem organických látek a suspendovaných částic. Chemické složení podzemních vod závisí zejména na charakteru horninového prostředí, s nímž jsou tyto vody ve styku.

Častým úkolem při úpravě podzemních vod je snížení koncentrací železa a manganu překračujících hygienické limity uváděné ve směrnici rady 98/83/ES o jakosti vody určenou pro lidskou spotřebu, která byla implementována do české legislativy v rámci vyhlášky č. 252/2004 Sb. ministerstva zdravotnictví. Hygienické limity pro pitnou vodu jsou pro železo 0,2 mg.l⁻¹ a pro mangan 0,05 mg.l⁻¹. Pokud jsou vyšší hodnoty ve zdroji surové vody způsobeny geologickým prostředím a negativně neovlivňují organoleptické vlastnosti vody, považují se hodnoty železa do 0,5 mg.l⁻¹ a manganu do 0,2 mg.l⁻¹ za vyhovující.

Tato diplomová práce se zaměřuje na úpravu podzemní vody se zvýšeným obsahem železa a manganu, konkrétně pak na posouzení technologie úpravy používané na úpravně vody v Pístech u Nymburka.

2 CÍLE PRÁCE

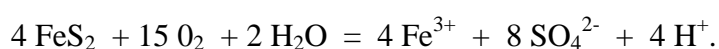
Cílem práce je posoudit účinnost jednotlivých kroků technologie odželezňování a odmanganování na úpravně vody v Pístech u Nymburka. Dílčími cíli práce je:

- posoudit účinnost aerace na agregaci sloučenin železa a manganu,
- stanovit optimální dávku oxidačního činidla KMnO₄ a nastavit optimální podmínky oxidace,
- posoudit účinnost sedimentační nádrže a aplikace děrovaných stěn v sedimentační nádrži na tvorbu a separaci agregátů,
- vyhodnotit provozní podmínky a kalovou kapacitu filtrů.

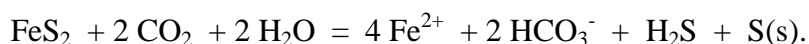
3 LITERÁRNÍ PŘEHLED

3.1 Železo a mangan ve vodách

Železo je po kyslíku, křemíku a hliníku čtvrtým nejrozšířenějším prvkem v zemské kůře. V přírodě se vyskytuje jako součást železných rud, zejména sulfidů a oxidů železa, z nichž nejrozšířenější jsou pyrit FeS_2 , krevet Fe_2O_3 , magnetovec Fe_3O_4 , limonit $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a siderit FeCO_3 . Nejvýznamnějším mechanismem uvolňování železa do podzemních vod je oxidace sulfidických rud. Při ní se uplatňují chemické i biochemické procesy. Oxidaci pyritu, nejrozšířenější železné rudy, popisuje následující rovnice (Pitter, 1999)



Rozklad pyritu může probíhat i v anoxických podmínkách ve vodách, které obsahují větší množství CO_2 (Pitter, 1999)



Železo se vyskytuje ve vodách v oxidačních stupních II nebo III a formy jeho výskytu závisejí na pH, oxidačně-redukčním potenciálu a komplexotvorných látkách přítomných ve vodě.

Manganové rudy (např. burel MnO_2 , braunit Mn_2O_3 , hausmanit Mn_3O_4 , manganit $[\text{MnO}(\text{OH})]$, dialogit MnCO_3) zpravidla doprovázejí rudy železné. Mangan je dvanáctým nejčastějším prvkem v zemské kůře a je součástí více než 300 minerálů. Hmotnostní poměr mezi Fe a Mn v litosféře je 50:1. Přechází do vody vyluhováním z půd, sedimentů a některých částí rostlin. Ačkoli mangan může být v laboratoři připraven v řadě oxidačních stavů, v přírodě se vyskytuje pouze ve třech: II, III a IV.

Železo a mangan se mohou vyskytovat nejen v podzemních vodách, kde je jejich koncentrace v průběhu roku stabilní, ale i ve vodách povrchových, v nichž mohou být zvýšené koncentrace způsobeny pronikáním z podzemní vody nebo antropogenně znečištěných vod z průmyslových výrobních či důlních vod (Strnadová a Janda, 1991). Obvykle platí, že koncentrace železa je vyšší než koncentrace manganu a že povrchové vody obsahují menší koncentrace těchto prvků než vody podzemní. V povrchových vodách se železo vyskytuje v setinách až desetínách mg.l^{-1} , zatímco mangan zpravidla nepřekračuje setiny mg.l^{-1} . V podzemních vodách se železo může vyskytovat v koncentracích dosahujících až desítek mg.l^{-1} , zatímco koncentrace manganu se obvykle pohybují do 1 mg.l^{-1} . Existují ovšem

i vody, u nichž je poměr železa a manganu obrácený (např. minerální voda Šaratica). Extrémně vysoké koncentrace železa a manganu jsou v kyselých důlních vodách z prostoru těžby hnědého uhlí a z rudných nalezišť.

Koncentrace železa a manganu ve vodních nádržích vykazují sezónní změny. V období letní a zimní stagnace dochází k hromadění rozpuštěných i nerozpuštěných forem železa a manganu ve spodních vrstvách vody (hypolimniu), kde dochází vlivem anoxických až anaerobních podmínek k redukčním procesům za vzniku Fe^{2+} a Mn^{2+} , které se snadno uvolňují do roztoku. Koncentrace železa a manganu v hypolimniu několiknásobně převyšují koncentrace ve svrchních vrstvách vody v nádrži (epilimniu). Koncentrace železa v hypolimniu může dosahovat až desítek mg.l^{-1} , zatímco v epilimniu mohou být jen setiny mg.l^{-1} . Koncentrace manganu se v anoxických podmínkách hypolimnia mohou pohybovat mezi 1 a 2 mg.l^{-1} . V průběhu jarní a podzimní cirkulace jsou železo a mangan rozptýleny do celého objemu nádrže, při kontaktu s rozpuštěným kyslíkem oxidují a hydratují. Málo rozpustné oxidy a hydratované oxidy sedimentují a v anoxických podmínkách u dna dochází k jejich opětovné redukci na Fe^{2+} a Mn^{2+} , přičemž mangan je k redukci náchylnější. K jeho rozpuštění a uvolnění ze sedimentů do vody nastává za podmínek, kdy k redukci železa ještě nedochází (Jenkins a kol., 1984, Pitter, 1999).

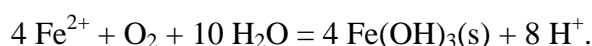
Vysoké koncentrace železa a manganu v pitné vodě ovlivňují zejména organoleptické vlastnosti vody. Způsobují nepříjemnou chuť vody, rezavou barvu (po oxidaci), rezavé skvrny na materiálech a inkrustaci spotřebičů. Sloučeniny železa a manganu se za podmínek vhodných pro oxidaci (např. ve vodě obsahující reziduální chlor používaný pro hygienické zabezpečení vody) srážejí v distribučních systémech a mohou snižovat průměr potrubí. Oproti tomu ve vodě, kde se chlor již nevyskytuje, tvoří železo a mangan substrát pro růst železitých a manganových bakterií. Železité bakterie (např. rody *Gallionella*, *Leptothrix*) oxidují dvojmocné železo na trojmocné a jeho sloučeniny ukládají do svých membrán, kde se tvoří pevné rezavé kapsule. Manganové bakterie, z nichž se v distribučních systémech vyskytuje zejména *Pedomicrobium manganicum*, oxidují dvojmocný mangan na čtyřmocný a vznikají inkrustáty hnědé až černé barvy. Železité a manganové bakterie vytvářejí v distribučních systémech kolonie. Buňky uvnitř kolonie často nemají dostatečný přísun živin, odumírají a v nárostech tak zůstávají pouze kapsule odumřelých bakterií inkrustované solemi železa nebo manganu. Na povrchu kolonie narůstají nové živé buňky, které odebírají z vody dvojmocné železo a mangan a kolonie se rozrůstá. Nárosty a produkty bakterií, obsahující zejména mangan, železo, hliník (pokud jsou jeho sloučeniny používány při úpravě vody) a v tvrdších

vodách také vápník, zarůstají potrubí a po odumření negativně ovlivňují pach a chuť vody (Wong 1984, Kothari, 1988, Chiswell a Huang, 2006).

Železo i mangan patří mezi mikrobiogenní prvky a jejich doporučené denní dávky jsou pro železo 8 – 18 mg a pro mangan 2 mg. Maximální denní dávka manganu byla stanovena na 11 mg (Trumbo a kol., 2001). Chronická expozice vysokým koncentracím manganu v prostředí může vést ke vzniku neurologické poruchy zvané manganismus, podobné Parkinsonově nemoci. Podstatou nemoci je narušení částí centrální nervové soustavy (striatum, pallidum a substantia nigra), které zajišťují produkci a transport neurotransmiteru dopaminu. Projevuje se mj. celkovou slabostí, anorexií, apatií, třesy a motorickými poruchami. Existuje řada dat poukazujících na negativní vliv inhalace prachu s vysokým obsahem manganu, ale zatím poměrně málo dat o toxických efektech manganu při jeho orálním podání (USEPA, 2004, WHO, 1981, Gerber a kol., 2002).

V bezkyslíkatém prostředí podzemních vod se železo a mangan vyskytují v oxidačním stupni II, zejména jako jednoduché hydratované kationty Fe^{2+} a Mn^{2+} . Pouhým provzdušněním je rozpuštěné železo oxidováno na málo rozpustný hydratovaný oxid železitý $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ nebo amorfní $\text{FeO}(\text{OH})(\text{s})$, respektive amorfní $\text{Fe}(\text{OH})_3$, jehož minimum rozpustnosti se pohybuje v rozmezí hodnot pH 6,5 až 7,5.

Reakce oxidace rozpuštěným kyslíkem s následnou hydrolyzou je popsána rovnicí (Pitter, 1999)



Kinetika oxidace Fe^{2+} rozpuštěným kyslíkem je popsána vztahem (Stumm a Lee, 1961)

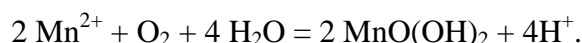
$$-d[\text{Fe}^{2+}] / dt = k[\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 p(\text{O}_2),$$

kde $p(\text{O}_2)$ je parciální tlak kyslíku.

Z rovnice kinetiky oxidace Fe^{2+} vyplývá, že rychlost reakce je silně závislá na pH a zvyšuje se stonásobně s nárůstem pH o 1. S postupujícím časem dochází ke stárnutí sraženiny a za různých podmínek se mohou tvořit tyto sloučeniny: $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ (goethit), $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ (lepidokrokrit, limonit), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematit) a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Oxidací rozpuštěného manganu vznikají málo rozpustné oxidy a hydroxidy manganu v oxidačním stupni III až IV – jde o směs $\text{Mn}(\text{OH})_2$, Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , $\text{MnO}(\text{OH})$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$ a MnO_2 . Produkty oxidace jsou

nestechiometrické, poměr manganu a kyslíku kolísá přibližně od $\text{MnO}_{1,3}$ do $\text{MnO}_{1,9}$ (Stumm a Morgan, 1996). Proto se produkty oxidace často označují obecně MnO_x . Složení produktů oxidace závisí na pH, oxidačně-redukčním potenciálu, teplotě a reakční době. Mangan je vůči oxidaci odolnější než železo a jeho oxidace probíhá v alkalickém prostředí, zejména při pH nad 8,5.

Oxidaci a hydrolyzu rozpuštěného manganu lze popsat např. rovnicí (Morgan, 1967)



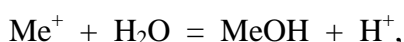
Kinetika oxidace Mn^{2+} rozpuštěným kyslíkem je popsána vztahem (Morgan, 1967)

$$-d[\text{Mn}^{2+}] / dt = k_0[\text{Mn}^{2+}] + k_1[\text{Mn}^{2+}][\text{MnO}_x],$$

kde $k_1 = k_2 [\text{OH}^-]^2 p(\text{O}_2)$

Jde o autokatalytickou reakci, jejíž rychlost stoupá s rostoucí koncentrací produktů oxidace. Tato závislost je vysvětlována adsorpcí iontů Mn^{2+} na povrchu produktů oxidace. Principu této autokatalytické reakce se využívá při odstraňování manganu na manganových filtrech (Stumm a Morgan, 1996; Pitter, 1999).

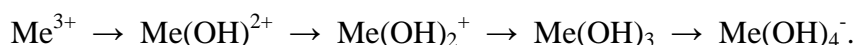
Jak již bylo řečeno, při oxidaci železa a manganu dochází k jejich hydrolyze. Jednoduché ionty Fe^{3+} , Mn^{3+} a Mn^{4+} se v roztocích s neutrálním pH díky hydrolyze téměř nevyskytují. Hydrolyzu můžeme popsat rovnicí



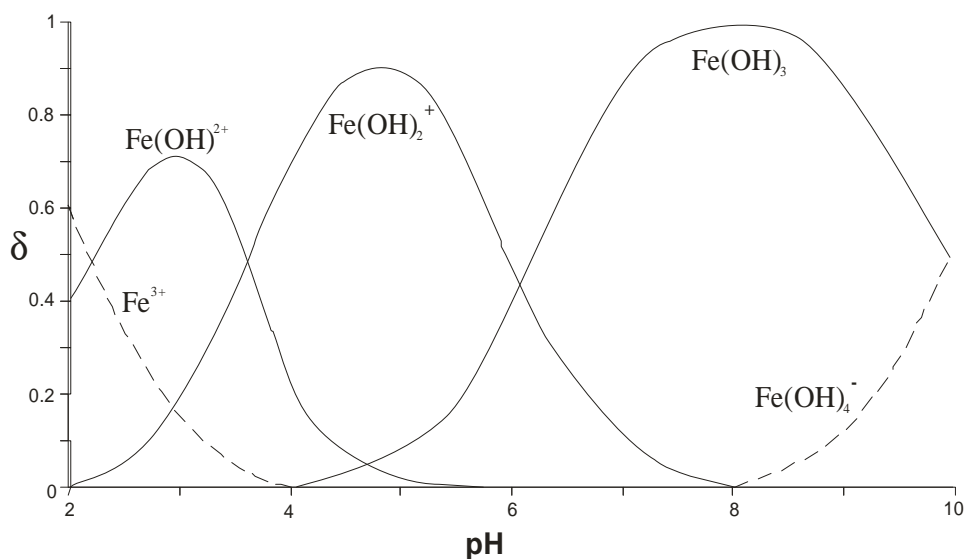
kde Me je kationt železa nebo manganu.

Hydrolyza probíhá mechanismem vratných reakcí a je závislá na počáteční koncentraci Fe, respektive Mn, iontové síle, teplotě a pH vody. Se zvyšujícím se pH a s narůstající teplotou vody probíhá hydrolyza rychleji (Pivokonský, 2002). Se vzrůstajícím iontovým potenciálem (tj. poměrem mocenství a poloměrem iontu) roste rychlost hydrolyzy a snižuje se pH vylučovaného hydroxidu (Stumm a O'Melia, 1968). Při hydrolyze vznikají vodíkové ionty, které jsou neutralizovány hydrogenuhličitanými přítomnými ve vodě až do vyčerpání kyselinové neutralizační kapacity vody. Pokud k jejímu vyčerpání dojde, pH vody se snižuje, což vede ke

zpomalení nebo až zastavení hydrolyzy. Při hydrolyze dochází k postupné tvorbě mononukleárních hydroxokomplexů, jejichž distribuce ve vodě je závislá na pH. Při nižším pH se ionty vyskytují v hydratované formě $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Se vzrůstajícím pH dochází k postupnému nahrazení vody jinými ligandy, zejména OH^- . Změny H_2O na OH^- v koordinační struktuře mohou být způsobeny jak disociací H_2O , tak výměnou H_2O za OH^- . Opomeneme-li koordinačně vázané molekuly vody, lze hydrolytickou sekvenci závislejší na hodnotě pH popsat takto (Bache a Gregory, 2007)

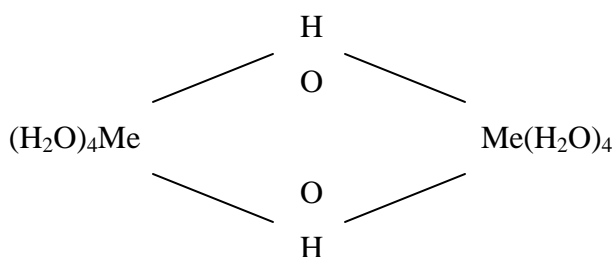


Distribuce mononukleárních hydroxokomplexů je vedle pH závislá i na teplotě a iontové síle roztoku. Hodnota distribučního koeficientu δ pro mononukleární hydroxokomplexy železa v závislosti na pH je znázorněna na obr. 1.



Obr. 1: Distribuční diagram hydroxokomplexů železa při teplotě 25 °C a nulové iontové síle. (Bache a Gregory, 2007)

Mononukleární hydroxokomplexy snadno kondenzují a polymerují za vzniku polynukleárních, které představují důležitý prvek při přechodu z monomerních forem k formování sraženiny, která je vlastně směsí různých polynukleárních hydroxokomplexů. Jejich koncentrace roste se zvyšující se teplotou, koncentrací iontů Fe a Mn a delší reakční dobou. Formování polynukleárních hydroxokomplexů začíná vytvořením dimeru, v jehož molekule jsou dvě koordinační centra spojená dvěma skupinami OH



Dimery pak mohou podléhat dalším polymeračním reakcím. Distribuce polynukleárních hydroxokomplexů je závislá nejen na pH, ale je dána i poměrem mezi přidanou koncentrací OH⁻ a počáteční koncentrací železa nebo manganu. Čím je tento poměr vyšší, tím více se tvoří polynukleární hydroxokomplexy (Pitter, 1999, Bache a Gregory, 2007).

Postupnou hydrolyzou a polymerizací tak dochází k tvorbě sraženiny hydratovaného oxidu železitého a směsi oxidů a hydroxidů manganu v oxidačním stupni III a IV. Setkáváním částic sraženiny dochází k agregaci a tvorbě primárních částic, mikroagregátů a makroagregátů. Agregace je podrobněji popsána v kapitole 4.1.3.

3.2 Metody odstraňování železa a manganu

Odstraňování železa a manganu z pitné vody má poměrně dlouhou historii – první úpravní vody byly vybudovány již koncem 19. století v Německu (Charlottenburg, 1874) a v USA (Atlantic Highlands, N.J., 1893) (O'Connor, 1971).

Oxidace na nerozpustné formy a následná agregace jsou nejběžnější metodou odstraňování železa a manganu při úpravě vody na vodu pitnou. Nerozpustné sloučeniny se následně z vody separují běžnými postupy, jako jsou sedimentace a/nebo filtrace. Oxidace je zajišťována aerací a případným dávkováním oxidačních činidel, kterými jsou manganistan draselný, chlór, oxid chloričitý, ozón nebo peroxid vodíku. Manganistan draselný (KMnO₄), oxid chloričitý (ClO₂) i ozón (O₃) téměř okamžitě oxidují Fe²⁺ a velmi rychle i Mn²⁺, přičemž oxidační rychlost roste se zvyšujícím se pH roztoku (Knocke a kol., 1990). Oxidační rychlost a dávku zmíněných oxidačních činidel ovlivňuje rovněž množství přírodních organických látek obsažených v upravované vodě (např. huminové kyseliny a fulvokyseliny), které mohou tvořit se železem i manganem komplexy. Chlór a peroxid vodíku oxidují při pH nad 5 železo poměrně rychle. Wong (1984) i Knocke a kol. (1990) prokázali, že chlór uspokojivě oxiduje, za použití vyšší dávky než je dávka stechiometrická, mangan až při pH nad 8,5. Nevýhodou použití chloru je možná tvorba chlorderivátů organických sloučenin, např. trihalomethanů (THM) nebo chlorfenolů. Knocke a kol. (1990) experimentálně posoudili, že oxidační

působení peroxidu vodíku na Mn^{2+} není účinné v rozmezí pH 5,5 až 9. Oproti tomu, při experimentu prováděném při pH 9,3 bylo dosaženo po 50 hodinách odstranění 95 % manganu pomocí oxidace peroxidem vodíku o koncentraci 170 ppm a následné mikrofiltrace (Teng a kol., 2001). Peroxid vodíku byl v tomto případě navíc rozložen UV zářením na vysoce reaktivní OH radikály. Rychlost oxidace peroxidem vodíku se zvyšovala s jeho rostoucí koncentrací.

Při výběru vhodného oxidačního činidla je zvažována jeho efektivita, cena, možná tvorba nežádoucích produktů a nároky na technologii a manipulaci s oxidačními činidly. Nejpoužívanějšími oxidačními činidly jsou manganistan draselný ($KMnO_4$), oxid chloričitý (ClO_2) a ozón (O_3). Oxid chloričitý je vysoce reaktivní a toxický plyn, který musí být produkován přímo v úpravě reakcí koncentrované kyseliny chlorovodíkové a chlorečnanu sodného ($NaClO_3$). Nezpůsobuje vznik chlorderivátů organických látek, jako je tomu při použití chloru, ale jeho použití může vést ke vzniku chloritanů a chlorečnanů ve vodovodním potrubí. Vysoce reaktivní ozón je rovněž generován přímo v místě úpravy a jeho předávkování může vést k oxidaci manganu až na manganistan a následné depozici oxidu manganičitého ve vodovodní síti. Manganistan draselný je toxický, ale co se transportu a použití týče, je poměrně nenáročný. Při předávkování je upravená voda zbarvena růžově a opět dochází k depozici oxidu manganičitého v potrubí (Chiswell a Huang, 2006).

K odstranění manganu z vody lze použít i chelatační polymery - např. kyselinu polyakrylovou a následnou filtraci (Han a kol., 2007).

