

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

**Katedra fyzikální a makromolekulární chemie**

---

## FRAKCIONACE HLINÍKU PŘI VODÁRENSKÉ ÚPRAVĚ

Bakalářská práce

studijního oboru Chemie životního prostředí

Praha 2010

Lucie Houšková

## Abstrakt

Tato práce se zaměřuje na úpravu vod s vyšším obsahem hliníku. Cílem práce bylo nalezení optimálních podmínek pro odstranění hliníku koagulací. Sledované podmínky byly dávka koagulačního činidla, intenzita míchání a pH. Jako koagulační činidlo byl použit síran hlinitý a pro optimalizaci podmínek byla využita sklenicová zkouška. Dále byl sledován vliv síranu hlinitého na zastoupení frakcí hliníku v upravené vodě. V poslední části práce byly porovnávány výsledky získané pro síran hlinitý s výsledky železitých koagulantů (síran železitý a chlorid železitý).

Z provedených experimentů vyplynulo, že je pro odstranění hliníku z vody koagulací vhodnější použít pouze rychlé míchání. Na účinnost koagulačního činidla má také vliv hodnota pH. V experimentech bylo pH zvýšeno přidávkem vápenné vody. Optimální dávka síranu hlinitého odpovídala dávce, při které bylo dosaženo nejnižší koncentrace zbytkového hliníku a nejnižší  $CHSK_{Mn}$ .

Dávka koagulačního činidla ovlivnila také zastoupení frakcí hliníku v upravované vodě. Při optimální dávce docházelo ke snížení koncentrace téměř u všech frakcí. Z porovnání koagulačních činidel vyplynulo, že železité koagulanty mají vyšší účinnost odstranění hliníku. Přesto je síran hlinitý vhodným koagulačním činidlem pro úpravu vod s vyšším obsahem hliníku, je však potřeba dodržet optimální podmínky procesu koagulace.

**Klíčová slova:** Úprava vody, koagulace, sklenicová zkouška, frakcionace hliníku

## **Abstract**

Aluminium and natural organic compounds are common components of surface water in our country. Removal of these substance represents one of basic problems of water treatment.

Chemical treatment process is based on particles destabilisation and aggregation. The efficiency of treatment is influenced by many chemical and physical factors (the reaction conditions, type and dosage of destabilisation reagens, reactive pH, the mean velocity gradient and the period of its duration).

Common water treatment technologies are based on the reagent doeses optimisation. Properties of formed aggregates (namely their size, shape and density) and their separation capabilities are influenced by the magnitude of the velocity gradient and the period of its application.

This thesis is focused on the optimisation of doses of alum -  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  and the properties of aggregation. For increasing of alkalinity the lime water was used as an alkalisation reagent. Laboratory tests were conducted by jar test using the variable speed paddle gang stirrer.

The result showses that  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  is suitable destabilisation reagens, but salts of the  $\text{Fe}^{3+}$  ions are better.

**Key words:** Water treatment, Coagulation, Jar test, Aluminium fractionation

## **Prohlášení**

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

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

V Praze dne 19. srpna 2010

## **Poděkování**

Na tomto místě bych ráda poděkovala Ing. Libuši Benešové, CSc., za nabídnuté téma, poskytnutí konzultací i připomínek ohledně bakalářské práce a za vedení při práci v laboratoři.

V Praze dne 19. srpna 2010

Lucie Houšková

## Seznam zkratek

G	gradient míchání, [s <sup>-1</sup> ]
CHSK <sub>Mn</sub>	chemická spotřeba kyslíku stanovená manganistanovou metodou
KNK <sub>4,5</sub>	celková kyselinová neutralizační kapacita
PCV	pyrokatecholová violeť
P <sub>MA</sub>	podíl makročástic
P <sub>MI</sub>	podíl mikročástic
P <sub>N</sub>	podíl neagregovaných částic
P <sub>P</sub>	podíl primárních částic
rpm	otáčky za minutu