Jako filtrační médium pak slouží písek, písek v kombinaci s antracitem nebo glaukonitický písek (tzv. „green sand“) upravený manganistanem draselným tak, že povrch písku pokryje vrstva MnO_2 , která na svém povrchu adsorbuje ionty Mn^{2+} . Tyto tzv. manganové filtry se obvykle používají po dávkování oxidačního činidla, které zajišťuje oxidaci adsorbovaného Mn^{2+} na MnO_2 . Tím je vrstva MnO_2 neustále udržována. Zachycování Mn^{2+} v manganovém filtru je rychlé a probíhá nejvíce ve vrchních vrstvách náplně. Pro filtraci se používají různé typy filtrů od otevřených rychlofiltrů po uzavřené tlakové filtry. K separaci agregátů je rovněž možné využít membránové filtrace. Nejčastěji se jedná o mikrofiltraci přes membránu o velikosti pórů 0,2 nebo 0,1 μm (Ellis a kol., 2000; Teng a kol., 2001) nebo ultrafiltraci přes acetylcelulózový filtr o velikosti pórů 10 nm (Choo a kol., 2005). U většiny jmenovaných metod je upravováno pH na hodnoty vhodné pro odstraňování manganu oxidací.

K odstraňování železa a manganu z vody se dále používají zeolitické materiály, ať už přírodní nebo modifikované, s velkou kationtovou výměnnou kapacitou. Zeolity jsou

mikroporézní krystalické hydratované aluminosilikáty, které se obecně používají k eliminaci těžkých kovů z vody. Principem metody je iontová výměna mezi vodným roztokem a zeolitem. Kationtová výměnná kapacita zeolitu se liší dle jeho přesného chemického složení. U modifikovaných materiálů, upravovaných např. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ v alkalickém prostředí (Doula, 2006) nebo roztokem NaCl (García-Mendieta a kol., 2009) byla zjištěna několikanásobně vyšší kationtová výměnná kapacita než u nemodifikovaného zeolitu. Železo a mangan lze z pitné vody odstraňovat také adsorpcí na granulované aktivní uhlí (Jusoh a kol., 2005, Okoniewska a kol., 2007), při níž se kationty Fe^{2+} a Mn^{2+} váží na povrch funkčních skupin aktivního granulovaného uhlí.

Další skupinou metod jsou metody biologické. Jedná se především o použití biologických filtrů. Výhodou těchto metod je významná redukce množství použitých chemikálií, tvorby nežádoucích vedlejších produktů a tvorby kalu. Náplň biofiltru tvoří písek nebo písek pokrytý MnO_2 . Do filtru jsou inokulovány bakterie oxidující železo a mangan. Rychlost růstu těchto bakterií je dána zejména teplotou, pH, oxidačně-redukčním potenciálem, množstvím rozpuštěného kyslíku a obsahem organických látek. Mikrobiální oxidace je vhodnou metodou pro vody s pH blízcím se neutrálnímu a pro vody, které neobsahují toxické látky, jako jsou sulfan, těžké kovy a některé uhlovodíky. Bakterie oxidující železo jsou aerobní až mikroaerofilní a patří mezi ně obligátní autotrofové (*Gallionella* sp. a acidofilní *Thiobacillus ferro-oxidans*), fakultativní autotrofové (*Leptothrix ochracea*, *L. discophora*, *Crenothrix polyspora*) a obligátní heterotrofové (*Siderocapsa* sp.). Vyžadují pH v rozmezí hodnot 6 až 8 a nižší hodnoty redox potenciálu i rozpuštěného kyslíku než manganové bakterie. Rody *Leptothrix*, *Crenothrix*, *Hyphomicrobium*, *Siderocapsa*, *Siderocystis* a *Metallogenium* oxidují vedle železa i mangan, ačkoli za jiných podmínek. Pouze mangan oxiduje *Pseudomonas manganoxidans*. Oxidace manganu probíhá za striktně aerobních podmínek při koncentraci rozpuštěného kyslíku vyšší než 5 mg.l^{-1} , při redox potenciálu vyšším než 300-400 mV a pH v rozmezí 7 až 9. Z důvodu rozdílných optimálních podmínek pro mikrobiální oxidaci železa a manganu je nutné, aby oxidace probíhala ve dvou krocích (Mouchet, 1992). Mikrobiální oxidace probíhá přímými a nepřímými mechanismy. V prvním případě bakterie produkují specifické enzymy a makromolekuly katalyzující proces oxidace, přičemž oxidace probíhá buď intracelulárně enzymaticky nebo extracelulárně vlivem katalytické funkce biopolymerů produkovaných bakteriemi. Ve druhém případě produkují O_2 , alkalické nebo oxidující metabolity - např. peroxid vodíku nebo volné radikály (Gounot, 1994). Produkty mikrobiální oxidace jsou popsány jako amorfnní hydratovaný oxid železitý a amorfnní oxidy manganu, v nichž je mangan v oxidačních stavech od III do IV (Katsoyiannis a

Zouboulis, 2004). Pokud je železo nebo mangan součástí organických komplexů, řada heterotrofních bakterií dokáže využít organickou frakci komplexu a následně i oxidovat železo nebo mangan katalytickým procesem (Mouchet, 1992).

Poslední skupinou metod jsou metody „in situ“, např. metoda vyredox. Část jímané podzemní vody je provzdušněna, probíhá oxidace železa manganu a voda následně zasakuje zpět do podzemí – do zvodnělé vrstvy podzemní vody. Po oxidaci a separaci nerozpustných sloučenin železa a manganu přímo v horninovém prostředí se voda čerpá opět na povrch. Na procesu oxidace se podílejí jak čistě chemické, tak i biochemické reakce železitých a manganových bakterií. Ty se v oxidační zóně zasakovací nádrže vyskytují přirozeně, ale mohou do ní být ještě uměle inokulovány (Breaster a Martinell, 1988). Systém provzdušňování „in situ“ je používán i pro povrchové vody, konkrétně pro vodárenské nádrže se zvýšeným obsahem železa a manganu. Provzdušněním difuzéry umístěnými blízko dna nádrže tak dochází nejen k částečné oxidaci železa a manganu, ale i k destratifikaci nádrže. Tímto způsobem je zabráněno sedimentaci a redukci sloučenin železa a manganu na rozpustné formy v období letní a zimní stagnace. Díky destratifikaci úpravna vody čerpá po celý rok vodu s podobným chemickým složením a není nucena technologické parametry úpravy v průběhu roku přizpůsobovat měnícím se koncentracím železa a manganu. Destratifikace nádrže má několik negativních aspektů. Jedním z nich je např. zvýšení průměrné teploty vody v nádrži, což vede ke změnám v ekosystému nádrže a může vyústit v nárůst početnosti nežádoucích toxických druhů řas a sinic (Zaw a Chiswell, 1999, Chiswell a Huang, 2006).

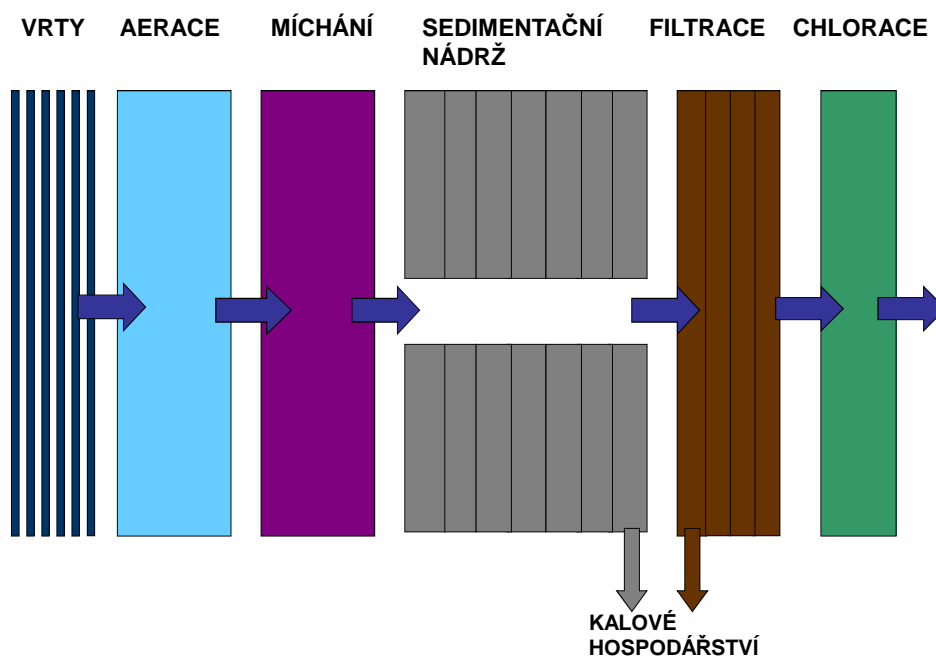
4 ÚPRAVNA VODY PÍSTY

Úpravna vody v Pístech u Nymburka je v provozu cca 20 let a zásobuje pitnou vodou okolní obce a část Nymburka. Původně byly hlavním odběratelem vody Sladovny Nymburk, dnes úpravnu vlastní Vodovody a kanalizace Nymburk a.s. Voda pro úpravnu je čerpána ze 6 vrtů o vydatnosti 6,7 až 11,5 l.s⁻¹. Vrtů jsou rozmístěny nedaleko úpravně ve šterkopískových sedimentech řeky Labe v nadmořské výšce 181-184 m n. m. Hladina podzemní vody ve vrtech se před zahájením čerpání vody pohybovala mezi 178 a 179 m n. m. Po zahájení čerpání byla snížena na 175,5-176 m n. m.

Úpravna byla navržena na maximální kapacitu výroby vody 60 l.s⁻¹. Dnes se výroba pohybuje mezi 20 a 30 l.s⁻¹. Technologická linka úpravně měla původně obsahovat tyto fáze: aeraci, předchloraci, alkalizaci a dávkování koagulantu FeCl₃, případné dávkování KMnO₄, míchání, sedimentaci, dávkování KMnO₄, filtraci a hygienické zabezpečení chlorem. Při

předchloraci měl chlor sloužit jako oxidační činidlo podporující oxidační účinky kyslíku a měl urychlit oxidaci Fe a Mn. Alkalizace 3% roztokem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ měla být použita v případě zhoršení podmínek pro oxidace Fe a Mn, zatímco koagulační činidlo – 10% roztok chloridu železitého – mělo být dávkováno pro případ organického znečištění a tedy za účelem destabilizace a agregace organických látek, které vytvářejí s Fe a Mn komplexy. Manganistan draselný měl být dávkován za účelem katalytické oxidace amoniaku, pouze v případě jeho zvýšených koncentrací. Dále měl být manganistan draselný dávkován před fází filtrace pro zapracování filtrů. Cílem bylo vytvořit na zrnech písku vrstvu MnO_2 , která na svém povrchu adsorbuje mangan.

Některé původně navržené fáze úpravy se ukázaly jako nepotřebné, případně finančně náročné. Dnes se proto technologie úpravy skládá z následujících kroků (viz obr. 2): aerace, dávkování oxidačního činidla KMnO_4 , míchání, sedimentace, filtrace a hygienické zabezpečení chlorovou vodou.



Obr. 2: Technologické schéma úpravy v Pístech u Nymburka.

4.1 Obecný popis technologie a procesů úpravy vody

4.1.1 Aerace

Cílem aerace obecně je odvětrání nežádoucích plynů (především H_2S a CO_2), těkavých organických látek (VOC) a oxidace železa a manganu vzdušným kyslíkem. Aerace se provádí rozprašováním, rozstříkáváním a provzdušňováním upravované vody v řadě různých zařízení.

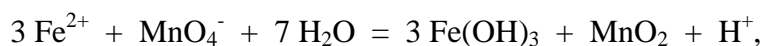
V prvním případě je voda rozprašována tryskami z mřížovitě uspořádaných trubek. Rozprašovaná voda tvoří malé kapičky, které jsou definovány vysokým poměrem jejich plochy k objemu. Čím větší je tento poměr, tím je aerace účinnější. Účinnost aerace stoupá i s dobou zdržení vody v aerátoru, která se dá zvýšit např. zvýšením úhlu, pod kterým je voda rozprašována. Tento typ aerace je používán pro odstranění plynů s účinností pohybující se mezi 50 a 80 % a oxidaci železa a manganu.

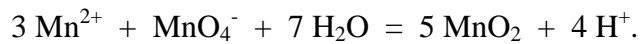
K rozstříkávání se používají přihrádkové, kaskádové nebo věžové aerátory. V přihrádkovém aerátoru voda protéká sérií perforovaných přepážek vybavených lamelami. V přihrádkách bývá koks, keramický materiál nebo kameny zvyšující povrch aerátoru a umožňující lepší distribuci vody. Účinnost odstranění plynů se opět pohybuje mezi 50 a 80 %. V kaskádových aerátorech voda přepadává v tenkých vrstvách přes sérii stupňů. Účinnost kolísá od 25 do 45 % a závisí na počtu stupňů a době zdržení vody v aerátoru. Věžové aerátory jsou kulovité věže vyplněné materiálem poskytujícím opět větší kontaktní plochu mezi vodou a vzduchem. Tento typ aerátoru se osvědčil při odstraňování těkavých organických látek.

Provzdušňování probíhá v nádrži, v níž je na dně z děrovaných trubek uvolňován stlačený vzduch. Bubliny vzduchu stoupající vodou vzhůru vytvářejí turbulence a umožňují výměnu plynů a těkavých látek mezi vodou a vzduchem. Účinnost provzdušňování závisí na poloměru vzduchových bublin, hloubce nádrže a době zdržení vody v nádrži (Faust a Aly, 1998).

4.1.2 Dávkování KMnO_4 a oxidace

Dalším stupněm úpravy je dávkování oxidačního činidla KMnO_4 , který má oxidovat rozpustný podíl železa a zejména manganu, který nezoxidoval při aeraci. Stechiometrické dávky KMnO_4 pro železo a mangan vycházejí z následujících rovnic





Na oxidaci 1 mg Fe^{2+} je tedy třeba přibližně 0,94 mg KMnO_4 a na oxidaci 1 mg Mn^{2+} je třeba 1,92 mg KMnO_4 .

Podle studie, kterou provedli Knocke a kol. (1990), se rychlost oxidace manganu zvyšuje s rostoucí teplotou, pH a rostoucí počáteční koncentrací manganu v roztoku. Při teplotě 25°C, pH 5,5, DOC < 1 mg.l⁻¹ a dávce manganistanu, která odpovídá 105 % stechiometrické dávky, probíhá oxidace veškerého manganu do 1 minuty, při pH 7 do 10 sekund a při pH 9 do 0,1 sekundy. Oxidace železa probíhá za stejných podmínek, při pH 5,5 a vyšším, téměř okamžitě (do 0,1 sekundy). Při pokusech s polovinou stechiometrické dávky KMnO_4 v roztocích obsahujících železo i mangan při pH 6,5 bylo prokázáno, že KMnO_4 selektivně oxiduje železo a teprve následně mangan. Železo bylo tedy zoxidováno zcela, zatímco koncentrace rozpuštěného manganu se téměř nezměnila. Důvodem je rychlejší průběh oxidace železa. Rychlost oxidace železa i manganu snižuje přítomnost přírodních rozpuštěných organických látek (DOM) v surové vodě, které jsou vyjádřeny pomocí parametru DOC (rozpuštěného organického uhlíku). Jedním z důvodů je, že část KMnO_4 se spotřebovává na oxidaci rozpuštěných organických látek (DOM). Pokusy ale prokázaly, že rychlost reakce mezi DOM a KMnO_4 je výrazně nižší než mezi KMnO_4 a manganem nebo železem. Z tohoto důvodu je pravděpodobně vliv kompetice DOM a Mn^{2+} , respektive Fe^{2+} , na rychlost oxidace železa a manganu relativně malý. Důležitějším faktorem, který snižuje rychlost oxidace, je komplexace železa a manganu s DOM, jež jsou ve zmiňované studii reprezentovány huminovými kyselinami a fulvokyselinami. Huminové kyseliny tvoří s Fe^{2+} komplexy, které jsou extrémně resistantní vůči oxidaci pomocí KMnO_4 . V komplexech s huminovými kyselinami se může nacházet až 80 % železa. Bylo prokázáno, že v roztoku o koncentraci DOC 5 mg.l⁻¹ (reprezentovaného huminovými kyselinami) a s více než 500 % stechiometrické dávky KMnO_4 , došlo po 30 minutách k oxidaci méně než 25 % železa. Pro vody obsahující určité množství huminových kyselin tedy není vhodné odstraňování železa oxidačním činidlem, ale činidlem destabilizačním, kdy dochází k odstranění organických komplexů koagulací. Ve vodě, kde se vyskytovaly rozpuštěné organické látky o nižších molekulárních hmotnostech (např. fulvokyseliny), byla rychlost oxidace železa vyšší a odstranění železa proběhlo uspokojivě. Molekulární hmotnost DOM tvořícího komplexu se železem tak hraje důležitou roli při rozhodování, zda je možné pomocí oxidačního KMnO_4 účinně odstranit železo z vody. S manganem tvoří huminové kyseliny a fulvokyseliny poměrně slabé komplexy. Pokud je volný Mn^{2+} oxidován, rovnováha mezi volným Mn^{2+} a

Mn^{2+} v komplexech je udržována uvolněním manganu z komplexu zpět do roztoku, čímž se stává dostupným pro oxidaci manganistanem. Ve vodě o koncentraci DOC 10 mg.l⁻¹ (reprezentovaného huminovými kyselinami) bylo při pH 6 10-14 % manganu součástí organických komplexů, při pH 8 to bylo 20 %. Většina manganu byla ve vodě obsažena v nekomplexní formě.

4.1.3 Agregace částic

Po dávkování oxidačního činidla dochází k tvorbě agregátů. Částice mohou agregovat, pokud dojde k vytvoření rovnováhy mezi odpuzivými elektrostatickými silami působícími na dvě shodně nabitě částice a přitažlivými (adhezními) silami van der Waalsova typu a pokud dochází k jejich vzájemnému setkávání, tzn. srážkám (Bache a Gregory, 2007). Ke srážkám dochází v důsledku pohybu částic. Za předpokladu dokonale účinné destabilizace částic by ke spojení částic vyústila každá srážka. V důsledku působení řady faktorů je ale reálná účinnost agregace nižší a vyjadřuje se hodnotou koeficientu účinnosti agregace, který je definován jako poměr celkového počtu srážek částic k počtu srážek vedoucích k agregaci a nabývá hodnot 0 až 1. Mechanismus pohybu částic při agregaci je dvojitý a agregaci podle něj můžeme rozdělit na perikinetickou a ortokinetickou (Bache a Gregory, 2007).

Při perikinetické fázi agregace, kdy jsou agregované částice zpravidla menší než 10⁻⁶ m, se jako transportní mechanismus uplatňuje Brownův pohyb. Ten je důsledkem tepelné energie částic. Díky němu se částice neustále neuspořádaně pohybují a vzájemně do sebe narážejí. Srážkou primárních částic vznikají částice sekundární s dvojnásobnou hmotností, srážkou primárních a sekundárních terciární, srážkou dvou částic sekundárních částice kvartérní atd. Větší částice narůstají a začínají v systému dominovat (Ives, 1978). Zákonitosti Brownova pohybu vyplývají z teorie difúze a řídí se Fickovými zákony. Průběh perikinetické fáze agregace ovlivňují teplota a viskozita nosného prostředí. S rostoucí teplotou roste kinetická energie částic a intenzita Brownova pohybu umožňující srážky částic. Matematický popis průběhu perikinetické fáze agregace je podrobně popsán v literatuře (Bache a Gregory, 2007).

Postupnou perikinetickou agregací dochází k tvorbě agregátů, které vzhledem ke své velikosti nepodléhají Brownovu pohybu. Ives (1978) uvádí, že ortokinetické agregaci podléhají částice o průměru větším než 10⁻⁶ m. V ortokinetické fázi agregace nabývají na významu jiné transportní děje, především pohyb kapaliny a tíhová síla. Podle povahy transportního děje působícího na částice rozlišujeme vertikální a horizontální ortokinetickou agregaci.

Při vertikální ortokineticé agregaci je pohyb částic vyvolán tíhovou silou. Rychlost klesání částic ve vodním sloupci se řídí Stokesovým pravidlem a závisí na poloměru, hustotě (přesněji řečeno na rozdílu hustoty vody a částice) a na tvaru částice. Částice, které se liší velikostí a/nebo hustotou, tedy sedimentují různými rychlostmi. Větší a hustší částice sedimentují rychleji a dostávají se tak do kontaktu s menšími částicemi a částicemi o nižší hustotě, což umožňuje agregaci do větších celků. Vliv gravitace na agregaci částic je podrobně popsán v literatuře (Gregory, 1997).

Horizontální ortokineticá agregace je způsobena horizontálním pohybem kapaliny, při němž se částice v kapalině srážejí a dochází k agregaci. V praxi se horizontálního pohybu dosahuje mícháním. Na průběh agregace působí řada faktorů. Počet srážek částic závisí na velikosti částic, přesněji řečeno na 3. mocnině efektivního poloměru, který je definován jako součet poloměrů dvou částic $R_a = r_i + r_j$. Proces agregace také ovlivňuje koncentrace částic přítomných ve vodě. S rostoucí koncentrací částic se zvyšuje pravděpodobnost jejich srážek. V průběhu agregace koncentrace částic klesá, a tudíž se snižuje rychlost i účinnost agregace (Gregory, 1997, Polasek a Mutl, 1996). Průběh agregace ovlivňuje i intenzita a doba míchání kapaliny, které ovlivňují jak velikost, tak i strukturu tvořených agregátů. Studium vlivu intenzity a doby míchání a vlastnosti agregátů se zabývala řada autorů (Gregory, 1997, Pivokonský, 2002, Mutl a kol., 2006). S rostoucí intenzitou míchání jsou srážky částic četnější a zvyšuje se pravděpodobnost tvorby agregátů. Pravděpodobnost srážek závisí tedy na gradientu rychlosti, který vyjadřuje intenzitu pohybu kapaliny. Gradient rychlosti je definován rovnicí

$$G = \frac{dv}{dy} [s^{-1}] \quad (1)$$

Tento vzorec definuje gradient rychlosti obecně pro laminární i turbulentní proudění. Pro výpočet gradientu rychlosti pro reálná míchací zařízení se pro zjednodušení vychází z podmínek laminárního proudění a velikost středního gradientu rychlosti je dána vztahem

$$\bar{G} = \sqrt{\frac{P}{V\eta}} \quad (2)$$

kde P je příkon míchadla, V objem míchané kapaliny a η dynamická viskozita.

S rostoucí intenzitou míchání se zvyšuje hustota agregátů, přičemž se mění nespojitě. Na základě těchto zjištění byl navržen model vícevrstvé struktury vločkovitých agregátů. Hereit a kol. (1980) rozlišili v agregujícím systému čtyři velikostní kategorie částic:

1. Neagregované částice (NA) – tzn. nedestabilizované nebo částečně destabilizované, ale neagregované částice příměsí a destabilizačního činidla.
2. Primární agregáty (PR) - vznikají agregací destabilizovaných částic, jejich velikost je řádově dána průměry $10^{-6} - 10^{-4}$ m. Struktura agregátů je relativně kompaktní a hustota se příliš neliší od hustoty částic příměsí. Svou velikostí leží na hranici oddělující působení peri- a ortokinetického pohybu a jejich pohyb je tudíž ovlivňován mechanismy obou pohybů. V závislosti na rozměru jsou více či méně kineticky nestabilní. Systém, který je obsahuje, se projevuje opalescencí.
3. Mikroagregáty (MI) – vznikají agregací primárních agregátů. Jejich velikost je dána průměry $10^{-4} - 10^{-3}$ m a jejich struktura je ve srovnání s primárními agregáty volnější, takže hustota je podstatně nižší. Pohybují se výhradně ortokinetickým pohybem, jsou kineticky nestálé a jejich přítomnost se projevuje zákalem.
4. Makroagregáty (MA) – vznikají agregací mikroagregátů a jejich velikost je dána průměrem větším než 10^{-3} m. Struktura makroagregátů je volná, neuspořádaná a jejich hustota se blíží hustotě prostředí. Stejně jako mikroagregáty jsou kineticky nestálé a jejich přítomnost v systému se projevuje zákalem. Dělení agregátů na mikro- a makroagregáty má spíš technologický než fyzikální význam.

Byla vytvořena metodika pro stanovení zmíněných typů částic prostřednictvím tzv. testu agregace (Mutl, 1984), podrobněji popsáném v kapitole 5.4.

Z hlediska vlivu doby míchání, po zahájení míchání dochází nejdříve k vzájemnému střetávání a spojování částic do agregátů. Agregáty narůstají a v závislosti na gradientu rychlosti mohou vznikat objemné agregáty s porézní strukturou. Po určité době míchání se růst agregátů zastaví, případně velikost agregátů začne klesat – dochází k rozbíjení agregátů - dokud se nezastaví v rovnovážném stavu, kde mají agregáty menší, ale kompaktnější strukturu.

4.1.4 Separace agregátů

Separace agregátů zpravidla probíhá jednostupňově – filtrací – nebo dvoustupňově – sedimentací a filtrací.

Sedimentace

Sedimentace agregátů se řídí Stokesovým pravidlem, které zohledňuje měrnou hmotnost, hustotu a tvar částice a odpor kapaliny proti klesání částice. Zanedbáme-li fakt, že sedimentující částice většinou nemají kulovitý tvar, lze rychlost sedimentace kulovitých

agregátů v ustálených podmínkách vyjádřit vztahem, který je označován jako Stokesova rovnice (Tuček a kol., 1988):

$$u = \frac{2(\rho_s - \rho_F)}{9\eta} r^2 g \quad (3)$$

kde u je sedimentační rychlost, ρ_s hustota částic, ρ_F hustota vody, r poloměr částice, g gravitační konstanta a η dynamická viskozita vody.

K separaci agregátů sedimentací jsou používány různé typy sedimentačních nádrží, jako jsou horizontální podélně protékané nádrže, vícepatrové nádrže nebo nakloněné usazovací nádrže a paralelními přepážkami.

Nejčastěji se používají podélně protékané nádrže. Většinou jsou obdélníkového tvaru, ale používají se i čtvercové nebo kulaté nádrže s otočnými sběrači kalu. Nádrž musí být konstruována tak, aby byl zajištěn rovnoměrný průtok vody nádrží a omezeny cirkulační a zpětné pohyby vody. K zajištění rovnoměrného průtoku vody nádrží a omezení rušivých hydraulických poměrů, které vznikají zpravidla při vtoku vody do nádrže, se používají děrované stěny. Ty jsou v nádrži umístěny kolmo na směr proudění vody. Děrované stěny jsou používány i jako zařízení pro agregační míchání, jehož cílem je vytvořit v sedimentační nádrži suspenzi s dostatečným podílem makroagregátů, které lze efektivně separovat sedimentací. Po průtoku vody otvorem v děrované stěně dochází ke vzniku turbulentních proudění, nezbytného pro agregační míchání. Hodnota rychlostního gradientu za děrovanými stěnami je přímo úměrná průtočné rychlosti vody nádrží (Jarůšek, 1976). V současné době se používají dva typy děrovaných stěn: jednoduché děrované stěny s otvory s neměnnou průtočnou plochou a děrované stěny s nastavitelnou průtočnou plochou. Jednoduchá děrovaná stěna je pevná deska s navrtanými otvory. Nastavitelná stěna je sestavena z pevných a posuvných desek, jejichž jsou otvory uspořádány tak, že posouváním posuvných desek po pevných deskách pomocí jednoduchých nastavovacích zařízení je možno průtočnou plochu stěny měnit. Tím lze parametry stěn, tzn. hodnoty rychlostního gradientu za nimi, přizpůsobit aktuálním podmínkám úpravy vody (Halámek, 2005).

Filtrace

Agregáty, které se neodstranily sedimentací, jsou separovány filtrací. Filtrační cyklus rozdělujeme na dvě fáze: filtrační fázi, při níž se ve vrstvě zrnitého materiálu zachycují suspenze z protékající vody a náplň filtru se tak postupně zanáší a prací fázi, při níž se zachycené suspenze uvolňují a odstraňují. Filtrace je složitý fyzikálně-chemický proces,

ovlivněný mnoha parametry. Filtrační proces můžeme rozdělit na tři základní mechanismy: transport, zachycování a oddělování částic ve filtru.

Transportní mechanismy způsobují, že částice opustí svoji dráhu v proudnici a přiblíží se k povrchu zrna náplně nebo k povrchu již zachycených částic. Mezi nejdůležitější transportní mechanismy patří difúze, setrvačnost, sedimentace a hydrodynamické síly. Difúze je způsobena neustálým a neuspořádaným Brownovým pohybem, který je důsledkem tepelné energie částic a působí na částice menší než 10^{-6} m. Setrvačné síly vyvolávají tendenci částice pokračovat při průtoku filtrem ve své vlastní dráze, ačkoli proudnice mění při průtoku filtrem často svůj směr. Princip sedimentace je popsán výše. Vliv sedimentace roste s velikostí částice, tedy s její sedimentační rychlostí. Hydrodynamické síly působí při pohybu částice póry filtru kolmo k proudnici a vyvolávají rotaci částic a jejich pohyb napříč proudnicemi. Zachycování suspenze v náplni filtru způsobují van der Waalsovy síly, elektrostatické interakce, tvorba chemických můstků a specifická adsorpce. Důležitým procesem je i oddělování částic ve filtru. Suspenze zachycená ve filtru se pomocí hydraulických střížných sil odděluje, přemísťuje do hlubších částí filtru a znovu zachycuje pomocí výše zmíněných mechanismů (Faust a Aly, 1998).

Matematickou formulaci filtračního procesu položil Iwasaki (1937) ve tvaru dvou rovnic. První vyjadřuje, že úbytek objemu suspenzí, způsobený průtokem vody elementární filtrační vrstvou, se rovná přírůstku, o který se zvýší objem dosud zachycených suspenzí v téže vrstvě za stejný čas

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = -v_f \frac{\partial C}{\partial L} \quad (4)$$

kde σ je objem zachycených suspenzí ve jednotkovém objemu filtrační náplně, t čas, C objemová koncentrace suspenzí ve vodě, L výška filtrační náplně a v_f filtrační rychlost.

Druhá rovnice říká, že úbytek objemové koncentrace suspenzí ve vodě, daný průchodem elementární filtrační vrstvou, je úměrný její okamžité koncentraci

$$-\frac{\partial C}{\partial L} = \lambda C \quad (5)$$

kde λ je koeficient účinnosti filtrace.

Koeficient λ je dán počátečními podmínkami filtrace (zrnitostí a mezerovitostí filtrační náplně), filtrační rychlostí, fyzikálně-chemickými vlastnostmi vody a suspenzí v ní obsažených a také proměnným objemem zachycených suspenzí σ . Iwasakiho rovnice modifikovali zejména Stein, Minc a Ives (Hereit, 1973, Mackie a Zhao, 1999, Tuček a kol., 1988).

V prací fázi filtru je využíváno praní vodou nebo praní vzduchem a vodou. Praní vodou se využívá pro filtry s jemnější náplní. Suspenze je z filtru uvolňována působením proudící vody a narážením a otíráním zrn o sebe. Pokud rychlost proudící vody dosáhne určité hodnoty, dojde k uvolňování zachycené suspenze pomocí hydrodynamických, smykových sil. Při překročení prahové rychlosti je náplň filtru uvedena do expanze, hladina náplně se zvýší a ve filtrační vrstvě nastane pohyb zrn. Pokud je náplň stejnozrná, putují zrna po celém objemu filtru ve stoupajících a klesajících prouděch, které se vyskytují jak podél stěn, tak uvnitř vrstvy. V případě, že je náplň nestejnozrná a intenzita prací vody není nadprahová pro všechna zrna, dojde pouze k částečné a nerovnoměrné expanzi, kdy je v expanzi jen horní část náplně.

Pro náplně o větší velikosti zrn (o průměru nad 0,7 mm) se společně s vodou používá k praní i vzduch, protože intenzita prací vody, která by byla potřeba k uvedení náplně do expanze, by byla neúnosně vysoká. Praní vzduchem a vodou se skládá ze tří fází: praní vzduchem, praní vzduchem a vodou, dopírání vodou.

Při praní vzduchem dochází k porušení kompaktnosti náplně filtru, k uvolňování suspenze a zvětšení mezerovitosti náplně. Vzduch ale neslouží jako transportní médium. Při praní vzduchem a vodou se kombinuje účinek smykových sil a otěru zrn, který je nejintenzivnější v oblasti styku vzestupných a sestupných proudů. Uvolněné suspenze jsou odnášeny vodou do odpadu. Cílem dopírání vodou je odstranění uvolněných suspenzí a také vzduchových bublin z náplně, přičemž rychlost vody v prostoru nad náplní musí být vyšší než sedimentační rychlost suspenze. Je třeba mít na paměti, že částice suspenze uvolněné při praní mají větší objem a vyšší sedimentační rychlost než agregáty, které byly při filtraci přiváděny na filtr (Hereit, 1973).

Průběh filtračního cyklu závisí zejména na vlastnostech filtrační náplně a vlastnostech upravované vody (viskozita, koncentrace a hustota suspenze). Vlastnosti filtrační náplně ovlivňující filtrační cyklus jsou zejména průměr a hustota zrn, mezerovitost, zrnitost a výška filtrační náplně. Mezerovitost je poměr objemu pórů k objemu náplně filtru vyjádřený v procentech. Zrnitost je vyjádřena hmotnostním zastoupením jednotlivých velikostních frakcí zrn a zjišťuje se síťovou analýzou. Ze zrnitosti vyplývá další vlastnost filtrační náplně – stejnozrnost. V ideálně stejnozrném filtračním písku mají všechna zrna stejnou velikost. Bylo zjištěno, že stejnozrnost náplně prodlužuje délky filtračních cyklů, umožňuje používání vyšších intenzit praní a současně snižuje spotřebu prací vody (Hereit, 1973).

Technická norma pro vodní hospodářství TNV 755891 „Vodárenské filtrační písky“ stanovuje požadavky na zrnitost filtračních písků (viz. tab. 1) a písky rozděluje do 3 druhů jakosti: FP 06/10, FP 10/16, FP 16/40.

Tab. 1: Vybrané požadavky na vlastnosti vodárenských filtračních písků.

frakce o velikosti (mm)	hmotnostní zastoupení frakce (%)		
	FP 06/10	FP 10/16	FP 16/40
< 0,63	max. 10 (z toho pod 0,040 mm max. 1)		
0,63-1,00	min. 80	max. 10	max. 10 (z toho pod 1,00 mm max. 2)
1,00-1,60	max. 10 (z toho nad 2,00 mm max. 1)	min. 80	
1,60-3,15			max. 10
3,15-4,00			
4,00-6,3			max. 10
koeficient stejnozrnosti	1,3-1,5	1,2-1,5	1,3-1,9

Existuje řada různých typů filtrů – pomalé filtry, otevřené pískové rychlofiltry, tlakové, vícevrstvé a obráceně protékané filtry. Historicky nejstarší jsou pomalé filtry, které jsou tvořeny několika vrstvami – pískovou filtrační vrstvou o hloubce 1-1,2 m a pískem o velikosti průměru zrna 0,25-1 mm, přechodnou vrstvou hrubého písku a drenážní vrstvou se štěrkem a kameny. Hlavním čistícím prvkem je biologická blána na povrchu filtrační vrstvy oživená aerobními organismy, jejichž největší aktivita probíhá do 1,5-2 cm hloubky. Biologická blána odstraňuje podstatnou část organických látek a bakterií. Nevýhodou pomalých filtrů jsou velké nároky na plochu a malá filtrační rychlost.

V otevřených rychlofiltrech se na rozdíl od pomalých filtrů proces zachycování suspenze odehrává nejen na povrchu, ale v celém objemu filtrační náplně a filtrace je výrazně rychlejší. Voda protéká náplní filtru rychlostí 4-7 m.h⁻¹. Otevřené rychlofiltry jsou dvojího typu – americké a evropské. Základní rozdíl je v zrnitosti náplně. Americké filtry mají jemnější náplň a jsou prány pouze vodou. Při praní vodou se náplň filtru dostává do expanze a v důsledku nestejnozrnosti náplně dochází k jejímu vytržení a následnému zachycování suspenzí ve svrchní nejjemnější vrstvě náplně, což negativně ovlivňuje délku filtračního cyklu. Evropské filtry používají hrubší náplň a jsou prány vodou i vzduchem. Rovnoměrné rozložení vzduchu a vody je zajištěno pomocí mezidna s tryskami nebo porézními deskami.

Při praní nedochází téměř nebo vůbec k expanzi náplně, čímž je omezeno její vytřídění. Suspenze tak pronikají hlouběji do náplně a vyvolávají menší tlakové ztráty.

Uzavřené tlakové filtry jsou válcovité nádoby s klenutými dny a s podobnou konstrukcí jako evropské otevřené rychlofiltry. Oproti otevřeným filtrům pracují s vyšším vstupním tlakem vody a tedy i s vyššími filtračními rychlostmi. Z vícevrstvých filtrů jsou nejpoužívanější dvouvrstvé. V horní vrstvě je materiál s větší zrnitostí a menší měrnou hmotností (antracit, černé uhlí, křemelina atd.), v dolní vrstvě je písek. Při praní je používán vzduch i voda, přičemž při dopírání vodou se část náplně uvede do expanze, aby došlo k vytřídění obou použitých materiálů. Obráceně protékané filtry pracují v oblasti přetlaku, tedy jako tlakové filtry. Není u nich vyžadována stejnozrnnost písku a je využívána jeho přirozená zrnitostní struktura. Přejít od hrubší k jemnější frakci ve směru ubývání koncentrace suspenzí je plynulý a umožňuje optimální rozdělení suspenzí po celé výšce náplně a tím i dosažení maximální délky filtračních cyklů. Filtry jsou prány vzduchem i vodou. Je využíváno vysokých intenzit prací vody, aby se docílilo vytřídění náplně (Hereit, 1973).

4.1.5 Hygienické zabezpečení

Cílem hygienického zabezpečení upravené vody je zneškodnění choroboplodných zárodků (bakterií a virů). Provádí se pomocí fyzikálních a chemických postupů. Z chemických metod se většinou používá aplikace plynného chloru a chlornanu sodného, v menší míře se používá chloraminů, oxidu chloričitého, ozonu a peroxidu vodíku. Z fyzikálních postupů se využívá pak UV záření a působení některých těžkých kovů (např. stříbra, mědi apod.). V důsledku průběhu vedlejších oxidačních a chloračních reakcí mohou vznikat hygienicky závadné vedlejší produkty hygienického zabezpečení.

V ČR je nejběžnějším postupem chlorace chlorovou vodou. Ta se připravuje dávkování chlóru do vody, při němž dochází k hydrolyze chlóru (Stumm a Morgan, 1996), popsané rovnicí



Hydrolyza je velmi rychlá, poločas reakce je 0,06 vteřiny.

Vzniklá kyselina chlorná patří mezi slabé kyseliny a ve vodě je jen nepatrně rozpustná



Kyselina chlorná se snadno rozkládá a odštěpuje vysoce aktivní kyslík, který je vlastním účinným dezinfekčním činidlem



Při hygienickém zabezpečení pitné vody chlorací vznikají reakcemi chloru se zbytkovými koncentracemi organických látek (např. huminových látek), které se nepodařilo zcela odstranit úpravou vody, vedlejší produkty, souhrnně označované jako DBP (Disinfection By-products). Bylo nalezeno více než 500 druhů těchto látek (Fišar a Janda, 2000), které jsou potencionálními nebo již prokázanými karcinogeny, mutageny a teratogeny. Z tohoto důvodu jsou jejich koncentrace v pitné vodě sledovány. K základním faktorům ovlivňujícím tvorbu vedlejších produktů dezinfekce vody je koncentrace prekursorů (huminové látky, metabolity činnosti organismů) a jejich charakter, dávky dezinfekčního činidla, pH a teplota vody. Se zvyšující se dávkou a spotřebou chloru, hodnotou pH vody, teplotou a koncentrací huminových látek ve vodě roste i produkce DBP. Dominantními produkty chlorace pitné vody jsou trihalogenmethany (THM, hlavně chloroform) a chlorované alifatické kyseliny, zvláště dichloroctová (DCAA) a trichloroctová (TCAA) kyselina (Fišar a Janda 2000).

4.2 Technologická linka úpravny vody Písty

Technologie úpravny vody Písty zahrnuje kroky: aerace, dávkování oxidačního činidla KMnO_4 , míchání, sedimentace, filtrace a hygienické zabezpečení chlorovou vodou.

Aerace probíhá v provzdušňovacím zařízení Inka. Do nádrže s děrovaným dnem je vháněn vzduch, který vytěsňuje plyny a oxiduje železo a mangan. Je předpokládáno, že v zařízení Inka je odstraněno 70-86 % plynů (Sukovitý a Višňovský, 1971). Díky vytěsnění CO_2 vzrůstá pH upravované vody a jsou vytvořeny příznivější podmínky pro oxidaci manganu, který je, jak již bylo řečeno, vůči oxidaci odolnější než železo a jeho oxidace probíhá v alkalickém prostředí. Mechanismus oxidace železa a manganu vzdušným kyslíkem je podrobně popsán v kapitole 3.1.

Po aeraci je do vody přidáváno oxidační činidlo - roztok manganistanu draselného, který je dávkován do prostoru pádlového míchadla. Zde dochází k jeho homogenizaci

v míchaném objemu vody, oxidaci zbylého rozpuštěného manganu, případně železa a k tvorbě agregátů.

Sedimentace v úpravně vody v Pístech probíhá ve dvou obdélníkových nádržích typu „Vymer“ (Vymer, 1967 a 1968) o celkovém objemu 472,5 m². Na začátku nádrží jsou umístěny 3 děrované stěny. Další děrované stěny jsou pak rovnoměrně rozmístěny po celé délce nádrží a rozdělují každou z nádrží na 7 částí. Dno sedimentačních nádrží je členěno do 7 komor se stěnami se sklonem 30°. Každá komora je odkalována pomocí perforované trubky s otvory směřujícími dolů. Doba zdržení se dle výkonu úpravny pohybuje od 4,25 hod do 6,5 hod. Sedimentační nádrže slouží zejména k separaci makroagregátů.

Filtrace v úpravně vody Písty je zajištěna pomocí 4 otevřených evropských rychlofiltrů, jejichž filtrační náplň je tvořena křemitým pískem. Každý z filtrů má plochu 17,5 m² a hloubku náplně 1,2 m. Výška hladiny nad filtrem je 1,7 m. Voda filtry protéká rychlostí cca 4 m.h⁻¹ a délka filtračních cyklů se pohybuje mezi 300 a 350 hodinami. Filtry jsou prány vodou a vzduchem: praní vzduchem trvá 5 minut, vzduchem a vodou 10 minut a dopíraní vodou 5 minut. Dalších 20 minut je filtr zapracováván. Spotřeba prací vody je cca 300 m³.

Kal ze sedimentační nádrže a prací voda jsou odváděny do zahušťovací nádrže. V zahušťovací nádrži probíhá sedimentace a kal ze spodní části nádrže je odváděn do kalových polí. Voda z horní části zahušťovací nádrže je navracena zpět do úpravny před technologickou fází míchání.

Posledním krokem úpravy vody je hygienické zabezpečení, které je zajištěno dávkováním chlorové vody.

5 METODIKA

5.1 Odběr vzorků

V období březen 2009 – březen 2010 byly v úpravně vody Písty odebrány šestkrát vzorky vody z jednotlivých fází úpravy: surová voda, aerace, míchání, sedimentační nádrž (dále byly odebrány vzorky vody z jednotlivých segmentů sedimentační nádrže oddělených děrovanými stěnami), voda po filtraci, upravená voda. Voda po filtraci byla odebírána z filtrů č. 1 a 4, popřípadě jen z jednoho z těchto filtrů.

Bylo provedeno vzorkování náplně filtru. Při prvním vzorkování byly odebrány ve čtyřech 120 cm hlubokých vrtech vzorky písku na konci filtračního cyklu, tzn. před praním filtru. Vrtý č. 1 a 2 byly vytvořeny při okraji filtru, vrtý č. 3 a 4 v podélné ose procházející středem filtru. Při druhém vzorkování byl písek odebrán ze 3 vrtů před praním filtru a ze 3 stejně umístěných vrtů po praní filtru. Tyto vrtý byly umístěny v podélné ose procházející středem filtru. Ve všech případech byl písek odebírán po 10 cm hloubky filtru. Dále byla vzorkována prací voda po každé minutě praní filtru vodou a vzduchem a dopírání vodou.

Pro potřeby sklenicové optimalizační zkoušky byla odebrána voda po aeraci a rovněž získán roztok manganistanu draselného, který je na úpravně dávkován do upravované vody ve fázi míchání. Pro test agregace byly odebrány vzorky vody z počáteční, středové a koncové části sedimentační nádrže.