## Obsah

1	Úvod .....	9
2	Teoretická část .....	10
2.1	Hliník .....	10
2.1.1	Formy hliníku ve vodě .....	10
2.1.2	Toxicita hliníku .....	10
2.2	Koagulace .....	11
2.2.1	Koagulační činidla .....	12
2.2.2	Optimální dávka koagulačního činidla .....	13
2.2.3	Test agregace .....	13
2.3	Frakcionace hliníku .....	14
2.4	Základní stanovované parametry .....	15
2.4.1	Chemická spotřeba kyslíku (CHSK) .....	15
2.4.2	Kyselinová neutralizační kapacita (KNK) .....	16
2.4.3	pH .....	16
3	Experimentální část .....	17
3.1	Použité přístroje .....	17
3.2	Použité chemikálie .....	17
3.3	Provedené experimenty .....	18
3.3.1	Optimalizace koagulace - využití rychlého i pomalého míchání .....	18
3.3.2	Optimalizace koagulace - využití pouze rychlého míchání .....	18
3.3.3	Optimalizace dávky koagulačního činidla .....	18
3.3.4	Optimalizace pH přidavkem vápenné vody .....	19
3.3.5	Frakcionace hliníku .....	19
3.4	Stanovované veličiny .....	20
3.4.1	Stanovení hliníku .....	20
3.4.2	Chemická spotřeba kyslíku - $CHSK_{Mn}$ .....	21
3.4.3	Kyselinová neutralizační kapacita - $KNK_{4,5}$ .....	21
4	Výsledky a diskuze .....	22
4.1	Provedené experimenty .....	22
4.1.1	Optimalizace koagulace – využití pouze rychlého míchání .....	23

4.1.2	Optimalizace dávky koagulačního činidla.....	25
4.1.3	Optimalizace pH .....	26
4.1.4	Frakcionace hliníku .....	27
4.2	Porovnání účinnosti koagulačních činidel na odstranění hliníku .....	29
4.2.1	Účinnost odstranění CHSK <sub>Mn</sub> a hliníku.....	29
4.2.2	Porovnání testů agregace .....	33
4.2.3	Porovnání vlivu jednotlivých koagulačních činidel na zastoupení frakcí hliníku v upravené vodě.....	35
5	Závěr .....	36
6	Literatura.....	38



# 1 Úvod

Voda je jedním z nejdůležitějších zdrojů života na této planetě. S postupem času však vlivem lidské činnosti docházelo k jejímu znečišťování. Znečištěná voda může obsahovat některé toxické látky, které mají nepříznivé účinky na živé organismy. Z tohoto důvodu je nutné zlepšovat její kvalitu před dalším použitím vhodnými vodárenskými úpravami.

Jedním z aktuálních problémů je toxicita některých forem hliníku, jehož mobilita a reaktivita vzrůstají se zvětšující se kyselostí prostředí. Nejběžnějším způsobem jeho odstranění je koagulace, díky které mohou být částice agregovány do větších celků, které již lze z vody mechanicky separovat.

Tato práce je zaměřena na úpravu vody s vyšším obsahem hliníku. Jejím cílem je určení optimálních podmínek koagulace, jako je dávka použitého koagulačního činidla, pH a intenzita míchání. Jako koagulační činidlo byl použit roztok síranu hlinitého  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  a pro optimalizaci jeho dávky byla zvolena sklenicová optimalizační zkouška. Po optimalizaci koagulace se tato práce dále zabývá sledováním zastoupení jednotlivých frakcí hliníku před a po úpravě surové vody a porovnáním účinnosti použitého síranu hlinitého na odstranění hliníku ze surové vody s jinými koagulačními činidly.

## 2 Teoretická část

### 2.1 Hliník

Hliník je jeden z nejvíce rozšířených kovových prvků v zemské kůře, do vody se dostává výluhem z půd a hornin. Migraci hliníku v půdě a jeho vyluhování zvyšují kyselé srážky.<sup>1</sup> Antropogenním zdrojem hliníku mohou být odpadní vody z povrchové úpravy hliníku a jeho slitin, výroby papíru, kůže a barviv. Hliník se do vod také dostává při úpravě vody koagulací hlinitými solemi.<sup>2, 3</sup>

Koncentrace hliníku se v přírodních vodách pohybují v rozmezí od 0,001 do 0,05 mg/l při pH blízcím se neutrálnímu, až po 0,5 – 1 mg/l v kyselých vodách a vodách bohatých na organické látky. V extrémně kyselých vodách, jako jsou vody z důlní činnosti, může obsah hliníku dosahovat hodnot až 90 mg/l.<sup>4</sup>