5.2 Chemické analýzy vody

Ve vzorcích vody z jednotlivých fází úpravy, nefiltrovaných i filtrovaných přes filtrační papír o plošné hmotnosti 80 g.m^{-2} , byla provedena tato stanovení: pH, $\text{KNK}_{4,5}$, tvrdost, DOC, Mn, Fe. Stanovení pH bylo provedeno potenciometricky na pH-metru, celková alkalita $\text{KNK}_{4,5}$ titrací vzorku vody odměrným roztokem HCl o koncentraci $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ na směsný indikátor. Po stanovení celkové alkality byla zjištěna tvrdost vody chelatometrickou titrací na eriochromovou čerň T v tlumivém prostředí při pH 10. Za účelem zjištění množství rozpuštěných organických látek (DOM) byla stanovena koncentrace rozpuštěného organického uhlíku (DOC) ve vzorku filtrovaném přes membránový filtr o velikosti pórů $0,45 \text{ }\mu\text{m}$. Stanovení DOC bylo provedeno na analyzátoru Shimadzu TOC- V_{CPH} kalibrovaném pomocí standardů celkového uhlíku a standardů anorganického uhlíku v rozsahu od 0 do 50 mg.l^{-1} . Koncentrace rozpuštěného organického uhlíku byla stanovena jako rozdíl v koncentracích celkového a anorganického uhlíku. Standardy celkového a anorganického

uhlíku o koncentracích 5 a 10 mg.l⁻¹ byly použity jako kontrolní vzorky. Měření byla provedena třikrát, přičemž dosahovaná odchylka nepřesahovala 2 %.

Koncentrace železa byla zjištěna absorpční spektrofotometrií po reakci s thiokyanatanem v kyselém prostředí. Metoda má mez stanovitelnosti 0,02 mg.l⁻¹ při použití 4cm kyvety a 40 ml vzorku. Stanovení manganu bylo provedeno rovněž spektrofotometricky po oxidaci persíranem v prostředí kyseliny dusičné. Tato metoda má mez stanovitelnosti 0,05 mg.l⁻¹ při použití 4cm kyvety a 100 ml vzorku (Horáková et al., 1989). Všechna stanovení koncentrace železa a manganu byla prováděna třikrát. Chyba měření jednotlivých stanovení se pohybovala do 5 %.

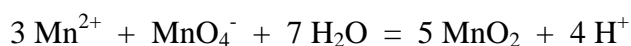
5.3 Sklenicová optimalizační zkouška

Za účelem zjištění optimální dávky oxidačního činidla KMnO₄ byly ve vzorku vody odebrané z fáze po aeraci provedeny dvě sklenicové optimalizační zkoušky (Mutl, 1984). Zkoušky se skládaly z následujících kroků:

1. úprava pH vzorku
2. přidání KMnO₄ v předem definovaném množství
3. rychlé a následné pomalé míchání
4. odběr vzorků okamžitě po ukončení míchání
5. odběr vzorků po 60minutové sedimentaci
6. stanovení pH, KNK_{4,5}, zbytkového Fe a Mn v odebraných vzorcích.

Při první zkoušce bylo pH vody upraveno vápennou vodou na hodnotu 8,5. Koncentrace nasyceného roztoku Ca(OH)₂ při teplotě 20°C je 1,4 g.l⁻¹ (18,9 mmol.l⁻¹). Množství vápenné vody potřebné k úpravě pH vody bylo zjištěno experimentálně. Po úpravě byla výsledná koncentrace Ca(OH)₂ ve vodě 11,2 mg.l⁻¹ (0,15 mmol.l⁻¹). Při druhé zkoušce bylo pH vody upraveno na hodnotu 9 dávkováním roztoku NaOH o koncentraci 3 mol.l⁻¹, jehož množství bylo opět zjištěno experimentálně. Po úpravě byla výsledná koncentrace NaOH ve vodě 30 mg.l⁻¹ (0,75 mmol.l⁻¹).

Po úpravě pH bylo na počátku míchání dávkováno do sklenic definované množství roztoku KMnO₄ o koncentraci 5,09 mg.l⁻¹, který je používán v úpravně. Dávkování KMnO₄ vycházelo z výpočtu jeho stechiometrické dávky potřebné pro oxidaci rozpuštěného manganu. Z následující rovnice



vyplývá, že na oxidaci 1 mg Mn^{2+} je zapotřebí přibližně 1,92 mg $KMnO_4$. Vzhledem k tomu, že ve vodě po aeraci je minimální koncentrace rozpuštěného železa, je množství $KMnO_4$ spotřebované na oxidaci rozpuštěného železa zanedbatelné. Podíly stechiometrické dávky $KMnO_4$ odpovídající obsahu rozpuštěného manganu ve vzorku vody po aeraci, které byly při zkouškách aplikovány do osmi sklenic, jsou v tab. 2.

Tab. 2: Podíly stechiometrické dávky $KMnO_4$.

sklenice	podíl stechiometrické dávky $KMnO_4$
1	0,250
2	0,375
3	0,500
4	0,625
5	0,750
6	0,875
7	1,000
8	1,125

K míchání byla použita osmimístná kolona LMK 8-03 (EJP, ČR) s pádlovými míchadly, možností regulace frekvence otáček, nastavitelnou dobou míchání a plastovými prizmatickými nádobami kulatého průřezu o objemu 2L. Nadávkovaná činidla byla ve vodě homogenizována po 1 minutu středním gradientem rychlosti $G = 400 \text{ s}^{-1}$ (homogenizační míchání) a 15 minut byla míchána středním gradientem rychlosti $G = 100 \text{ s}^{-1}$, vhodným pro tvorbu agregátů (agregační míchání).

Sledované parametry pH a $KNK_{4,5}$ byly měřeny po 60minutové sedimentaci. Zbytkové koncentrace železa a manganu byly měřeny ve vzorcích odebraných ihned po míchání a poté odstředovaných po 20 minut s frekvencí 3000 otáček za minutu.

5.4 Test agregace

Kvalita suspenze (posouzení separovatelnosti suspenze) ze sedimentační nádrže úpravny byla hodnocena testem agregace, pomocí něhož jsou agregáty rozděleny do čtyř kategorií: makroagregáty (MA), mikroagregáty (MI), primární agregáty (PR) a neagregovaný podíl (NA). Test agregace byl proveden ve vzorcích odebraných ze začátku, středu a konce sedimentační nádrže. Z každého z těchto vzorků byly okamžitě odebrány 2 vzorky vody, z nichž jeden byl upraven odstředováním po dobu 20 minut s frekvencí 3000 otáček za

minutu. Po 5 minutách (v průběhu sedimentace částic v původně odebraných vzorcích) bylo odebráno po jednom vzorku vody. Po dalších 2 vzorcích bylo odebráno po 60 minutách sedimentace – jeden ze vzorků byl opět upraven odstředováním. Přehled odebraných vzorků je v tabulce 3. V odebraných vzorcích byla stanovena koncentrace železa a manganu výše popsanými metodami.

Tab. 3: Vzorky odebrané pro test agregace

část nádrže	popis	vzorek
začátek nádrže	0 min	A1 C ₀
začátek nádrže	0 min odstředěný	A1 C _{F(0)}
začátek nádrže	5 min	A1 C ₅
začátek nádrže	60 min	A1 C ₍₆₀₎
začátek nádrže	60 min odstředěný	A1 C _{F(60)}
střed nádrže	0 min	A2 C ₀
střed nádrže	0 min odstředěný	A2 C _{F(0)}
střed nádrže	5 min	A2 C ₅
střed nádrže	60 min	A2 C ₍₆₀₎
střed nádrže	60 min odstředěný	A2 C _{F(60)}
konec nádrže	0 min	A3 C ₀
konec nádrže	0 min odstředěný	A3 C _{F(0)}
konec nádrže	5 min	A3 C ₅
konec nádrže	60 min	A3 C ₍₆₀₎
konec nádrže	60 min odstředěný	A3 C _{F(60)}

Podíl jednotlivých typů agregátů se počítá pomocí následujících rovnic (Hereit a kol., 1980; Polasek a Mutl, 1996):

$$P_{MA} = \frac{C_0 - C_5}{C_0} \quad P_{MI} = \frac{C_5 - C_{60}}{C_0} \quad P_{PR} = \frac{C_{60} - C_{F(60)}}{C_0} \quad P_{NA} = \frac{C_{F(60)}}{C_0} \quad (6-9)$$

$$P_{MA} + P_{MI} + P_{PR} + P_{NA} = 1 \quad (10)$$

kde P_{MA} je podíl makroagregátů, P_{MI} podíl mikroagregátů, P_{PR} podíl primárních agregátů a P_{NA} neagregovaný podíl; C_0 , C_5 a C_{60} jsou hodnoty měřeného parametru (koncentrace železa nebo manganu) ve vzorcích odebraných ihned, po 5 minutách a po 60 minutách

sedimentace; $C_{F(60)}$ je koncentrace měřená v odstředěném vzorku po 60 minutách sedimentace.

Množství železa a manganu, které se nacházelo v agregátech na začátku, ve středu a na konci sedimentační nádrže, bylo hodnoceno pomocí stupně agregace α , který je popsán následující rovnicí (Hereit a kol., 1980; Polasek a Mutl, 1996)

$$\alpha = \frac{C_0 - C_{0F}}{C_0} \quad (11)$$

kde C_0 je hodnota sledovaného parametru (koncentrace železa nebo manganu) a C_{0F} hodnota sledovaného parametru po separaci suspenze odstředěním.

Hodnoty stupně agregace α se pohybují v intervalu od 0 do 1. Při hodnotě $\alpha = 0$ k agregaci vůbec nedošlo, při hodnotě $\alpha = 1$ přešlo všechno rozpuštěné železo nebo mangan do nerozpuštěné separovatelné formy.

Účinnost procesu separace suspenze (tzn. odstranění železa a manganu z vody) byla hodnocena jednotlivě v rámci procesu sedimentace v sedimentační nádrži a v rámci filtrace na otevřených evropských rychlofiltrech. Hodnotícím ukazatelem je koeficient účinnosti separace φ , který je dán následující rovnicí

$$\varphi = 1 - \left(\frac{C_f}{C_p} \right) \quad (12)$$

kde C_f je hodnota měřeného parametru (koncentrace železa a manganu) na konci sedimentační nádrže, respektive za filtry v upravené vodě a C_p je počáteční hodnota měřeného parametru, tzn. koncentrace železa a manganu ve vodě po mísení.

5.5 Analýzy filtrační náplně, stanovení kalové kapacity

Písek odebraný z vrtů ve filtru byl zbaven kalu omletím pomocí laboratorního míchadla a vymytím destilovanou vodou. V kalu bylo stanoveno množství sušiny, železa a manganu na 1 g písku. Podíl sušiny v kalu byl stanoven po vysušení kalu v sušárně při 105°C. Železo a mangan byly stanoveny po rozpuštění kalu v koncentrované kyselině chlorovodíkové

metodami uvedenými v kapitole 5.2. Při druhém vzorkování filtru bylo provedeno porovnání množství sušiny v náplni filtru před a po praní.

Za účelem zjištění zrnitosti náplně filtru byla provedena síťová analýza odebraného písku. 1000 g písku bylo síty o velikostech ok: 0,63; 0,8; 1; 1,25; 1,4; 1,6 (mm) rozděleno do 7 velikostních frakcí. Zvážením jednotlivých frakcí byly zjištěny hmotnostní podíly frakcí. Z každé frakce bylo odděleno 1000 zrn, pro něž byla pyknometrickou metodou stanovena jejich hustota. Metoda je založena na trojím vážení, kdy se váží 1) pyknometr naplněný destilovanou vodou (m_1), 2) pyknometr naplněný destilovanou vodou společně se zrnky písku položenými na misce vah (m_2), 3) pyknometr s vodou a tělísky (m_3). Hustota tělísek byla spočítána dle vzorce

$$\rho = \frac{(m_2 - m_1)}{(m_2 - m_3)}(\rho_k - \sigma) + \sigma \quad (13)$$

kde ρ_k je hustota destilované vody za dané teploty, σ je hustota vzduchu za dané teploty a tlaku.

Z hodnot hustoty a hmotnosti byly pro každou velikostní frakci písku spočítány: ekvivalentní objem zrna, ekvivalentní povrch a ekvivalentní průměr zrna. Pro výpočet ekvivalentního objemu a povrchu zrna byl tvar zrn aproximován kouli. Byl spočítán také ekvivalentní průměr zrna celé náplně filtru podle vzorce (Hereit, 1973)

$$d_{ekv} = \frac{1}{\Sigma\left(\frac{p}{d}\right)} \quad (14)$$

kde p je hmotnostní podíl zrn jednotlivých frakcí, d je ekvivalentní průměr zrn jednotlivých frakcí.

Pro celou náplň filtru byl spočítán koeficient stejnozrnnosti, který je vyjádřen jako (Hereit, 1973, TNV 755891)

$$K = \frac{d_{60}}{d_{10}} \quad (15)$$

kde d_{60} je průměr oka síta, jímž propadne 60 % vzorku filtračního písku a d_{10} je průměr oka síta, jímž propadne 10 % vzorku filtračního písku.

Pro stanovení kalové kapacity filtru (množství suspendovaných látek zachycených v 1 m³ filtrační náplně za jeden filtrační cyklus) byly vybrány 2 metody:

1. Stanovení kalové kapacity z koncentrace látek v prací vodě – v prací vodě odebírané každou minutu praní byla stanovena sušina kalu sušením při 105°C. Vynesemím koncentrací sušiny do grafu a integrací rovnice funkce, jež přibližně průběh grafu vystihuje, bylo vypočítáno celkové množství sušiny kalu vyprané z filtru (Hereit, 1973).
2. Stanovení kalové kapacity z obsahu látek přitékajících na filtr – po stanovení sušiny ve vodě přitékající na filtr lze kalovou kapacitu (K) spočítat dle vzorce (Polasek a Mutl, 2002):

$$K = \frac{T_f \cdot v_f \cdot c_s}{L_f} \quad (16)$$

kde: K je kalová kapacita, T_f je doba trvání filtračního cyklu, v_f je filtrační rychlost, c_s je koncentrace sušiny ve vodě přitékající na filtr, L_f je hloubka filtrační vrstvy.

6 VÝSLEDKY A DISKUSE

6.1 Chemické analýzy vody

Výsledky chemických analýz vody z jednotlivých fází úpravy v období únor až květen 2009 jsou znázorněny v tabulkách 1, 2, 3 a 4 v příloze 1 (kapitola 9.1). V tabulkách 5 a 6 v příloze 1 jsou výsledky vybraných chemických parametrů vody z listopadu a prosince 2009. V následující tabulce jsou uvedeny průměrné hodnoty chemických parametrů vody.

Tab. 4: Průměrné hodnoty (n=4) a směrodatné odchylky sledovaných chemických parametrů v průběhu úpravy vody.

místo odběru	pH	tvrdost (mmol.l ⁻¹)	KNK _{4,5} (mmol.l ⁻¹)	Mn F (mg.l ⁻¹)	Mn N (mg.l ⁻¹)	Fe F (mg.l ⁻¹)	Fe N (mg.l ⁻¹)
surová voda	7,31 ± 0,36	4,13 ± 0,23	4,15 ± 0,28	0,71 ± 0,06	0,82 ± 0,09	0,31 ± 0,28	6,00 ± 0,73
po aeraci	7,59 ± 0,44	4,13 ± 0,23	4,15 ± 0,28	0,70 ± 0,05	0,77 ± 0,08	0,28 ± 0,25	5,83 ± 0,78
mísení	7,39 ± 0,57	4,13 ± 0,23	4,17 ± 0,20	0,36 ± 0,47	1,76 ± 0,31	0,13 ± 0,21	5,63 ± 0,75
sedimentace 1	7,38 ± 0,56	4,13 ± 0,23	4,14 ± 0,16	0,27 ± 0,29	1,06 ± 0,49	0,13 ± 0,22	2,77 ± 1,20
sedimentace 2	7,36 ± 0,53	4,13 ± 0,23	4,09 ± 0,16	0,30 ± 0,27	0,90 ± 0,26	0,03 ± 0,04	1,88 ± 0,80
sedimentace 3	7,36 ± 0,54	4,13 ± 0,23	4,12 ± 0,15	0,42 ± 0,24	0,90 ± 0,33	<0,02	1,52 ± 0,72
sedimentace 4	7,52 ± 0,51	4,13 ± 0,23	4,20 ± 0,16	0,53 ± 0,26	0,88 ± 0,30	0,04 ± 0,05	1,13 ± 0,38
sedimentace 5	7,43 ± 0,54	4,13 ± 0,23	4,17 ± 0,20	0,65 ± 0,32	0,98 ± 0,35	0,05 ± 0,05	1,35 ± 0,45
sedimentace 6	7,39 ± 0,49	4,13 ± 0,23	4,20 ± 0,21	0,77 ± 0,36	0,97 ± 0,37	<0,02	1,10 ± 0,35
sedimentace 7	7,38 ± 0,45	4,13 ± 0,23	4,22 ± 0,24	0,79 ± 0,33	1,05 ± 0,38	<0,02	1,17 ± 0,33
filtrace 4	7,60 ± 0,30	4,13 ± 0,23	4,12 ± 0,24	<0,05	<0,05	<0,02	0,07 ± 0,02
filtrace 1	7,50 ± 0,44	4,13 ± 0,23	4,07 ± 0,29	<0,05	0,06 ± 0,10	<0,02	0,26 ± 0,20
upravená voda	7,50 ± 0,61	4,13 ± 0,23	4,12 ± 0,24	<0,05	<0,05	<0,02	0,06 ± 0,02

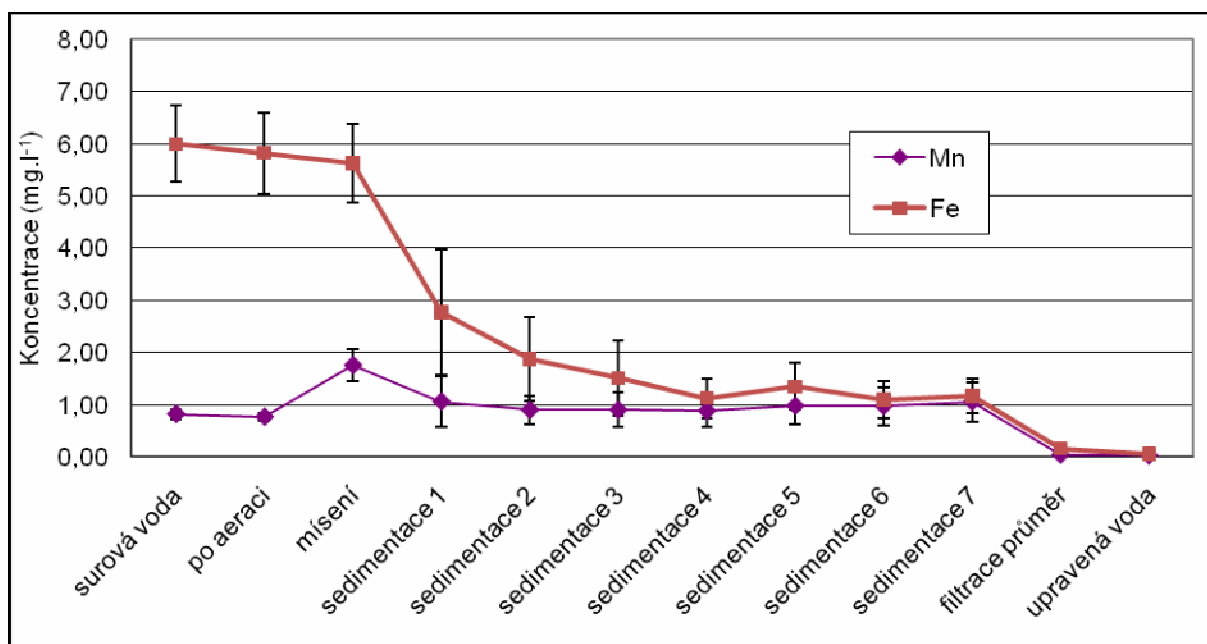
(Mn F a Fe F jsou koncentrace manganu, respektive železa ve filtrovaném vzorku, Mn N a Fe N jsou koncentrace manganu, respektive železa v nefiltrovaném vzorku)

Tabulky v příloze 1 (kapitola 9.1) ukazují, že hodnoty pH surové vody se pohybují v rozmezí od 6,72 do 7,66. Hodnoty pH upravené vody se pohybují mezi 6,52 a 7,89 a z hlediska pH tak upravená voda splňuje požadavky vyhlášky č. 252/2004 Sb. ministerstva zdravotnictví. Z výsledků je patrné, že hodnota pH po aeraci ve všech případech stoupne, v průměru o 0,28, a v dalších fázích úpravy se hodnota pH již výrazně nemění. Vzestup hodnoty pH po aeraci je dán odvětráním CO₂ během aerace (Sukovítý a Višňovský, 1971, Žáček, 1981, Strnadová a Janda, 1991, Faust a Aly, 1998). Tento jev urychluje oxidaci železa a manganu, protože rozpuštěné železo i mangan snáze podléhají oxidaci při vyšším pH (Pitter, 1999).

Tvrdost vody kolísá okolo 4,13 mmol.l⁻¹, jedná se tedy o tvrdou vodu. KNK_{4,5} v průběhu úpravy jen mírně kolísá a její průměry se pohybují mezi 4,07 a 4,22 mmol.l⁻¹.

Koncentrace manganu v surové vodě v nefiltrovaném vzorku se pohybují v rozmezí od 0,7 do 0,94 mg.l⁻¹, ve filtrovaném pak dosahují hodnot od 0,62 do 0,78 mg.l⁻¹. Koncentrace manganu v nefiltrovaných vzorcích po aeraci ve srovnání s koncentrací v surové vodě mírně klesá, zatímco pokles koncentrace manganu ve filtrovaných vzorcích po aeraci byl zaznamenán pouze jednou (16.2.2009). U ostatních odběrů zůstala koncentrace manganu po aeraci nezměněná. Po fázi dávkování oxidačního činidla KMnO₄ koncentrace manganu v nefiltrovaném i filtrovaném vzorku zásadně stoupne o mangan obsažený v oxidačním činidle. Je tedy zřejmé, že při separaci je odstraňován nejen mangan obsažený ve vodě, ale i mangan do vody přidaný v dávkování KMnO₄. Zvyšováním dávky KMnO₄ se zvyšuje množství separovaných agregátů, zvyšuje se množství kalu sedimentovaného v sedimentační nádrži a zachycovaného v pískových rychlofiltrech. Zkracují se filtrační cykly a v důsledku toho se i zvyšuje množství prací vody. Z toho vyplývá, že z hlediska efektivity i ekonomiky provozu úpravný je velmi důležité dávkovat co nejmenší dávku KMnO₄ postačující na oxidaci manganu ve vodě (viz kapitola 6.9). Na začátku sedimentační nádrže koncentrace manganu v nefiltrovaném vzorku klesne a v průběhu sedimentační nádrže kolísá, případně mírně stoupá. Nejvíce koncentrace manganu stoupá v případě nefiltrovaných vzorků z 27.5.2009. Koncentrace manganu ve filtrovaném vzorku na začátku sedimentační nádrže prudce klesá, v průběhu sedimentační nádrže ale, jak je vidět v tab. 4, jeho koncentrace stoupá a svého maxima dosahuje na konci sedimentační nádrže. Tento trend může být způsoben rozbíjením agregátů obsahujících mangan v průběhu sedimentační nádrže. Ve vzorcích vody po filtraci a v upravené vodě jsou koncentrace manganu zpravidla pod mezí detekce (0,05 mg.l⁻¹) a splňují hygienický limit pro pitnou vodu stanovený vyhláškou č. 252/2004 Sb. ministerstva zdravotnictví na 0,2 mg.l⁻¹ pro podzemní vody, v nichž je vyšší obsah manganu způsoben geologickým podložím. Koncentrace železa v surové vodě v nefiltrovaném vzorku se pohybují od 5 do 6,7 mg.l⁻¹, zatímco ve filtrovaném vzorku se pohybují od meze detekce (0,02 mg.l⁻¹) do 1,03 mg.l⁻¹. Koncentrace železa v nefiltrovaném i filtrovaném vzorku po aeraci oproti koncentraci v surové vodě se v rámci jednotlivých odběrů zpravidla nemění nebo mírně klesá. Ve fázi mísení s oxidačním činidlem KMnO₄ se koncentrace železa v nefiltrovaném vzorku téměř nemění, ve filtrovaném vzorku mírně klesá. V průběhu sedimentační nádrže koncentrace železa v nefiltrovaném vzorku klesá. Výjimku tvoří vzorky z 27.5.2009, kde koncentrace železa (podobně jako koncentrace manganu) v nefiltrovaném vzorku stoupá. Důvodem může být uvolňování nárostů bakterií ze stěn sedimentační nádrže. Optimální teplota pro růst bakterií oxidujících železo i manganu ze skupiny *Sphaerotilus-Leptothrix* je 20 – 25 °C, zatímco pro růst bakterie *Gallionella ferruginea*, oxidující železo, je

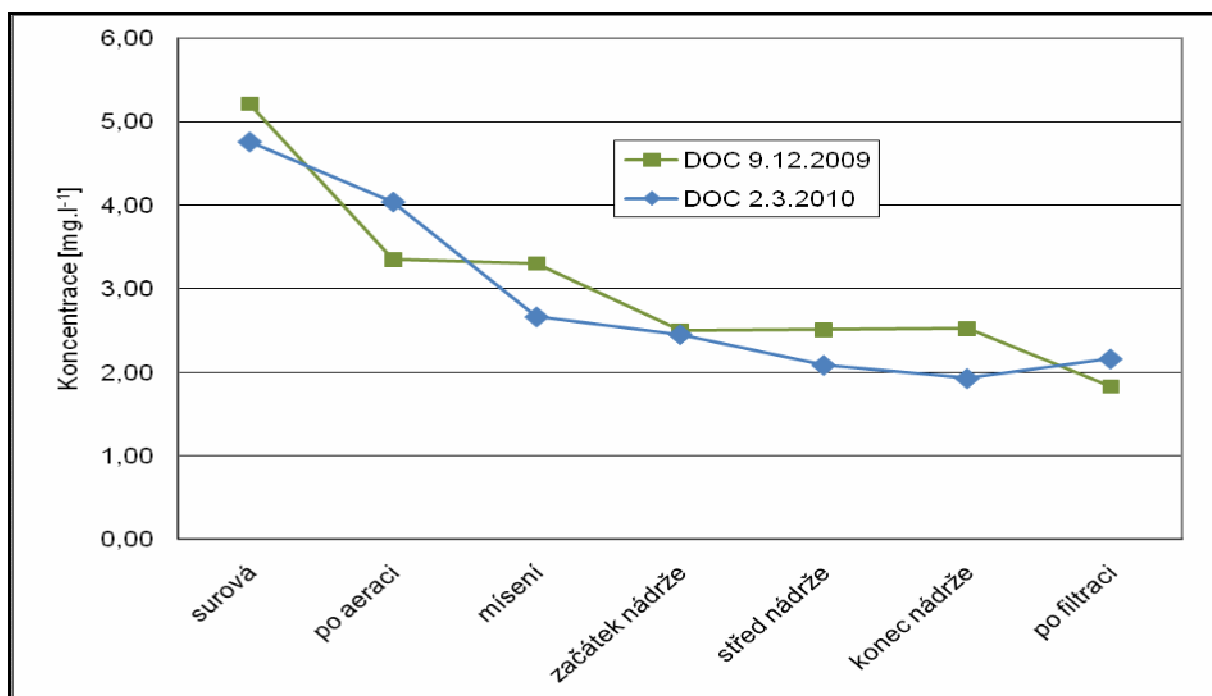
optimální teplota 10 – 15 °C (Mouchet, 1992). Rozvoj nárostu bakterií na stěnách sedimentační nádrže je v letním období podpořen teplým počasím a osvětlením stěn nádrže sluneční zářením. Kolonie bakterií se tak rozrůstají a v nárostech zůstávají kapsule odumřelých bakterií inkrustované solemi železa nebo manganu (Chiswell a Huang, 2006). Při dosažení určité velikosti se tato kolonie živých a odumřelých buněk může uvolnit do vody a zvýšit tak koncentraci železa a manganu v sedimentační nádrži. Ve filtrovaném vzorku se koncentrace železa dostává na nízké hodnoty. Ve vzorcích vody po filtraci na pískových rychlofiltrech a v upravené vodě se koncentrace železa v jednotlivých odběrech pohybují od meze detekce po 0,48 mg.l⁻¹ a splňují hygienický limit pro pitnou vodu stanovený vyhláškou č. 252/2004 Sb. ministerstva zdravotnictví na 0,5 mg.l⁻¹ pro podzemní vody, v nichž je vyšší obsah železa způsoben geologickým podložím. Při porovnání koncentrací železa ve vodě po filtraci na filtrech č. 1 a 4 bylo zjištěno, že vyšší koncentrace železa byly vždy ve vodě z filtru, který byl v provozu delší dobu. Pokles koncentrací železa a manganu (v nefiltrovaném vzorku) v průběhu technologické linky je znázorněn na obrázku 3.



Obr. 3: Koncentrace železa a manganu v průběhu technologické linky.

Rychlost oxidace železa i manganu ovlivňuje přítomnost rozpuštěných organických látek (DOM) v surové vodě (Knocke a kol., 1990). Jejich množství je vyjádřeno pomocí koncentrace rozpuštěného organického uhlíku (DOC), jež byla sledována v sedmi místech technologické linky – v surové vodě, ve vodě po aeraci, ve fázi mísení, na začátku, ve středu a

na konci sedimentační nádrže a ve filtrátu. Výsledky analýz z prosince 2009 a března 2010 jsou znázorněny na obrázku 4.



Obr. 4: Koncentrace DOC v průběhu technologické linky.

Koncentrace DOC v surové vodě byla 5,21, respektive 4,76 mg.l⁻¹ a v průběhu technologické linky poklesla na hodnotu 1,83, respektive 2,16 mg.l⁻¹. Tento pokles může být způsoben několika mechanismy. Jedním z nich je adsorpce organických látek na nerozpustné hydratované oxidy železa, případně manganu, která se uplatňuje zejména při pH 6 – 8 (Polasek a Mutl, 1996, Žáček, 1991). Dalším důvodem poklesu koncentrace DOC je využití organických látek obsažených v upravované vodě heterotrofními bakteriemi (Mouchet, 1992), jejichž nárosty jsou v sedimentační nádrži, na filtrech a v dalších částech úpravy.

Rozpuštěné organické látky tvoří se železem a manganem komplexy. Bylo prokázáno, že železo tvoří s huminovými kyselinami komplexy resistantní vůči oxidaci pomocí KMnO₄, zatímco komplexy s organickými látkami o nižší molekulové hmotnosti (např. s fulvokyselinami) jsou méně stálé. Knocke a kol. (1990) uvádí, že v roztoku o koncentraci DOC 5 mg.l⁻¹, reprezentovaného huminovými kyselinami, a s více než 500 % stechiometrické dávky KMnO₄, došlo po 30 minutách k oxidaci méně než 25 % železa. Komplexy manganu s huminovými kyselinami a fulvokyselinami jsou relativně nestálé, a proto se většina manganu ve vodě s obsahem organických látek nachází v nekomplexní formě (Knocke a kol, 1990). Vzhledem k uspokojivému průběhu oxidace železa a manganu a poklesu jejich koncentrace v průběhu technologické linky (viz obr. 3), lze říci, že rozpuštěné organické látky

obsažené v upravované vodě jsou pravděpodobně nízkomolekulární a netvoří se železem stálé komplexy.

6.2 Účinnost aerace

Zhodnocení vlivu aeračního zařízení na oxidaci rozpuštěného dvojmocného železa a manganu na málo rozpustné sloučeniny v oxidačním stupni III a IV bylo provedeno porovnáním naměřených koncentrací železa a manganu ve filtrovaných vzorcích v surové vodě a ve vodě po aeraci. V tabulce 5 jsou znárodněny účinnosti aerace pro jednotlivé odběry, zvláště pro železo a mangan, a průměrná účinnost aerace. Výsledky ukazují, že jen velmi malý nebo nulový podíl železa (5,1 %) a manganu (0,6 %) zoxiduje v aerátoru.

Tab. 5: Vliv aerace na oxidaci rozpuštěného železa a manganu.

datum odběru	Fe F (mg.l ⁻¹) surová voda	Fe F (mg.l ⁻¹) voda po aeraci	účinnost aerace - oxidace rozpuštěného Fe	Mn F (mg.l ⁻¹) surová voda	Mn F (mg.l ⁻¹) voda po aeraci	účinnost aerace - oxidace rozpuštěného Mn
16.2.2009	0,53	0,49	7,5%	0,78	0,76	2,6%
10.3.2009	0,63	0,55	12,7%	0,74	0,74	0,0%
27.4.2009	0,06	0,06	0,0%	0,68	0,68	0,0%
27.5.2009	0	0	0,0%	0,62	0,62	0,0%
průměr			5,1%			0,6%

V tabulce 6 je znázorněno porovnání koncentrací železa a manganu v surové vodě s koncentracemi ve filtrovaném vzorku vody po aeraci a je zde vyjádřen podíl zoxidovaného železa a manganu po aeraci k celkové koncentraci železa a manganu v surové vodě. Tento podíl tedy zahrnuje nejen železo a mangan zoxidované během aerace, ale i železo a mangan, které zoxidovaly již před vstupem vody do aerátoru. Z výsledků je patrné, že k oxidaci železa a manganu dochází pravděpodobně již při čerpání a vedení vody do úpravny.

Tab. 6: Podíl zoxidovaného železa a manganu po fázi aerace.

datum odběru	Fe N (mg.l ⁻¹) surová voda	Fe F (mg.l ⁻¹) voda po aeraci	podíl zoxidovaného Fe po aeraci	Mn N (mg.l ⁻¹) surová voda	Mn F (mg.l ⁻¹) voda po aeraci	podíl zoxidovaného Mn po aeraci
16.2.2009	5,00	0,49	90,2%	0,94	0,76	19,1%
10.3.2009	6,70	0,04	99,4%	0,86	0,74	14,0%
27.4.2009	6,70	0,0625	99,1%	0,78	0,68	12,8%
27.5.2009	5,60	0	100,0%	0,70	0,62	11,4%
průměr			97,2%			14,3%

Účinnost aerace v aerátoru se jeví jako velmi nízká. Je ale třeba zvážit fakt, že ačkoli chemické analýzy vzorků vody byly provedeny bez zbytečné prodlevy od času odběru, mohlo dojít k oxidaci železa a manganu během odběru, převozu vzorků a manipulace se vzorky v laboratoři. Zejména železo při kontaktu se vzdušným kyslíkem oxiduje velmi snadno a rychle (Stumm a Morgan, 1996). Za stěžejní údaje lze tedy počítat ty v tabulce 11, která vlastně vyjadřuje, jaký podíl železa a manganu lze zoxidovat vzdušným kyslíkem. Průměrné podíly zoxidovaného železa (97,2 %) a zoxidovaného manganu (14,3 %) jsou srovnatelné s výsledky práce Ellis a kol. (2000). Práce se zabývala přírodními podzemními vodami o koncentraci rozpuštěného železa 7 – 15 mg.l⁻¹ a manganu 1,8 – 2 mg.l⁻¹ a uměle připravenými vodami o koncentracích 5 a 10 mg.l⁻¹ železa a 1 a 2 mg.l⁻¹ manganu. Při pH 8 a teplotě 8 °C bylo docíleno oxidace veškerého železa a 20 % manganu během několika minut v přírodních i uměle připravených vodách. V porovnání s výsledky v tab. 11 bylo dosaženo vyššího podílu zoxidovaného manganu přibližně o necelých 5,7 %, což lze přičíst vyššímu pH, při kterém byl experiment prováděn. Hodnoty pH vody upravované v Pístech se průměrně pohybují mezi 7,31 a 7,60 (viz tab. 4).

6.3 Separační účinnost sedimentační nádrže

Vliv sedimentační nádrže na separaci agregátů vytvořených po oxidaci rozpuštěného železa a manganu byl zhodnocen porovnáním koncentrací železa, respektive manganu (v nefiltrovaném vzorku) po fázi mísení a v koncovém úseku sedimentační nádrže. Je znárodněn v tabulce 7. Účinnost separace železa obsaženého v agregátech pohybuje mezi 77,3 a 89 % a účinnost separace manganu obsaženého v agregátech mezi 20,7 a 72,6 %. V tabulce jsou vyjádřeny i průměrné hodnoty účinnosti separace.

Tab. 7: Separační účinnost sedimentační nádrže.

datum odběru	Fe N (mg.l ⁻¹) po mísení	Fe N (mg.l ⁻¹) konec nádrže	separační účinnost nádrže Fe	Mn N (mg.l ⁻¹) po mísení	Mn N (mg.l ⁻¹) konec nádrže	separační účinnost nádrže Mn
16.2.2009	4,85	1,10	77,3%	1,64	1,16	29,3%
10.3.2009	6,45	1,25	80,6%	2,28	1,35	40,8%
27.4.2009	6,30	0,71	88,7%	1,46	0,40	72,6%
27.5.2009	4,90	0,54	89,0%	1,64	1,30	20,7%
2.11.2009	6,02	1,03	82,9%	2,15	0,91	57,7%
9.12.2009	5,96	1,25	79,0%	2,21	0,93	57,9%
průměr			82,9%			46,5%

Separáčnı́ uéinnost sedimentaénnı́ nádrže pro železo je výrazně vyšší než pro mangan. Díky tomu je koncentrace železa na konci sedimentaénnı́ nádrže (v průměru 1,17 mg.l⁻¹) jen o málo vyšší než koncentrace manganu v témže místě (v průměru 1,05 mg.l⁻¹). Důvod vysoce účinné separace agregátů železa je patrný z výsledků testu agregace, popsaného v následující kapitole. Z testu agregace vyplývá, že podíl makroagregátů železa je vyšší než podíl makroagregátů manganu. Makroagregáty jsou vhodné k separaci sedimentací (Polasek a Mutl, 1996), tudíž je železo v sedimentaénnı́ nádrži lépe separováno a to zejména v její první polovině, jak ukazuje obr. 3. Naopak separáčnı́ uéinnost 2. poloviny sedimentaénnı́ nádrže, znázorněná v tabulce 8, je velmi nízká – pro železo se pohybuje od 0 do 25,6 % a pro mangan je ve všech případech nulová.

Tab. 8: Separáčnı́ uéinnost 2. poloviny sedimentaénnı́ nádrže.

datum odběru	Fe N (mg.l ⁻¹) střed nádrže	Fe N (mg.l ⁻¹) konec nádrže	separaénnı́ uéinnost 2. poloviny nádrže Fe	Mn N (mg.l ⁻¹) střed nádrže	Mn N (mg.l ⁻¹) konec nádrže	separaénnı́ uéinnost 2. poloviny nádrže Mn
16.2.2009	1,19	1,10	7,6%	1,06	1,16	0,0%
10.3.2009	1,68	1,25	25,6%	1,18	1,35	0,0%
27.4.2009	0,63	0,71	0,0%	0,40	0,40	0,0%
27.5.2009	0,65	0,54	16,9%	0,88	1,30	0,0%
2.11.2009	1,34	1,03	23,1%	0,91	0,91	0,0%
9.12.2009	1,28	1,25	2,3%	0,87	0,93	0,0%
průměr			12,6%			0,0%

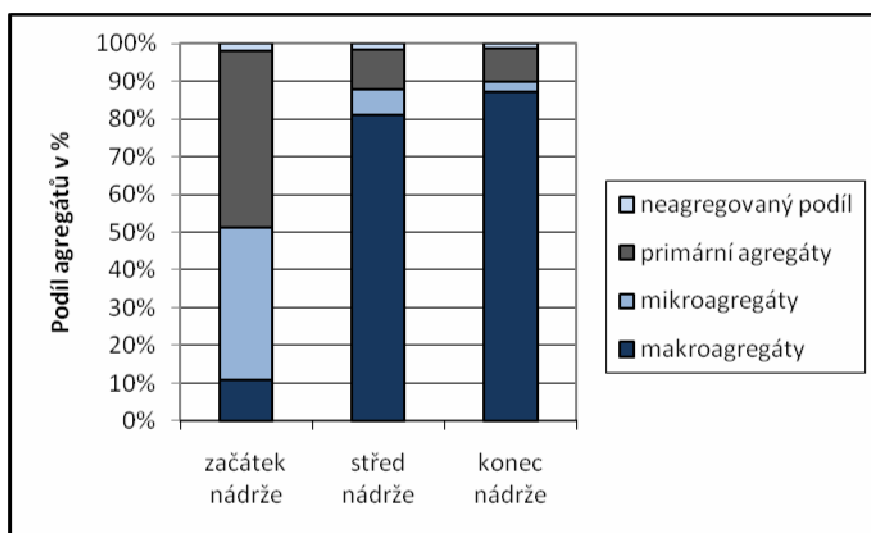
6.4 Test agregace

Vlastnosti agregátů, zejména jejich velikost a hustota jsou důležité z hlediska separovatelnosti agregátů různými postupy. Na obrázcích 5 a 6 jsou znázorněny výsledky testu agregace provedeného v rámci sedimentaénnı́ nádrže. Jsou zde vyjádřeny podíly čtyř velikostních kategorií agregátů: makroagregátů (MA), mikroagregátů (MI), primárních agregátů (PR) a neagregovaný podíl (NA). Tyto složky jsou vypočteny podle testu agregace, popsaného v kapitole 5.4. Sledovaným parametrem byly koncentrace železa a manganu v jednotlivých velikostních kategoriích agregátů.

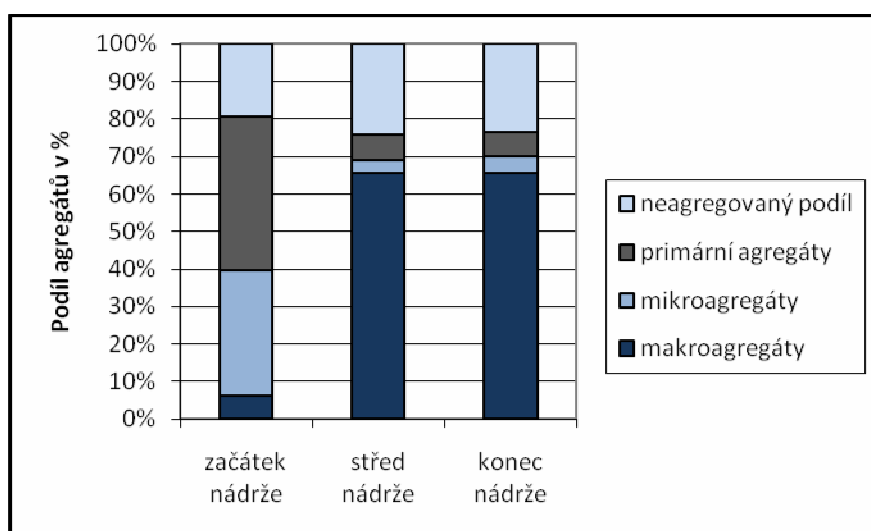
Neagregovaný podíl železa je velmi malý. Pohybuje se od 1,4 % na začátku nádrže po 2,2 % na jejím konci. Podíl železa obsaženého v makroagregátech, jejichž množství roste zejména v první polovině nádrže, stoupá z 10,7 % na začátku nádrže na 87 % na konci nádrže na úkor podílu primárních agregátů a mikroagregátů, což je, jak již bylo řečeno, důvodem

vysoké separační účinnosti nádrže pro agregáty železa. Primární agregáty a mikroagregáty jsou na rozdíl od makroagregátů vhodné pro separaci pomocí pískové rychlofiltrace (Polasek a Mutl, 1996) a jejich podíl na konci sedimentační nádrže je 9 %, respektive 2,7 %.

Neagregovaný podíl manganu v rámci sedimentační nádrže roste z 19,6 % na začátku nádrže na 24,2 % ve středu nádrže a pak mírně klesá na 23,7 % na konci nádrže. Podíl manganu obsaženého v makroagregátech roste, podobně jako podíl železa, v první polovině nádrže. Stoupá z 6,1 % na začátku nádrže na 65,5 % ve středu i na konci nádrže, rovněž na úkor podílu primárních agregátů a mikroagregátů. Na konci nádrže dochází ke změně podílu primárních agregátů a mikroagregátů železa i manganu z 6,7 %, respektive 3,7 % ve středu nádrže na 6,5 %, respektive 4,4 % na konci nádrže.