Jeho koncentrace se ve vodě zvyšuje při snížení pH. Maximální koncentrace hliníku bývají naměřeny v době tání sněhu, kdy také bývají epizodicky nejnižší hodnoty pH.<sup>5</sup>

#### 2.1.1 Formy hliníku ve vodě

V přírodních vodách se hliník vyskytuje v různých fyzikálně-chemických formách. Tvorba těchto forem je závislá na pH, teplotě a na přítomnosti anorganických a organických ligandů.<sup>6, 7</sup> Vyskytuje se ve formě rozpuštěné, koloidní nebo nerozpuštěné. Může tvořit komplexy s organickými látkami, jako jsou huminové kyseliny, nebo vytvářet málo rozpustné sloučeniny s anorganickými látkami, jako jsou fluoridy, sírany a chloridy.<sup>2</sup>

V kyselých vodách (pH < 4,5) se hliník vyskytuje především jako hexaaquahlinitý kation  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .<sup>5, 8</sup> Při vzrůstu pH podléhá hliník hydrolyze, vznikají hydroxokomplexy ( $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$  a  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ) a klesá rozpustnost.<sup>1, 8</sup> V rozmezí pH 6 – 8, ve vodách s dostatečnou  $\text{KNK}_{4,5}$  (kyselinová neutralizační kapacita, tj. schopnost vody vázat určité látkové množství kyseliny), je téměř veškerý hliník vázán ve formě netoxického hydratovaného oxidu.<sup>9</sup> Rozpustnost hliníku je minimální při pH 6,5 a vzrůstá s vyššími hodnotami pH, což je způsobeno formou  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ .<sup>7, 10, 11</sup>

#### 2.1.2 Toxicita hliníku

Bylo prokázáno, že se při snížení hodnoty pH zvyšuje toxicita hliníku. Naopak jeho toxicita může být snížena vyšší koncentrací vápníku nebo huminových látek. Hlavně rozpuštěné huminové látky jsou schopny vytvářet komplexy s hliníkem a snižovat tak jeho

toxicitu.<sup>5</sup> Toxicita hliníku není určena pouze jeho celkovou koncentrací, ale také závisí na formách, ve kterých se hliník vyskytuje.<sup>10</sup>

Za nejvíc toxický pro živé organismy je považovaný volný kovový iont ( $\text{Al}^{3+}$ ), pozitivně nabitý hydroxo derivát ( $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ) a také některé polymerní hydroxokomplexy hliníku.<sup>3</sup> Fluorokomplexy jsou méně toxické a komplexy s organickými anionty jsou naopak ve většině případů netoxické.<sup>12</sup> Hydroxo a fluorokomplexy hliníku jsou vysoce labilní a mohou být biologicky dostupnější a škodlivější než organické nebo partikulární formy hliníku.<sup>7</sup>

U člověka je jen málo dokladů o akutní toxicitě hliníku, přestože je hojně perorálně přijímán v potravě, vodě i léčivech. Rizikovým faktorem je hliník pro osoby s poruchou vylučovací funkce ledvin. Na základě nálezů vyššího obsahu hliníku v mozku pacientů s Alzheimerovou chorobou byla vyslovena hypotéza, že expozice hliníku je rizikovým faktorem pro vývoj nebo urychlení Alzheimerovy nemoci. Je však možné, že může jít o následek a nikoliv příčinu této choroby.<sup>2</sup> Ačkoliv nebyla souvislost mezi touto nemocí a hliníkem z pitné vody doposud prokázána, přesto je na obsah hliníku velmi pečlivě testována především krevní plazma, která by při pravidelných krevních transfuzích mohla zvýšit hladinu hliníku v krvi pacienta.

Dále hliník pravděpodobně narušuje vstřebávání fosforu, způsobuje slabost, bolest kostí a anorexii. Testy karcinogenity, mutagenity a teratogenity byly negativní.<sup>7</sup>

Kvůli nepříznivému vlivu hliníku na lidské zdraví je požadováno jeho odstranění z pitné vody. Toho je často docíleno koagulací.

## 2.2 Koagulace

Účelem vodárenské koagulace je v povrchové vodě navodit takové podmínky, aby se agregátně stabilní nečistoty původně přítomné ve vodě zbavily svého povrchového náboje (nebo aby byl alespoň omezen) a tím byla překonána bariéra pro jejich agregaci do větších celků.<sup>13, 14</sup>

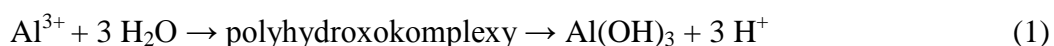
Během koagulace by měla být připravena suspenze separovatelná z vody běžnými procesy, jako je sedimentace a filtrace nebo přímo filtrace.

Proces koagulace může být ovlivněn řadou faktorů, nejdůležitější z nich jsou dány přirozenými vlastnostmi surové vody a dávkou koagulantu, koagulačními podmínkami, jako je doba a intenzita míchání, a dále chemickými a fyzikálními vlastnostmi surové vody.<sup>10</sup>

Běžná vodárenská koagulace se provádí hlinitým nebo železitým koagulantem v kyselé oblasti pH. Čím je nižší hodnota pH, tím je účinnější koagulace a vyšší efekt odstranění organických látek. Nižší pH ale současně vede k vyšší koncentraci zbytkového hliníku (železa) v upravené vodě. Hodnota pH použitá při koagulaci je tedy takovým kompromisem, aby došlo k požadovanému odstranění organických látek z vody a zároveň kvalita vody splňovala požadavky i z hlediska zbytkové koncentrace koagulačního činidla.<sup>13</sup> Koagulace s použitím síranu hlinitého je neúčinnější při pH blízkému 5,8.<sup>10</sup>

Koagulace prováděná v neutrální oblasti pH je vhodná pro vody bez vyššího obsahu organických látek. Koagulace v zásadité oblasti pH (nad 8,5) je vhodná tam, kde vedle látek koloidních a makromolekulárních organických chceme z vody odstranit i oxid uhličitý a hydrogenuhličitany. Koagulace v alkalickém prostředí je z hlediska odstranění organických látek vždy méně účinná než v prostředí kyselém.

Po nadávkování destabilizačního činidla proběhne hydrolyza, kterou lze pro hlinité ionty popsat rovnicí:



Vodíkové ionty uvolněné hydrolyzou musí být neutralizovány, jinak by se hydrolyza zastavila vlivem nízké hodnoty pH. Neutralizaci vodíkových iontů zajišťuje buď přirozená neutralizační kapacita vody (ta je způsobena zejména přítomnými hydrogenuhličitany) nebo se voda musí alkalizovat.<sup>7</sup> V případě přirozené neutralizační kapacity vody probíhá následující reakce:



Účinnou látkou pro destabilizaci nečistot ve vodě však není výsledný hydrolytický produkt hydroxid hlinitý, ale meziprodukty hydrolyzy, vícejaderné polyhydroxokomplexy, které nábojově neutralizují nečistoty přítomné v povrchové vodě.

### 2.2.1 Koagulační činidla

Jako destabilizačních činidel se v současnosti nejvíce používá soli trojmocného hliníku nebo železa (síran hlinitý a síran železitý). V posledních letech se objevily i směsné koagulanty obsahující společně hliník i železo. Ty se používají pro speciálnější účely, např. pro koagulaci málo mineralizovaných vod.<sup>13</sup>

Dalšími v poslední době používanými koagulanty jsou tzv. polykoagulanty, jako je polyaluminium chlorid a polyaluminium sulfát. Podle některých studií mohou být polykoagulanty použity v široké oblasti pH a jsou méně citlivé na nízkou teplotu.<sup>10</sup>

Problém se může vyskytnout tehdy, když jsou hliníkové koagulanty použity pro úpravu vody s vysokým obsahem přirozeného hliníku. Vysoká koncentrace hliníku v surové vodě může vést ve spojení s nevhodnou dávkou hlinité soli k vysoké koncentraci zbytkového hliníku v pitné vodě. Následkem toho dochází ke zvýšení zákalu pitné vody, snížení účinnosti desinfekce a snížení nosné kapacity v distribučním systému pitné vody.<sup>7, 15</sup> Tyto faktory mohou silně ovlivnit lidské zdraví. Úprava surové vody pomocí hliníkových koagulantů nemusí vést ke zvýšení koncentrace zbytkového hliníku v případě dodržení optimálních koagulačních podmínek.<sup>10</sup>