Obr. 5: Test agregace pro železo (průměrné hodnoty pro n=3).



Obr. 6: Test agregace pro mangan (průměrné hodnoty pro n=3).

Hodnoty stupně agregace α v rámci sedimentační nádrže jsou v tabulce 9. Pohybují se v intervalu od 0 do 1. V krajním případě $\alpha = 0$ k agregaci vůbec nedochází, zatímco pro hodnotu $\alpha = 1$ přechází všechno železo, respektive mangan na makroagregáty, mikroagregáty nebo primární agregáty. Z výsledků je vidět, že stupeň agregace železa je v celé délce nádrže vysoký, v průběhu nádrže mírně stoupá a na jejím konci dosahuje hodnoty 0,99. Stupeň agregace manganu je nižší a v průběhu nádrže klesá z hodnoty 0,79 na 0,76. To odpovídá skutečnosti, že železo snáze podléhá oxidaci a následně tvoří nerozpustné sloučeniny (Pitter, 1999).

Tab. 9: Hodnoty stupně agregace.

část nádrže	stupeň agregace Fe	stupeň agregace Mn
začátek nádrže	0,97	0,79
střed nádrže	0,98	0,75
konec nádrže	0,99	0,76

Velikostní struktura agregátů na začátku nádrže odpovídá agregátům vzniklým při rychlém míchání o středním gradientu rychlosti $G > 100 \text{ s}^{-1}$ (Mutl a kol., 2006), probíhající v míchacím zařízení v úpravně. Vznikají zejména primární agregáty (46,8 % pro železo a 40,7 % pro mangan) a mikroagregáty (40,3 % pro železo a 33,7 % pro mangan). Velikostní struktura agregátů ve středu a na konci nádrže odpovídá agregátům vzniklým při pomalém míchání, zajišťovaném děrovanými stěnami, o středním gradientu rychlosti $G < 80 \text{ s}^{-1}$ (Mutl a kol., 2006). Převažují makroagregáty a je zde velmi malý podíl mikroagregátů. Při porovnání testů agregace ze středu a konce nádrže na obr. 5 a 6 je navíc vidět, že děrované stěny v druhé polovině nádrže k další agregaci příliš nepřispívají. Naopak otázkou je, zda by po odstranění děrovaných stěn z druhé poloviny nádrže bylo dosaženo lepší separace makroagregátů a zvýšení efektivity následné filtrace.

Poměrně vysoký podíl makroagregátů (21 %) a nízký podíl mikroagregátů (4 %) získali i Pivokonský a kol. (2007) v experimentální nádrži s děrovanými stěnami, v níž byl aplikován střední gradient rychlosti $G = 60 \text{ s}^{-1}$ a doba zdržení 170 sekund. Podíl makroagregátů není tak vysoký jako v sedimentační nádrži v úpravně v Pístech. Je třeba ale vzít v úvahu, že doba zdržení vody v sedimentační nádrži ve sledované úpravně se pohybuje od 4,25 hod do 6,5 hod, což je dostatečná doba pro tvorbu vysokého podílu makroagregátů. Studie Pivokonského a kol. (2007) také potvrdila, že suspenze o vysokém podílu

makroagregátů (21 %) a nízkém podílu mikroagregátů (4 %) je z hlediska délky filtračních cyklů méně vhodná pro pískovou rychlofiltraci než suspenze s vysokým podílem primárních agregátů (67 %) a mikroagregátů (19 %) získaná mícháním o středním gradientu rychlosti $G = 260 \text{ s}^{-1}$ a době zdržení v reaktoru 170 sekund.

6.5 Separační účinnost filtrace

Účinnost filtrace z hlediska separace agregátů sloučenin železa a manganu byla zhodnocena porovnáním koncentrací železa, respektive manganu (v nefiltrovaném vzorku) ve vodě z koncového úseku sedimentační nádrže (ve vodě vytékající z nádrže) a ve vodě po průchodu filtry. Účinnost je znázorněna v tabulce 10.

Tab. 10: Separační účinnost filtrace.

datum odběru	Fe N (mg.l ⁻¹) konec nádrže	Fe N (mg.l ⁻¹) po filtraci	separační účinnost filtrů Fe	Mn N (mg.l ⁻¹) konec nádrže	Mn N (mg.l ⁻¹) po filtraci	separační účinnost filtrů Mn
16.2.2009	1,10	0,04	96,4%	1,16	0,00	100,0%
10.3.2009	1,25	0,27	78,4%	1,35	0,11	91,9%
27.4.2009	0,71	0,27	62,7%	0,40	0,00	100,0%
27.5.2009	0,54	0,09	83,3%	1,30	0,00	100,0%
2.11.2009	1,03	0,12	88,3%	0,91	0,00	100,0%
9.12.2009	1,25	0,17	86,4%	0,93	0,00	100,0%
průměr			82,6%			98,6%

Účinnost separace železa se pohybuje mezi 62,7 a 96,4 %, účinnost separace manganu mezi 91,9 a 100 %. V tabulce jsou vyjádřeny i průměrné hodnoty účinnosti separace. Účinnost separace manganu je vyšší, protože dochází k autokatalytické oxidaci rozpuštěného manganu, jež je vysvětlována adsorpcí iontů Mn^{2+} na povrchu produktů oxidace (souhrnně označovaných MnO_2), zachycených na zrních písku ve filtru (Stumm a Morgan, 1996; Pitter, 1999).

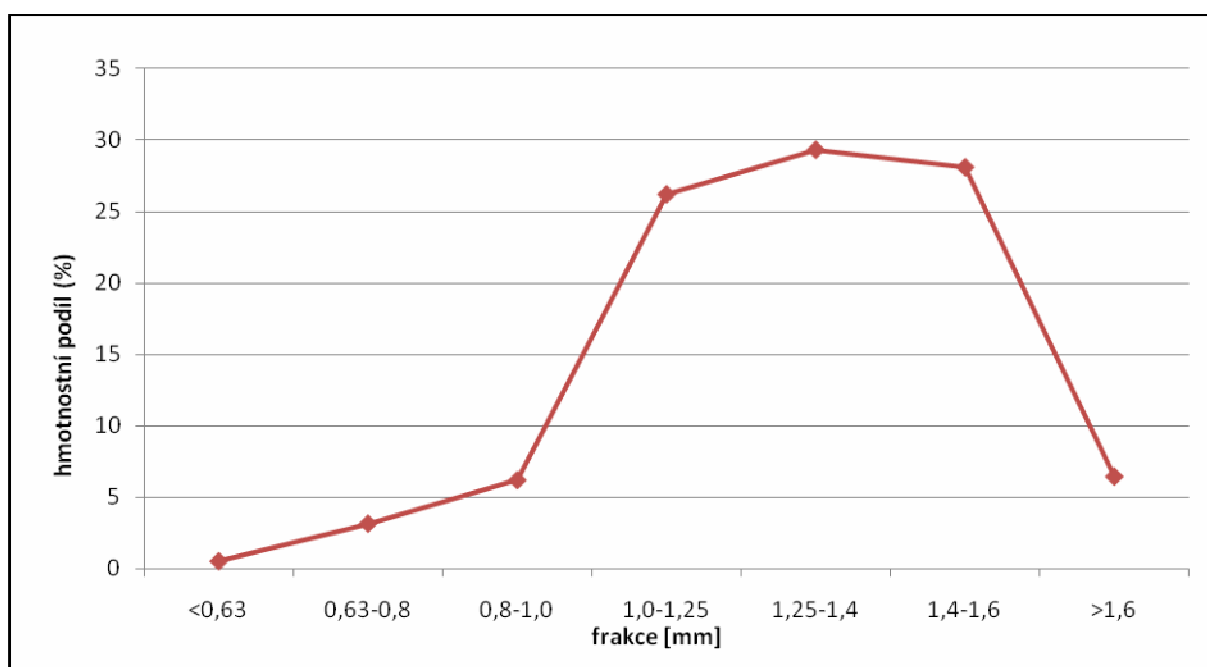
6.6 Vlastnosti filtrační náplně

Vlastnosti filtračního písku ovlivňují průběh filtračního cyklu, jeho délku, způsob praní a množství prací vody. Charakteristiky filtračního písku, rozděleného do velikostních frakcí pomocí síťové analýzy, jsou shrnuty v tabulce 11.

Tab. 11: Vybrané charakteristiky jednotlivých velikostních frakcí filtračního písku.

velikostní frakce d (mm)	<0,63	0,63-0,80	0,80-1,00	1,00-1,25	1,25-1,40	1,40-1,60	>1,60
d_{eqv} (mm)	0,64	0,80	1,01	1,26	1,43	1,59	1,79
S (mm ²)	1,30	2,03	3,18	5,03	6,45	7,98	10,07
ρ (g.cm ⁻³)	2,45	2,54	2,57	2,61	2,61	2,58	2,62
V (cm ³)	0,14	0,27	0,53	1,06	1,54	2,12	3,00
hmotnostní podíl v %	0,5%	3,2%	6,2%	26,2%	29,3%	28,1%	6,5%

Povrch i objem zrn s jejich zvyšujícím se průměrem stoupá, zatímco hustota zrn se pohybuje mezi 2,45 a 2,62 g.cm⁻³. Nejvyšší hmotnostní zastoupení (od 26,2 do 29,3 %) mají velikostní frakce 1,00-1,25; 1,25-1,40 a 1,40-1,60 mm. Hodnoty ekvivalentních průměrů zrna jednotlivých frakcí (d_{eqv}) se pohybují na horní hranici velikosti zrn příslušné frakce nebo dokonce do intervalu příslušné velikostní frakce nespádají. Zrna písku mají totiž anisometrický tvar, zatímco výpočet ekvivalentních průměrů zrna, ekvivalentních objemů zrna a ekvivalentních povrchů z naměřené hustoty a hmotnosti vycházel z předpokladu, že zrna mají kulový tvar. Ekvivalentní průměr zrna celé náplně filtru je 1,36 mm (viz kapitola 5.5). Velikostní distribuce filtrační náplně je znázorněna na obrázku 7.



Obr. 7: Velikostní distribuce filtrační náplně.

V tabulce 12 jsou porovnány vybrané parametry filtračního písku v úpravně vody Písty s požadavky normy pro vodní hospodářství TNV 755891 „Vodárenské filtrační písky“ na zrnitost filtračních písků. Písek nesplňuje požadavky normy pouze z hlediska velikostní frakce <0,63, která by podle normy neměla být ve filtračním písku FP10/16 vůbec zastoupena. Existence malého podílu velikostní frakce <0,63 může být způsobena rozbíjením zrn písku ve filtru nebo při analýzách filtrační náplně.

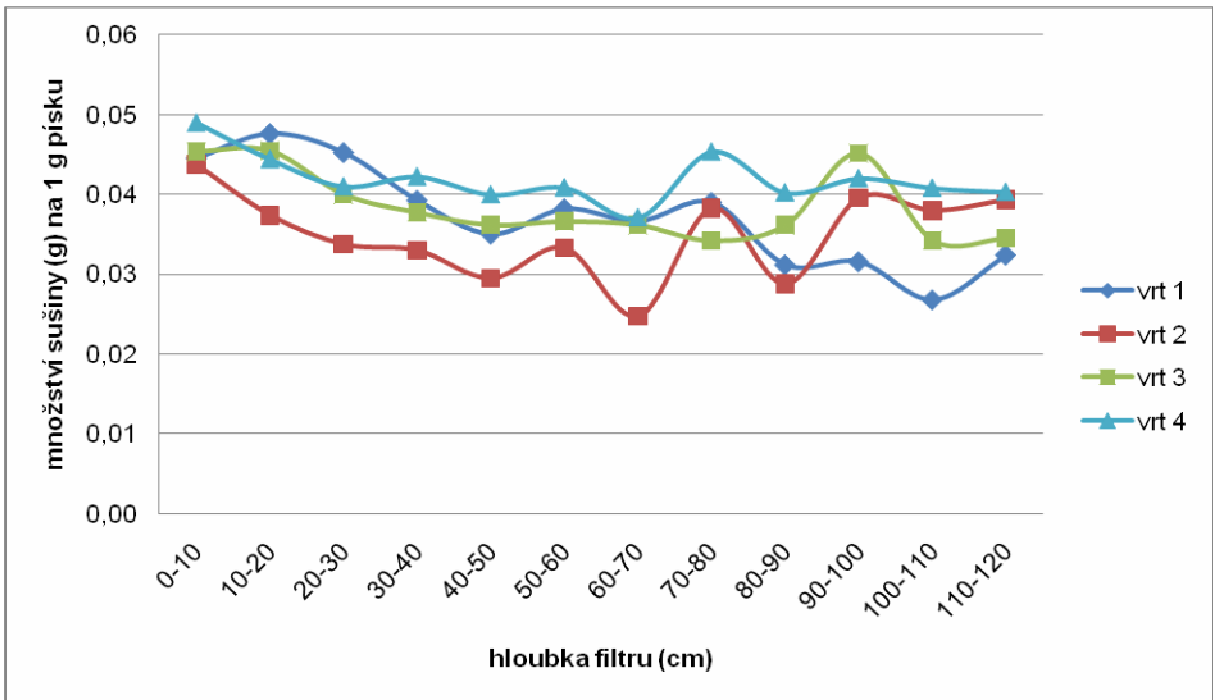
Tab. 12: Porovnání hmotnostních podílů a koeficientů stejnozrnnosti filtračního písku v úpravně vody Písty a požadavků normy TNV 755891 pro písek F10/16.

velikostní frakce d [mm]	<0,63	0,63-1,00	1,00-1,60	>1,60	koeficient stejnozrnnosti
norma pro F10/16	-	max. 10%	min. 80%	max. 10%	1,20-1,50
filtrační náplň Písty	0,53%	9,36%	83,65%	6,46%	1,39

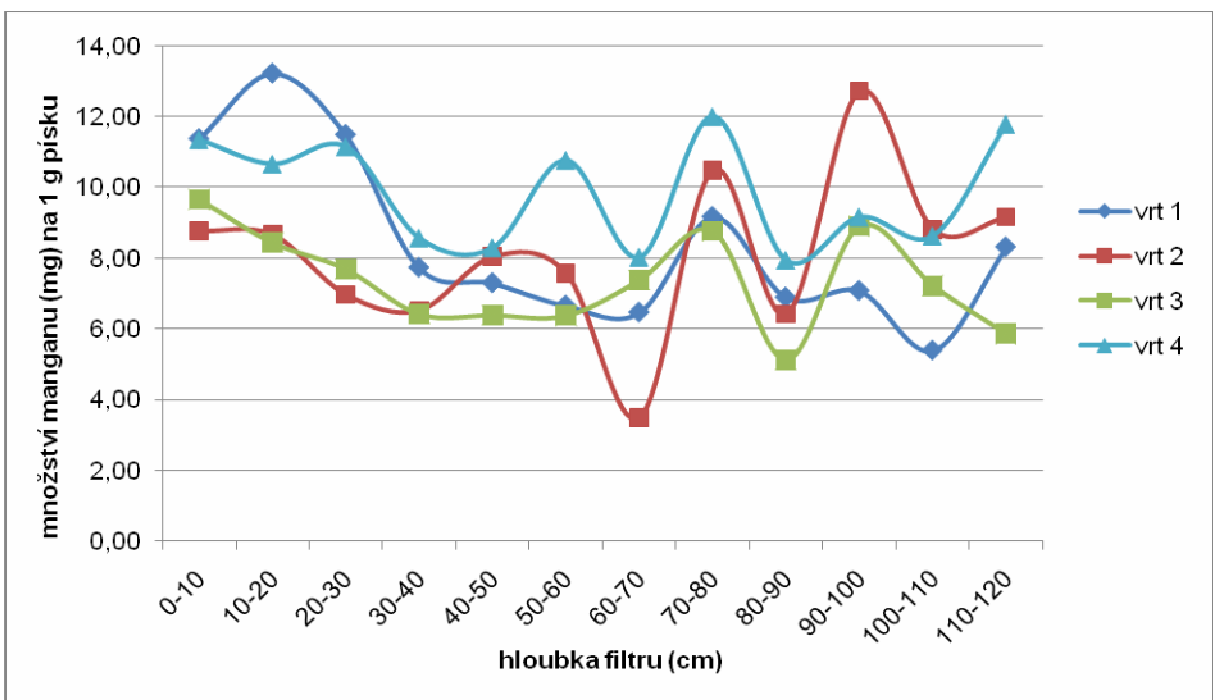
6.7 Distribuce suspenze ve filtrační náplni

Na obrázku 8 je vertikální distribuce kalu v náplni filtru. Množství sušiny kalu je vztaženo k sušině vymytého filtračního písku. Distribuce kalu v náplni filtru je poměrně rovnoměrná. Na obrázcích 9 a 10 je distribuce manganu a železa ve filtrační náplni. Zatímco agregáty manganu jsou separovány víceméně rovnoměrně (s drobnými výkyvy např. ve vrstvách 70 - 80 cm a 90 - 100 cm) v celé vrstvě filtrační náplně, železo je zachycováno ve zvýšeném množství v horních vrstvách filtrační náplně. Důvodem rozdílné distribuce železa a manganu je rozdíl v charakteru agregátů tvořených těmito kovy. Jak již bylo řečeno v kapitole 6.4, železo má větší tendenci k tvorbě makroagregátů, které nejsou vhodné k separaci na pískových rychlofiltrech. Makroagregáty kolmatují vrchní vrstvy filtrační náplně, protože jejich průměr je větší než mezery mezi zrny písku ve filtru. Nižší podíl makroagregátů tvořených manganem má za následek jeho rovnoměrnější distribuci ve filtrační náplni. Železo ve vrtech 1 a 2, které byly umístěny v krajní části filtru, je výrazněji zachyceno ve vrchní vrstvě filtrační náplně. Důvodem může být nerovnoměrná distribuce vody přitékající na filtr a turbulentní proudění tvořící se při stěnách filtru.

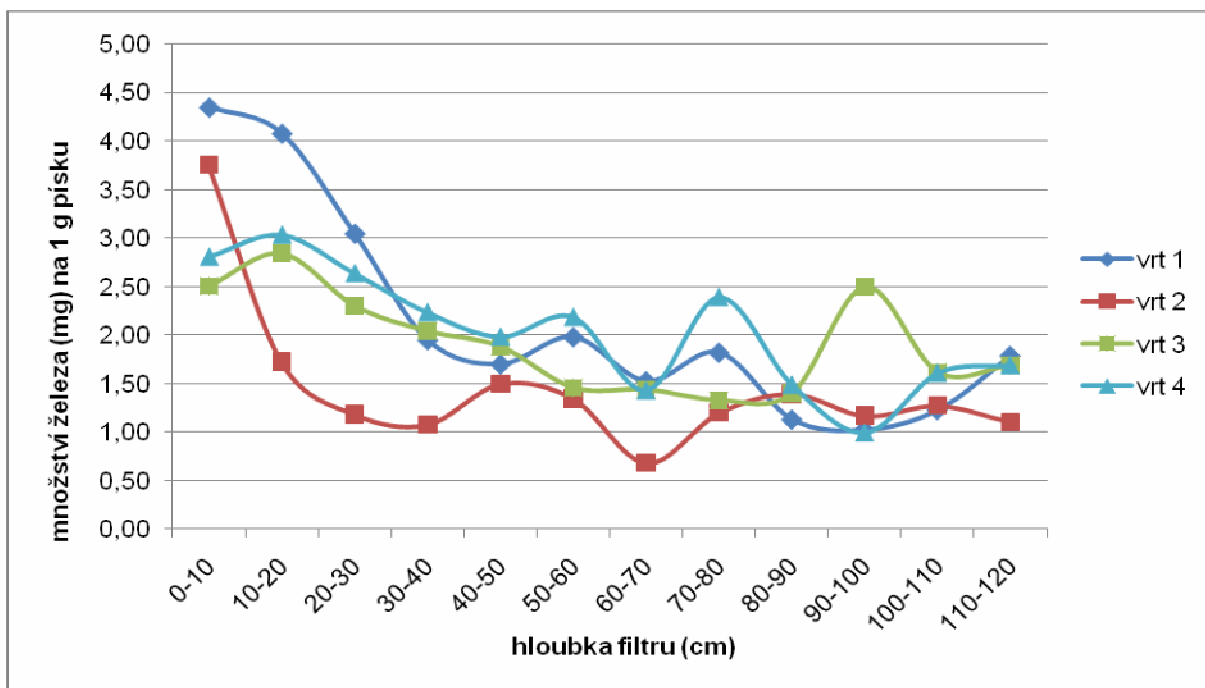
Z obr. 9 a 10 je také patrné, že v náplni filtru je zachyceno více manganu než železa, přestože železa (průměrně $1,17 \text{ mg.l}^{-1}$) přitéká na filtr o málo více než manganu ($1,05 \text{ mg.l}^{-1}$). Důvodem může být opět zvýšená tendence železa k tvorbě makroagregátů, které se zachycují ve vrchní vrstvě filtru a při praní jsou z této vrstvy poměrně účinně odstraněny.



Obr. 8: Distribuce sušiny filtrované suspenze v náplni filtru.