### 2.2.2 Optimální dávka koagulačního činidla

Optimální dávku koagulačního činidla je vždy nutné najít experimentálně, zjišťuje se zpravidla pomocí tzv. sklenicové zkoušky, kdy se modeluje úprava vody koagulací za použití odstupňovaných dávek koagulačního činidla. Sklenicová zkouška postupně sestává z 1 minuty homogenizace mícháním (rychlé míchání), 10 – 20 minut agregace (pomalé míchání), 60 minut sedimentace a 10 minut centrifugace (3000 rpm). Optimální gradient rychlosti míchání je při sklenicových testech vybrán na základě předběžných studií.<sup>10</sup>

Pro odhad optimální dávky se zpravidla používá jednoduchého vzorce

$$D = 100 \cdot m, \quad (3)$$

kde  $D$  je dávka koagulačního činidla vyjádřená v mg/l a  $m$  je  $\text{KNK}_{4,5}$  vyjádřená v mmol/l. V žádném případě ale nelze považovat takto vypočtenou dávku za optimální.<sup>13</sup>

Optimální dávka je charakterizována nejnižším obsahem zbytkového hliníku (příp. železa) a nejnižší hodnotou  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ .<sup>10</sup>

Z ekonomických důvodů se v provozu zpravidla volí dávka nižší než optimální, ale tak, aby byla s rezervou dosažena kvalita upravené vody podle normy ČSN 757111 Pitná voda.<sup>13</sup>

### 2.2.3 Test agregace

Schopnost agregace je vyhodnocena použitím testu agregace, umožňujícího separaci vzniklých agregátů na čtyři základní druhy:

1. Makročástice
2. Mikročástice
3. Primární částice
4. Neagregovaný podíl

Podíl jednotlivých částic se zjistí z koagulačního pokusu, kdy se odebírají vzorky ze sklenic míchací kolony ze 4 cm hloubky v 5té a 60té minutě od zahájení sedimentace. Ve vzorcích je poté stanovena koncentrace hliníku v mg/l. Vzorek odebraný v 60té minutě je přefiltrován (odstředěn) a ve filtrátu (fugátu) je stanovena koncentrace zbytkové rozpuštěné formy hliníku. Z jednotlivých stanovení je vypočítán podíl jednotlivých částic podle následujících vztahů:

$$\begin{aligned} P_{MA} &= (C_{\text{celk}} - C_5)/C_{\text{celk}} & P_{MI} &= (C_5 - C_{60})/C_{\text{celk}} \\ P_P &= (C_{60} - C_{F(60)})/C_{\text{celk}} & P_N &= C_{F(60)}/C_{\text{celk}} \end{aligned} \quad (4)$$

Vyhodnocení testu agregace umožňuje optimalizovat tvorbu suspenze a míchání vzhledem k procesům, které následují po procesu koagulace.<sup>13</sup>

Vznik agregátů je nejdůležitější fází úpravy vody a ovlivňuje možnost odstranění vloček. Optimální dávkou koagulantu je dosažen minimální podíl neagregovaných částic a maximální podíl mikro a primárních částic. K nedostatečnému tvoření agregátů, během kterého zůstává podstatná část hlinité soli ve formě rozpuštěného anorganického (monomerního) hliníku, může docházet neúčinným mícháním.<sup>10</sup>

Makročástice a v malé míře i mikročástice jsou separovatelné z vody sedimentací. Největší podíl mikročastic a primární částice jsou z vody dobře separovatelné filtrací. Neagregovaný podíl není z vody separovatelný žádným mechanickým postupem.<sup>13</sup>

### 2.3 Frakcionace hliníku

Frakcionace hliníku je založena na záchytu jednotlivých forem Al na vhodném ionexu. Na katexech dochází k zachycení všech kladně nabitých anorganických forem. Organické komplexy Al, které mají negativní náboj nebo jsou bez náboje, kolonou prochází. Koncentrace hliníku je stanovena spektrofotometricky s pyrokatecholovou violetí (PCV). Vzniká barevný komplex hliníku s PCV, který je rozpustný ve vodě a vykazuje maximální absorpenci při 580 nm.<sup>3</sup>