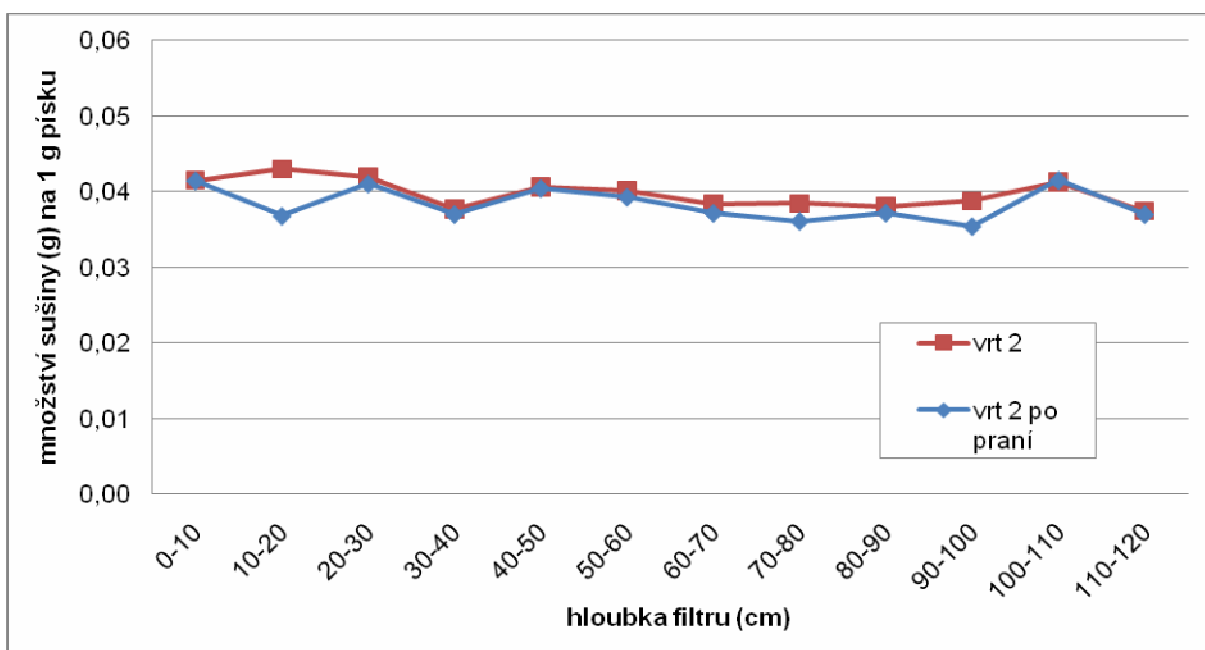


Obr. 9: Distribuce manganu v náplni filtru.



Obr. 10: Distribuce železa v náplni filtru.

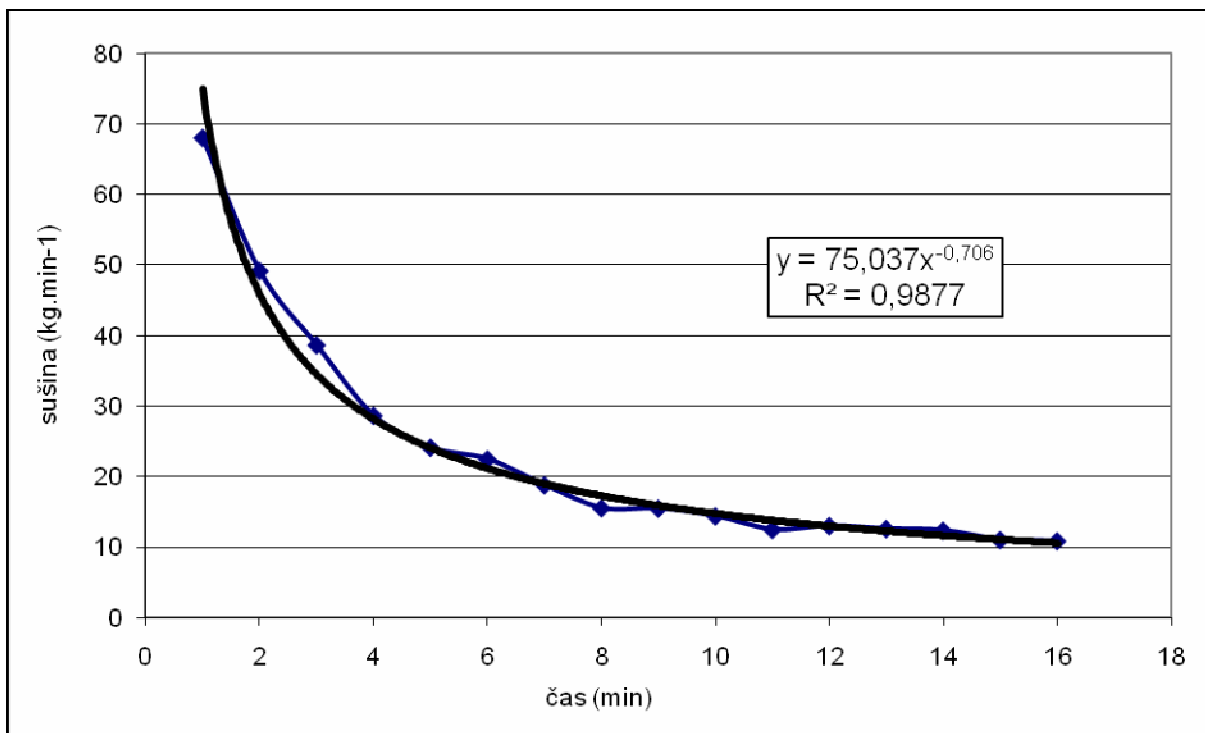
Při druhém vzorkování filtru bylo provedeno porovnání množství sušiny ve filtru před a po praní. Bylo zjištěno, že velká část suspenzí zachycených ve filtru v něm zůstává i po praní (viz obr. 11). Skutečnost, že po delší době používání filtru trvale zůstává v náplni určitý, praním neodstranitelný obsah suspenzí, je dobře známa (Hereit, 1973). Množství neodstranitelných suspenzí se zvětšuje s dobou používání filtru.



Obr. 11: Porovnání množství sušiny ve filtru před a po praní.

6.8 Kalová kapacita

Kalová kapacita byla stanovena dvěma různými metodami, popsány v kapitole 5.5. Na obr. 12 je grafické znázornění koncentrace sušiny v prací vodě v každé minutě praní.



Obr. 12: Koncentrace sušiny v prací vodě.

Integrací rovnice křivky byla vypočítána kalová kapacita

$$\int_1^{16} 75,037x^{-0,7062} dx = 321,36 \text{ kg}$$

Množství suspendovaných látek zachycených v 1 m³ filtrační náplně za jeden filtrační cyklus je tedy 15,30 kg.

Kalová kapacita byla spočítána i podle vzorce (11) v kapitole 5.5. Pro výrobu 30 l.s⁻¹, filtrační rychlost 1,53 m.hod⁻¹, koncentraci sušiny ve vodě přitékající na filtr 680 g.m⁻³ (průměrná hodnota pro n=6), délku filtračního cyklu 350 hodin a hloubku filtru 1,2 m je kalová kapacita 303,15 kg. V tomto případě je množství suspendovaných látek zachycených v 1 m³ filtrační náplně za jeden filtrační cyklus 14,44 kg.

Rozdíl ve výsledku stanovení kalové kapacity z koncentrace látek v prací vodě a stanovení kalové kapacity z obsahu látek přitékajících na filtr je pravděpodobně dán chybami měření při stanovení koncentrace sušiny.

6.9 Optimalizace dávky oxidačního činidla

Protože účinnost oxidace železa a manganu je značně závislá i na hodnotě pH (Pitter, 1999, Stumm a Morgan, 1996, Žáček, 1981), byla dávka oxidačního činidla KMnO_4 optimalizována při dvou různých hodnotách pH (8,5 a 9), upraveného vápennou vodou nebo roztokem hydroxidu sodného. Konkrétní dávka KMnO_4 vycházela z koncentrace rozpuštěného manganu ve vodě po aeraci, která byla $0,765 \text{ mg.l}^{-1}$. Účinnost optimalizace byla hodnocena pomocí zbytkových koncentrací rozpuštěného železa a manganu.

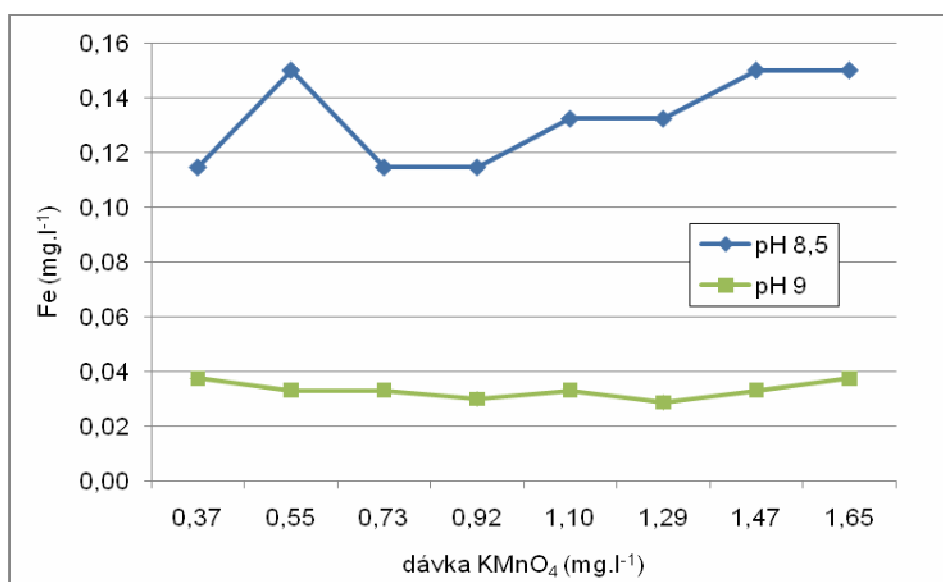
Výsledky laboratorních sklenicových zkoušek jsou uvedeny v tab. 13 a 14 a na obr. 13 a 14, kde jsou znázorněny zbytkové koncentrace železa a manganu pro různé dávky oxidačního činidla KMnO_4 . Pro všechny dávky bylo dosaženo dostatečné odstranění železa. Oxidace železa nevykazovala závislost na dávce KMnO_4 , ale na reakčním pH. Při pH 9 byla koncentrace zbytkového železa nižší než při pH 8,5. Oxidace manganu byla závislá jak na pH, tak na dávce oxidačního činidla. Koncentrace zbytkového manganu se snižovala s rostoucím pH a rostoucí dávkou KMnO_4 . Zbytkových koncentrací manganu nepřesahujících hygienický limit $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$ bylo dosaženo pro obě hodnoty pH při 0,625 a vyšších podílech stechiometrické dávky, tzn. při koncentraci 1,2 mg oxidačního činidla na 1 mg manganu.

Tab. 13: Sklenicová zkouška – optimalizace dávky KMnO_4 po úpravě pH na 8,5.

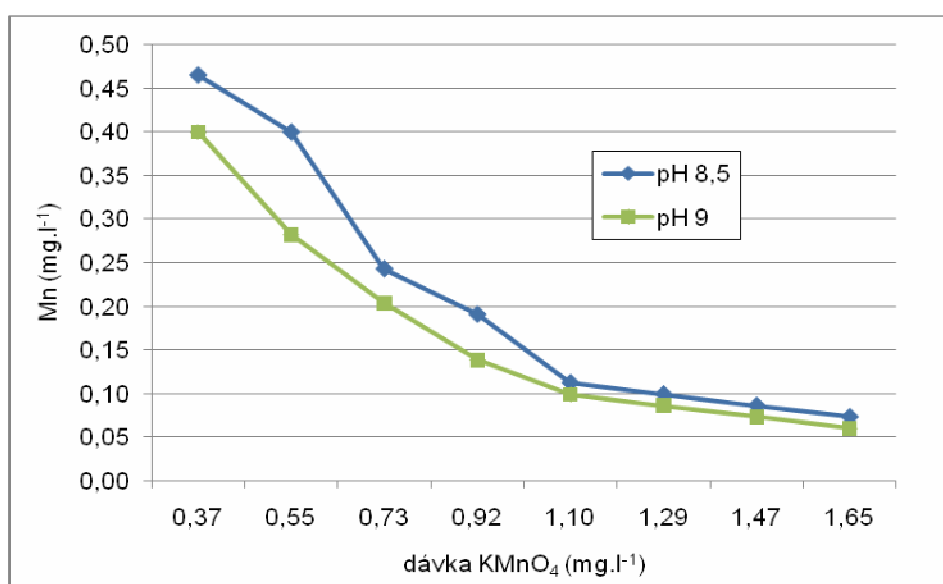
sklenice	dávka KMnO_4 - podíl stechiometrické dávky	dávka KMnO_4 (mg.l^{-1})	$\text{KNK}_{4,5}$ (mmol.l^{-1})	pH	Mn po odstředění (mg.l^{-1})	Fe po odstředění (mg.l^{-1})
1	0,250	0,37	4,44	8,18	0,46	0,11
2	0,375	0,55	4,52	8,27	0,40	0,15
3	0,500	0,73	4,40	8,29	0,24	0,11
4	0,625	0,92	4,45	8,26	0,19	0,11
5	0,750	1,10	4,25	8,26	0,11	0,13
6	0,875	1,29	4,30	8,24	0,10	0,13
7	1,000	1,47	4,45	8,28	0,09	0,15
8	1,125	1,65	4,43	8,29	0,07	0,15

Tab. 14: Sklenicová zkouška – optimalizace dávky KMnO_4 po úpravě pH na 9.

sklenice	dávka KMnO_4 - podíl stechiometrické dávky	dávka KMnO_4 (mg.l^{-1})	$\text{KNK}_{4,5}$ (mmol.l^{-1})	pH	Mn po odstředění (mg.l^{-1})	Fe po odstředění (mg.l^{-1})
1	0,250	0,37	4,60	8,86	0,40	0,04
2	0,375	0,55	4,61	8,85	0,28	0,03
3	0,500	0,73	4,65	8,87	0,20	0,03
4	0,625	0,92	4,67	8,88	0,14	0,03
5	0,750	1,10	4,65	8,85	0,10	0,03
6	0,875	1,29	4,68	8,86	0,09	0,03
7	1,000	1,47	4,65	8,88	0,07	0,03
8	1,125	1,65	4,74	8,92	0,06	0,04



Obr. 13: Zbytkové koncentrace železa.



Obr. 14: Zbytkové koncentrace manganu.

Závislost účinnosti oxidace železa a manganu na pH potvrzuje řada dalších prací (Curry a Reynolds, 1983, Knocke a kol. 1990, Knocke a kol., 1991, Aziz a Smith, 1992, Teng 2001, Roccaro a kol., 2007). Knocke a kol. (1990) uvádí, že při teplotě 25°C, pH 5,5, DOC < 1 mg.l⁻¹ a dávce manganistanu, která odpovídá 105 % stechiometrické dávky, probíhá oxidace veškerého manganu do 1 minuty, při pH 7 do 10 sekund a při pH 9 do 0,1 sekundy. Oxidace železa probíhá za stejných podmínek, při pH 5,5 a vyšším, téměř okamžitě (do 0,1 sekundy). Také uvádí, že experimentální dávka KMnO₄ potřebná na oxidaci 1 mg železa je 0,92 mg KMnO₄ a dávka potřebná na oxidaci 1 mg manganu je 1,93 mg KMnO₄, zatímco stechiometrické dávky jsou 0,94, respektive 1,92 mg KMnO₄. Ve studii zaměřené na optimalizaci úpravy podzemní vody s obsahem železa 12,8 mg.l⁻¹ a manganu 1,2 mg.l⁻¹ (Curry a Reynolds, 1983), bylo po aeraci vody a oxidaci většiny rozpuštěného železa, úpravě pH hydroxidem sodným na 8,4, přidavku kationového polymeru jako koagulačního činidla a 0,8 stechiometrické dávky KMnO₄, dosaženo odstranění většiny železa a manganu. Po průtoku dvouvrstvým filtrem byl obsah celkového manganu v upravené vodě 0,03 mg.l⁻¹ a železa 0,05 mg.l⁻¹. Roccaro a kol. (2007) prováděli sklenicové zkoušky s vodami obsahujícími zvýšené koncentrace manganu (1,43 a 1,8 mg.l⁻¹), železa a některých dalších kovů. Po případné úpravě pH hydroxidem sodným, dávkování KMnO₄, dvouminutovým rychlém a patnáctiminutovém pomalém míchání, byla po 0, 15, 30 a 60 minutách sedimentace měřena zbytková koncentrace manganu ve vzorku filtrovaném přes filtr o velikosti pórů 35 nebo 0,45 μm. Účinnějšího odstranění manganu bylo dosaženo při použití poloviny stechiometrické dávky než při použití celé stechiometrické dávky KMnO₄ a to při pH 6,84 i 8,5. Při pH 8,5 byl mangan odstraněn uspokojivě, nejlépe pak při použití poloviny stechiometrické dávky, po třicetiminutové sedimentaci a filtraci přes filtr o velikosti pórů 0,45 μm.

Výsledky sklenicové zkoušky ukazují, že ke snížení koncentrace železa a manganu pod hygienické limity dostačuje 0,625 stechiometrické dávky manganistanu po úpravě pH vody na 8,5. Při stechiometrické dávce KMnO₄ a pH 8,5 se koncentrace železa pohybuje kolem 0,15 mg.l⁻¹ a koncentrace manganu klesá pod 0,10 mg.l⁻¹. Úpravna vody v Pístech v současnosti dává 4,06 mg KMnO₄ na 1 mg rozpuštěného manganu, přičemž pH upravované vody se ve fázi dávkování pohybuje okolo hodnoty 7,39 (viz tab. 4). Zvýšením pH a snížením dávky oxidačního činidla by se zvýšila efektivita úpravy. Dávkováním menších koncentrací KMnO₄ by se snížilo množství kalu v sedimentační nádrži i množství suspenzí přitékajících na filtry. Tím by se prodloužila doba filtračních cyklů, zmenšila spotřeba prací vody a výrazně snížily náklady na úpravu vody (viz kapitola 9.2).

7 ZÁVĚR

V předkládané práci byl proveden technologický audit úpravní vody v Pístech u Nymburka. Některé části technologické linky se ukázaly jako účinné, některé jako víceméně zbytečné a některým by prospěly menší změny, které by vedly ke zvýšení účinnosti technologie a snížení nákladů na úpravu vody.

Stupeň oxidace železa před vstupem do fáze dávkování oxidačního činidla KMnO_4 je vysoký, v průměru 97,2 %. Díky tomu není třeba dávkovat oxidační činidlo za účelem jeho oxidace. Oxidační činidlo je dávkováno pouze s cílem oxidace manganu. Dávka oxidačního činidla je ale zbytečně vysoká. Bylo zjištěno, že zvýšení pH upravované vody, např. vápennou vodou, by vedlo ke snížení dávky KMnO_4 na hodnoty nižší než jsou stechiometrické, tj. až na 30 % dávky původní. Při zvýšení pH na hodnotu 8,5 stačí ke snížení koncentrace manganu pod hygienický limit 0,625 stechiometrické dávky manganistanu. Za zcela dostačující lze pak považovat 0,875 stechiometrické dávky manganistanu (1,68 mg na 1 mg rozpuštěného manganu), kdy dojde k poklesu koncentrace manganu na 0,10 mg.l^{-1} . Obnovení vápenného hospodářství a snížení dávky KMnO_4 by znamenalo zvýšení efektivity úpravy vody a snížení provozních nákladů úpravní. Z posouzení ekonomických nákladů na dávkovaná činidla vyplývá, že při zvýšení pH na 8,5 a dávkování 0,875 stechiometrické dávky KMnO_4 by úpravna ušetřila 2006 Kč za týden.

V sedimentační nádrži je separováno 82,9 % železa a 46,5 % manganu. Stupeň agregace železa a manganu na konci nádrže je 0,99, respektive 0,76. V sedimentační nádrži se tvoří velký podíl makroagregátů vhodných k separaci sedimentací, která ale neprobíhá optimálně a makroagregáty železa pak kolmatují vrchní vrstvu náplně filtru, což vede ke zkracování filtračních cyklů. Děrované stěny v sedimentační nádrži sice zajišťují rovnoměrný průtok vody nádrží, ale v druhé polovině sedimentační nádrže se jejich instalace jeví jako zbytečná nebo dokonce nevhodná. Separační účinnost druhé poloviny sedimentační nádrže je totiž pouze 12,6 % pro železo a 0 % pro mangan. Filtrace funguje poměrně spolehlivě a díky ní je separováno 82,6 % železa a 98,6 % manganu obsažených ve vodě přitékající na filtry. Je třeba říci, že snížením dávky oxidačního činidla by se snížilo množství suspenzí a prodloužily by se filtrační cykly.

Přes drobné nedostatky v technologii se v úpravě vody v Pístech daří dosáhnout hygienických limitů pro železo a mangan daných vyhláškou č. 252/2004 Sb. ministerstva zdravotnictví.

8 LITERATURA

AZIZ, H. A., SMITH, P. G. (1992): The influence of pH and coarse media on manganese precipitation from water. *Water Research* 26 (6), 853-855.

BACHE, D.H., GREGORY, R. (2007): *Flocks in water treatment*. IWA Publishing, 297 s.

BREASTER, C., MARTINELL, R. (1988): The Vyredox and Niredox methods of in situ treatment of groundwater. *Water Sci. Technology* 20, 149-163.

CURRY, M. D. REYNOLDS, M. (1983): Using by-products of an iron removal process to improve water treatment. *Journal AWWA* 75 (5), 246-248.

ČESKÝ STATISTICKÝ ÚŘAD. Vodovody, kanalizace a vodní toky v roce 2008: Voda pitná, užitková, voda vyrobená určená k realizaci. [online] Praha: ČSÚ, 2009-05-04, aktualizováno 2009-10-9 [cit 2010-3-12]. Dostupný z WWW: <http://www.czso.cz/csu/2009edicniplan.nsf/p/2003-09>

DOULA, M. K. (2006): Removal of Mn^{2+} ions from drinking water by using Clinoptilolite and a Clinoptilolite-Fe oxide system. *Water Research* 40, 3167-3176.

ELLIS, D., BOUCHARD C., LANTAGNE, G. (2000): Removal of iron and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration. *Desalination* 130, 255-264.

FAUST, S. M., ALY, O. M. (1998): *Chemistry of water treatment*. 2. vyd. CRC Press LLC, 581 s.

FIŠAR, P., JANDA, V. (2000): Vedlejší produkty chlorace vody. *Vodní hospodářství* 50 (1), 6-9.

GARCÍA-MENDIETA, A., SOLACHE-RÍOS, M., OLGUÍN, M. T. (2009): Evaluation of the sorption properties of a Mexican clinoptilolite-rich tuff for iron, manganese and iron–manganese systems. *Microporus and Mesoporus Materials* 118, 489-495.

GERBER, G. B., LÉONARD, A., HANTSON, Ph. (2002): Carcinogenicity, mutagenicity and teratogenicity of manganese compounds. *Critical reviews in Oncology/Hematology* 42, 25-34.

GOUNOT, A.-M. (1994): Microbial oxidation and reduction of manganese: Consequences in groundwater and applications. *FEMS Microbiology Reviews* 14, 339-350.

GREGORY, J. (1997): The density of particle aggregates, *Wat. Sci. Tech.*, 36 (4), 1-13.

HALÁMEK, B. (2005): Poznatky z použití děrovaných přepážek ve vložkových usazovacích nádržích úpraven vody. *Sborník z konference „VODA Zlín 2005“*, Zlín, 105-110.

HAN, S. C., CHOO, K. H., CHOI, S. J., BENJAMIN, M. M. (2007): Modeling manganese removal in chelating polymer-assisted membrane separation systems for water treatment. *Journal of Membrane Science* 290, 55-61.

HEREIT, F. (1973): Filtrace vody ve vodárenství. Metodická příručka č. 6, MLVH ČSR Praha, 134 s.

HEREIT, F., MUTL, S., VAGNER, V. (1980): Formation of separable suspension and methods of its evaluation. J. Water Suppl. Res. Technol. - Aqua, 29 (5), 95–99.

HORÁKOVÁ, M., LISCHKE, P., GRUNWALD, A. (1989): Chemické a fyzikální metody analýzy vody. SNTL/ALFA Praha, 389 s.

CHISWELL, B., HUANG, S.-H. (2006): Manganese removal. In: Newcombe, G. a Nixon, D. ed. (2006): Interface science in drinking water treatment. Elsevier Ltd., 179-192.

CHOO, K.-H., LEE, H., CHOI, S.-J. (2005): Iron and manganese removal and membrane fouling during UF in conjunction with prechlorination for drinking water treatment. Journal of Membrane Science 267, 18–26.

IVES, K.J. (1978): Rate Teories (in The scientific basic of flocculation edited by Ives J.K.). Sijhof and Nordhoff Int. Publishers, Alpen aan den Rijn, Netherlands, 37-61.

IWASAKI, T. (1937): Some notes on sand filtration. Journal American Water Works Association 29 (10), 1591-1602.

JARUŠEK, Z. (1976): Ověření funkce děrovaných stěn a odběrných žlabů v podélných usazovacích nádržích. Metodická informace č. 11, MLVH ČSR Praha, 82 s.

JENKINS, S. R., BENEFIELD, L., KEAL, M. J., PEACOCK, R. S. (1984): Effective Manganese Removal Using Lime as an Additive. Journal American Water Works Association 76 (9), 82-86.

JUSOH, A. b., CHENG, W. H., LOW, W.M., NORA'AINI, A., MEGAT MOHD NOOR, M. J. (2005): Study on the removal of iron and manganese in groundwater by granular activated carbon. Desalination 182, 347–353.

KATSOYIANNIS, I. A., ZOUBOULIS, A. I. (2004): Biological treatment of Mn(II) and Fe(II) containing groundwater: kinetic considerations and product characterization. Water Research 38, 1922–1932.

KNOCKE, W.R., VAN BENSCHOTEN, J.E., KEARNEY, M., SOBORSKI, A. a RECKHOW, D.A. (1990): Alternative oxidants for the removal of soluble iron and manganese. Report for the AWWA Research Foudation, USA, 132 s.

KNOCKE, W.R., VAN BENSCHOTEN, J. E., KEARNEY, J. M., SOBORSKI, A. W., RECKHOW, D. A. (1991): Kinetics of manganese and iron oxidation by potassium permanganate and chlorine dioxide. Journal AWWA, 6, 80 - 87.

KOTHARI, N. (1988): Groundwater, iron and manganese: an unwelcome trio. Water engineering and management 135 (2), 25-26.

MACKIE, R. I., ZHAO, Q. (1999): A framework for modelling removal in the filtration of polydisperse suspensions. Water Research 33 (3), 794-806.

- MORGAN, J. J. (1967): Chemical equilibria and kinetic properties of manganese in natural waters. V Principles and applications of water chemistry (ed. S.D. Faust a J.V. Hunter). John Wiley & Sons, New York.
- MOUCHET, P. (1992): From Conventional to Biological Removal of Iron and Manganese in France. Journal American Water Works Association 84 (4), 158-167.
- MUTL, S. (1984): Sklenicová optimalizační zkouška. Metodická informace č. 17, MLVH ČSR Praha, 69 s.
- MUTL, S., POLASEK, P., PIVOKONSKÝ, M., KLOUCEK, O. (2006): The influence of G and T on the course of aggregation at the treatment of medium polluted surface water, Wat. Sci. Technol.-Wat. Suppl. 6 (1), 39-48.
- O'CONNOR, J.T. (1971): Iron and manganese. Water Quality and Treatment. McGrawHill Book Co., New York, 3. vyd.
- OKONIEWSKA, E., LACH, J., KACPRZAK, M., NECZAJ, E. (2007): The removal of manganese, iron and ammonium nitrogen on impregnated activated carbon. Desalination 206, 251-258.
- PITTER, P. (1999): Hydrochemie. 3. vyd., VŠCHT Praha.
- PIVOKONSKÝ, M. (2002): Vliv intenzity a doby míchání na morfologické vlastnosti agregátů tvořených při úpravě vody. Disertační práce ÚŽP PFF UK, Praha, 131s.
- PIVOKONSKÝ, M., PIVOKONSKÁ, L., ŠVEC, M. (2007): The influence of the agitation intensity on filtration runs during water treatment. Sborník konference „Engineering mechanics“ 2007, Svratka, Česká republika, 225-226.
- POLASEK, P., MUTL, S. (1996): Guidelines to coagulation and flocculation for surface waters. Volume 1 – Design principles for coagulation and flocculation systems. PPA. Marshalltown, South Africa, 144 s.
- POLASEK P., MUTL S. (2002): Cationic polymers in water treatment. Part 2: Filterability of CPE-formed suspension. Water SA, 28 (1), 83-88.
- ROCCARO, P., BARONE, C., MANCINI, G., VAGLIASINDI, F.G.A. (2007): Removal of manganese from water supplies intended for human consumption: a case study. Desalination 210, 205–214.
- STRNADOVÁ, N. a JANDA, V. (1991): Úprava vod s vysokým obsahem železa a manganu. Sborník VŠCHT v Praze F 28 Technologie vody a prostředí. VŠCHT Praha, 103-124.
- STUMM, W., LEE, G. F. (1961): Oxygenation of ferrous iron. Industrial and engineering chemistry, 53, 143.
- STUMM, W., MORGAN, J. J. (1996): Aquatic chemistry. 3. vyd., JohnWilly & Sons Inc. New York, 1022 s.

STUMM, W., O'MELIA, C.R. (1968): Stoichiometry of coagulation. Journal American Water Works Association 60 (5), 514-539.

SUKOVITÝ, A., VIŠŇOVSKÝ, P. a kol. (1971): Vodárenství II. SNTL Praha, 349 s.

TENG, Z., HUANG, J. Y., FUJITA, K., TAKIZAWA, S. (2001): Manganese removal by hollow fiber micro-filter. Membrane separation for drinking water. Desalination 139, 411-418.

TNV 755891 Vodárenské a filtrační písky.

TRUMBO, P., YATES, A. A., SCHLICKER, S., POOS, M. (2001): Dietary Reference Intakes: Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc. Journal of the American Dietetic Association 101 (3), 294-301.

TUČEK, F., CHUDOBA, J., KONÍČEK, Z. (1988): Základní procesy a výpočty v technologii vody. SNTL Alfa, Praha, 633 s.

USEPA. Drinking water health advisory for manganese (EPA-822-R-04-003), 2004.

[cit 2010-3-16]. Dostupný také z WWW:

http://www.epa.gov/safewater/ccl/pdfs/reg_determine1/support_cc1_magnese_dwreport.pdf

VYMER, J. (1967 a 1968): Horizontální usazovací nádrž, patentový spis č. 130353 (1967), Usazovací nádrž, patentový spis č. 137163 (1968). Úřad pro patenty a vynálezy, Praha.

WONG, J. M. (1984): Chlorination-Filtration for Iron and Manganese Removal. Journal American Water Works Association 76 (1), 76-79.

WHO. Environmental Health Criteria. 17 – Manganese. Geneve. 1981. Dostupný také z WWW: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc017.htm>

ZAW, M., CHISWELL, B. (1999): Iron and manganese dynamics in lake water. Water Research 33 (8), 1900-1910.

ŽÁČEK, L (1981): Chemické a technologické procesy úpravy vody. SNTL Praha, 270 s.

ŽÁČEK, L (1991): Úprava huminových vod čiřením. ZN Brázda, Praha, 10 s.

9 PŘÍLOHY

9.1 Příloha 1 - Změny sledovaných parametrů v průběhu úpravy vody

Tab. 1: Změny sledovaných parametrů v průběhu úpravy vody 16.2.2009.

místo odběru	pH	tvrdost (mmol.l ⁻¹)	KNK _{4,5} (mmol.l ⁻¹)	Mn F (mg.l ⁻¹)	Mn N (mg.l ⁻¹)	Fe F (mg.l ⁻¹)	Fe N (mg.l ⁻¹)
surová voda	6,72	3,80	4,56	0,78	0,94	0,53	5,00
po aeraci	6,86	3,80	4,56	0,76	0,87	0,49	4,70
mísení	6,44	3,80	4,45	1,14	1,64	0,02	4,85
sedimentace 1	6,48	3,80	4,34	0,68	1,24	<0,02	2,43
sedimentace 2	6,56	3,80	4,03	0,68	1,05	0,03	1,58
sedimentace 3	6,47	3,80	4,13	0,74	1,05	<0,02	1,39
sedimentace 4	6,66	3,80	4,13	0,78	1,06	0,12	1,19
sedimentace 5	6,52	3,80	4,24	0,88	1,14	<0,02	1,14
sedimentace 6	6,59	3,80	4,34	0,94	1,16	<0,02	1,14
sedimentace 7	6,74	3,80	4,34	0,96	1,16	<0,02	1,10
filtrace 4	7,10	3,80	4,24	<0,05	<0,05	<0,02	0,04
filtrace 1	6,74	3,80	4,24	<0,05	<0,05	<0,02	0,04
upravená voda	6,52	3,80	4,24	<0,05	<0,05	<0,02	0,03

(Mn F a Fe F jsou koncentrace manganu, respektive železa ve filtrovaném vzorku, Mn N a Fe N jsou koncentrace manganu, respektive železa v nefiltrovaném vzorku)

Tab. 2: Změny sledovaných parametrů v průběhu úpravy vody 10.3.2009.

místo odběru	pH	tvrdost (mmol.l ⁻¹)	KNK _{4,5} (mmol.l ⁻¹)	Mn F (mg.l ⁻¹)	Mn N (mg.l ⁻¹)	Fe F (mg.l ⁻¹)	Fe N (mg.l ⁻¹)
surová voda	7,35	4,15	4,24	0,74	0,86	0,63	6,70
po aeraci	7,66	4,15	4,24	0,74	0,80	0,55	6,50
mísení	7,61	4,15	4,24	0,30	2,28	0,49	6,45
sedimentace 1	7,65	4,15	4,24	0,40	1,76	0,50	4,50
sedimentace 2	7,67	4,15	4,34	0,40	1,24	0,11	3,23
sedimentace 3	7,67	4,15	4,34	0,52	1,30	0,04	2,73
sedimentace 4	7,66	4,15	4,45	0,68	1,18	0,04	1,68
sedimentace 5	7,68	4,15	4,45	0,80	1,35	0,13	1,95
sedimentace 6	7,67	4,15	4,45	1,12	1,24	0,02	1,03
sedimentace 7	7,69	4,15	4,56	0,96	1,35	0,04	1,25
filtrace 4	7,67	4,15	4,45	<0,05	<0,05	0,04	0,06
filtrace 1	7,67	4,15	4,45	<0,05	0,22	0,04	0,48
upravená voda	7,81	4,15	4,45	<0,05	<0,05	0,04	0,05

Tab. 3: Změny sledovaných parametrů v průběhu úpravy vody 27.4.2009.

místo odběru	pH	tvrdost (mmol.l ⁻¹)	KNK _{4,5} (mmol.l ⁻¹)	Mn F (mg.l ⁻¹)	Mn N (mg.l ⁻¹)	Fe F (mg.l ⁻¹)	Fe N (mg.l ⁻¹)
surová voda	7,49	4,46	3,97	0,68	0,78	0,06	6,70
po aeraci	7,82	4,46	3,97	0,68	0,74	0,06	6,60
mísení	7,55	4,46	4,07	<0,05	1,46	0,03	6,30
sedimentace 1	7,42	4,46	4,07	<0,05	0,78	<0,02	3,00
sedimentace 2	7,25	4,46	4,07	0,10	0,56	<0,02	1,60
sedimentace 3	7,40	4,46	4,07	0,10	0,40	<0,02	0,95
sedimentace 4	7,83	4,46	4,18	0,10	0,40	<0,02	0,63
sedimentace 5	7,56	4,46	4,07	0,10	0,40	0,06	0,75
sedimentace 6	7,42	4,46	4,07	0,16	0,34	<0,02	0,63
sedimentace 7	7,20	4,46	4,07	0,22	0,40	<0,02	0,71
filtrace 4	7,80	4,46	3,97	<0,05	<0,05	<0,02	0,09
filtrace 1	7,78	4,46	3,86	<0,05	<0,05	<0,02	0,44
upravená voda	7,85	4,46	3,97	<0,05	<0,05	<0,02	0,09

Tab. 4: Změny sledovaných parametrů v průběhu úpravy vody 27.5.2009.

místo odběru	pH	tvrdost (mmol.l ⁻¹)	KNK _{4,5} (mmol.l ⁻¹)	Mn F (mg.l ⁻¹)	Mn N (mg.l ⁻¹)	Fe F (mg.l ⁻¹)	Fe N (mg.l ⁻¹)
surová voda	7,66	4,11	3,82	0,62	0,70	<0,02	5,60
po aeraci	8,01	4,11	3,82	0,62	0,66	<0,02	5,50
mísení	7,97	4,11	3,92	<0,05	1,64	<0,02	4,90
sedimentace 1	7,97	4,11	3,92	<0,05	0,46	<0,02	3,15
sedimentace 2	7,96	4,11	3,92	<0,05	0,74	<0,02	1,55
sedimentace 3	7,89	4,11	3,92	0,32	0,84	<0,02	1,00
sedimentace 4	7,93	4,11	4,03	0,56	0,88	<0,02	0,65
sedimentace 5	7,95	4,11	3,92	0,80	1,02	<0,02	0,75
sedimentace 6	7,87	4,11	3,92	0,84	1,14	<0,02	0,60
sedimentace 7	7,89	4,11	3,92	1,02	1,30	<0,02	0,54
filtrace 4	7,84	4,11	3,82	<0,05	<0,05	<0,02	0,08
filtrace 1	7,82	4,11	3,71	<0,05	<0,05	<0,02	0,10
upravená voda	7,89	4,11	3,82	<0,05	0,10	<0,02	0,08

Tab. 5: Změny sledovaných parametrů v průběhu úpravy vody 2.11.2009.

místo odběru	pH	KNK _{4,5} (mmol.l ⁻¹)	Mn N (mg.l ⁻¹)	Fe N (mg.l ⁻¹)
surová voda	7,05	4,59	0,81	6,07
po aeraci	7,40	4,30	0,80	6,00
mísení	7,35	4,25	2,15	6,02
sedimentace 1	7,40	4,29	1,75	6,05
sedimentace 4	7,34	4,18	0,91	1,34
sedimentace 7	7,35	4,17	0,91	1,03
filtrace 1	7,36	4,15	<0,05	0,12
upravená voda	7,35	4,16	<0,05	0,12

Tab. 6: Změny sledovaných parametrů v průběhu úpravy vody 9.12.2009.

místo odběru	pH	KNK _{4,5} (mmol.l ⁻¹)	Mn N (mg.l ⁻¹)	Fe N (mg.l ⁻¹)
surová voda	7,01	4,17	0,89	6,06
po aeraci	7,28	4,05	0,85	6,01
mísení	7,37	4,20	2,21	5,96
sedimentace 1	7,32	4,17	2,23	5,30
sedimentace 4	7,51	4,20	0,87	1,28
sedimentace 7	7,49	4,21	0,93	1,25
filtrace 1	7,41	4,10	<0,05	0,17
upravená voda	7,45	4,12	<0,05	0,15

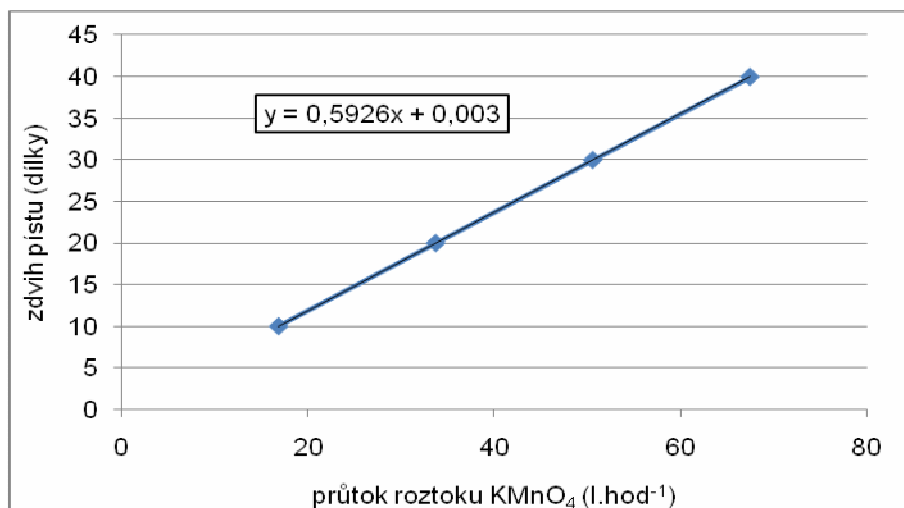
9.2 Příloha 2 - Ekonomika úpravy vody v úpravně Písty

9.2.1 Aplikace výsledků sklenicových zkoušek

Za účelem optimalizace dávky oxidačního činidla KMnO_4 byly provedeny dvě sklenicové zkoušky (viz kapitola 6.9.). Vzhledem k tomu, že 97,2 % železa ve vodě po aeraci je již zoxidováno, je KMnO_4 dávkován pouze za účelem oxidace rozpuštěného manganu. Bylo zjištěno, že při zvýšení pH upravované vody by stačila výrazně nižší dávka KMnO_4 . Ke snížení koncentrace železa a manganu pod hygienické limity dostačuje 0,625 stechiometrické dávky manganistanu po úpravě pH vody na 8,5. Při 0,875 stechiometrické dávky KMnO_4 (tzn. 1,68 mg) na 1 mg rozpuštěného manganu a pH 8,5 je koncentrace železa 0,13 mg.l^{-1} a koncentrace manganu klesá na 0,10 mg.l^{-1} .

V úpravně vody v Pístech je v současnosti dávkováno 2,84 mg KMnO_4 na 1 litr upravované vody, tzn. 4,06 mg KMnO_4 na 1 mg rozpuštěného manganu. KMnO_4 je dávkován ve formě roztoku o koncentraci 6 g.l^{-1} . Koncentrace rozpuštěného manganu ve vodě po aeraci se pohybuje okolo 0,7 mg.l^{-1} . Hodnota pH vody po aeraci je v průměru 7,39. Pokud by bylo pH vody upraveno vápennou vodou, tzn. nasyceným roztokem Ca(OH)_2 , jehož koncentrace při teplotě 20°C je 1,4 g.l^{-1} , bylo by možné dávkovat výrazně méně KMnO_4 . To by se vedle úspory manganistanu projevilo i menším množstvím kalu v sedimentační nádrži, menším množstvím suspenzí přitékajících na filtry a tedy i delší filtrační dobou a nižší spotřebou prací vody.

Jak již bylo řečeno, na oxidaci 1 mg rozpuštěného manganu stačí 1,68 mg manganistanu. Na oxidaci 0,7 mg rozpuštěného manganu, což je průměrná koncentrace v 1 litru ve vodě po aeraci, stačí 1,176 mg manganistanu. Pokud bychom chtěli tuto hodnotu převést na počet dílků (viz obr. 1), které vyjadřují zdvih pístu dávkovacího zařízení v úpravně, bylo by dávkováno např. výrobu 20 l.s^{-1} 8,4 dílku, pro výrobu 30 l.s^{-1} pak 12,6 dílku.



Obr. 1: Dávkování roztoku KMnO₄ (o koncentraci 6 g.l⁻¹) v úpravně.

9.2.2 Ekonomická úspora při úpravě pH

Experimentálně bylo zjištěno, že na úpravu pH 1 litru vody po aeraci na hodnotu 8,5 je potřeba 8 ml vápenné vody, která obsahuje 11,2 mg Ca(OH)₂. Toto množství je třeba přizpůsobovat aktuálnímu pH. Ze známých cen manganistanu draselného a hydroxidu vápenatého (vápenného hydrátu) lze porovnat cenu stávající úpravy vody s cenou po úpravě pH a snížení dávky KMnO₄. Nejnižší zjištěná cena KMnO₄ je 90 Kč/kg (Spolchemie a.s., ke dni 13.8.2010). Cena vápenného hydrátu se v průměru pohybuje kolem 3,50 Kč/kg (ke dni 13.8.2010).

Tab. 1: Porovnání cen stávajícího dávkování a dávkování navrženého na základě výsledků sklenicových zkoušek.

	stávající dávkování	navržené dávkování			úspora stávající vs. navržené dávkování (Kč)
	KMnO ₄	KMnO ₄	Ca(OH) ₂	celkem	
spotřeba na 1 litr (mg)	2,84	1,18	11,20		
cena za 1 kg (Kč)	90,00	90,00	3,50		
cena dávky na 1000 litrů	0,26	0,11	0,04	0,15	0,11
cena dávky za den při výrobě 20 l.s ⁻¹	441,68	182,89	67,74	250,63	191,05
cena dávky za den při výrobě 30 l.s ⁻¹	662,52	274,34	101,61	375,94	286,57

Z tabulky 1 vyplývá, že při navrženém dávkování by úpravna denně ušetřila 286, 57 Kč při výrobě $30 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$. Za týden by to bylo 2006 Kč. Vzhledem k tomu, že v úpravně již v minulosti bylo zavedeno vápenné hospodářství, byly by náklady na jeho obnovu nízké.