Nejvhodnější metodou pro stanovení hliníku a jeho forem je metoda popsaná Van Benschotenem a Edzwaldem.<sup>16</sup> Podle této metody může být hliník frakcionován do devíti forem:

- A – Celkový reaktivní Al
- B – Celkový rozpuštěný Al
- C – Rozpuštěný monomerní Al
- D – Rozpuštěný organicky vázaný Al

- E – Rozpuštěný organický monomerní Al
- F – Partikulární Al
- G – Polymerní, koloidní a silně vázaný Al
- H – Rozpuštěný anorganický Al
- I – Rozpuštěný anorganický monomerní Al

## 2.4 Základní stanovované parametry

### 2.4.1 Chemická spotřeba kyslíku (CHSK)

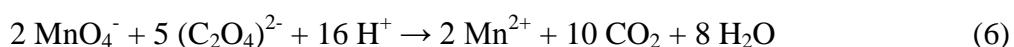
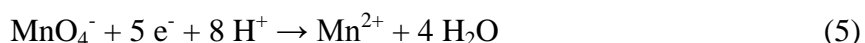
Hodnota CHSK je nedílnou součástí každého rozboru všech druhů vod a je definována jako hmotnostní koncentrace kyslíku, která je ekvivalentní hmotnosti silného oxidačního činidla spotřebovaného, za přesně vymezených reakčních podmínek zpracování vzorku vody, na oxidaci oxidovatelných látek (hlavně organických látek) obsažených v 1 litru vody.<sup>17, 18</sup>

CHSK patří mezi nespecifické ukazatele vody a jeho hodnota slouží k odhadu organického znečištění vody. V pitné a přírodní vodě se stanovuje hodnota CHSK<sub>Mn</sub>, kde je oxidačním činidlem manganistan draselný. Výhodou této metody stanovení CHSK (Kubelova metoda) je jednoduchost provedení, poměrně malá časová náročnost a malá spotřeba činidel i tepelné energie. Hlavní a podstatnou nevýhodou je nízký stupeň oxidace většiny organických látek. Z tohoto důvodu je hodnota CHSK<sub>Mn</sub> chápána pouze jako ukazatel znečištění vody.

Princip stanovení:

Metoda je založena na oxidaci oxidovatelných látek manganistanem draselným v prostředí okyseleném kyselinou sírovou. Oxidace musí probíhat 10 minut při teplotě 96 °C až 98 °C. Množství manganistanu spotřebované na oxidaci se zjistí odměrným manganometrickým stanovením, kdy se po ukončené oxidaci přidá do reakčního roztoku známé množství standardního odměrného roztoku šťavelanu sodného, jehož přebytek (odpovídající množství manganistanu, spotřebovaného na oxidaci oxidovatelných látek ve vzorku) se stanoví titrací odměrným roztokem manganistanu.

Při stanovení probíhají tyto reakce:



## 2.4.2 Kyselinová neutralizační kapacita (KNK)

Kyselinovou neutralizační kapacitou se rozumí látkové množství silné jednosytné kyseliny v mmol, které spotřebuje 1 litr vody k dosažení zvolené hodnoty pH. Volba pH závisí na účelu, ke kterému má dané stanovení sloužit. Nejčastěji rozlišujeme celkovou  $KNK_{4,5}$  a zjevnou  $KNK_{8,3}$ . Přírodní a užitkové vody obvykle vykazují pH v rozmezí 4,5 až 8,3, a proto se z kyselinových kapacit nejčastěji stanovuje pouze  $KNK_{4,5}$ . Hodnoty  $KNK_{4,5}$  se stanovují titrací odměrným roztokem kyseliny až do hodnoty pH 4,5. K indikaci konce titrace se používá pH-metr nebo barevný přechod indikátoru.<sup>17, 18</sup>

V přírodních vodách odpovídá  $KNK_{4,5}$  zejména obsahu hydrogenuhličitanů, kromě nich ale dochází také k titraci silných a slabých zásad, aniontů slabých kyselin a dalších aniontů, které hydrolyzují při uvolňování iontů  $OH^-$ .  $KNK_{4,5}$  představuje pufrací systém vody.

## 2.4.3 pH

Pod pojmem pH rozumíme zápornou hodnotu dekadického logaritmu aktivity vodíkových iontů, vyjádřené v molech na litr.<sup>19</sup>

$$pH = -\log a(H^+) \quad (7)$$

Hodnota pH se dá stanovovat různými metodami, od jednoduchých způsobů (indikátorové papírky) až po složitější elektrometrické metody. Dnes se nejčastěji stanovuje potenciometricky.

Hodnota pH vody je závislá na chemickém a biologickém znečištění vody a na teplotě, také významně ovlivňuje chemické a biochemické procesy ve vodě a proto je stanovení pH nezbytnou součástí každého rozboru vody.<sup>20</sup>



### 3 Experimentální část

V provedených experimentech byl posuzován vliv koagulačního činidla  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  na odstranění hliníku za různých podmínek (rychlost míchání, pH, dávka koagulačního činidla). Dále bylo sledováno zastoupení jednotlivých forem hliníku před a po úpravě surové vody. Experimenty byly vykonány s využitím sklenicových zkoušek. Pro testy agregace byla použita uměle připravená surová voda (s koncentrací hliníku 0,5 mg/l) a pro další experimenty byla použita surová voda z úpravny vody Kozičín.

#### 3.1 Použité přístroje

Mísicí kolona MK 8/04

UV spektrofotometr Unicam SP1800

Nalgene filter holder – s membránovým filtrem 0,22  $\mu\text{m}$  Millipore

Iontoměničová kolona s náplní Noromit 001\*7

#### 3.2 Použité chemikálie

Kyselina dusičná, p.a. (0,5%)

Kyselina sírová (zředěná v poměru 1:2)

Odměrný roztok 0,1 M kyseliny chlorovodíkové, p.a.

Odměrný roztok kyseliny šťavelové, p.a.

Odměrný roztok manganistanu draselného, p.a.

Oktadekahydrát síranu hlinitého, p.a. (1% roztok)

Okyselená demineralizovaná voda

Roztok pyrokatecholové violeti (Pro přípravu 500 ml: 50 ml demineralizované vody, 0,2500 g pyrokatecholové violeti, doplnit demineralizovanou vodou po rysku)

Směsné činidlo (Pro přípravu 500 ml činidla: 250 ml demineralizované vody, 5 ml kyseliny dusičné (konc.), 125 g heptahydrátu síranu hořečnatého, 25 g kyseliny askorbové, 1,25 g monohydrátu 1,10-fenantrolinu, 25 ml zásobního roztoku hliníku, doplnit demineralizovanou vodou po rysku)

Směsný indikátor

Tlumivý roztok hexamethylentetraminu (Pro přípravu 1000 ml roztoku: 400 ml demineralizované vody, 420 g hexamethylentetraminu, doplnit demineralizovanou vodou)

Vápenná voda

### 3.3 Provedené experimenty

#### 3.3.1 Optimalizace koagulace - využití rychlého i pomalého míchání

Do osmi sklenic mísící kolony byl odměřen 1 l uměle připravené vody s obsahem hliníku 0,5 mg/l. Do jednotlivých roztoků bylo postupně nadávkováno 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 a 8,0 ml/l 1% roztoku  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ . Takto připravené roztoky byly nejprve míchány rychle (gradient míchání,  $G = 269 \text{ s}^{-1}$ ) po dobu jedné minuty a poté byly míchány 10 minut pomalu ( $G = 108 \text{ s}^{-1}$ ). Poté bylo míchání zastaveno. Po 5, 30 a 60 minutách sedimentace bylo z každého roztoku odebráno 20 ml vzorku. K těmto vzorkům bylo přidáno 5 ml vody pro úpravu objemu na 25 ml. Dále byla u těchto vzorků stanovena koncentrace zbytkového hliníku a z ní byl vypočten podíl jednotlivých částic.

Roztoky zbylé ve sklenicích po šedesátiminutové sedimentaci byly přefiltrovány přes vyvařené filtry. U filtrátů bylo stanoveno  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ , pH, koncentrace zbytkového hliníku a  $\text{KNK}_{4,5}$ .

#### 3.3.2 Optimalizace koagulace - využití pouze rychlého míchání

Do osmi sklenic mísící kolony byly odměřeny 2 l uměle připravené vody s obsahem Al 0,5 mg/l. Do jednotlivých roztoků bylo postupně nadávkováno 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 a 8,0 ml/l 1% roztoku  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ . Takto připravené roztoky byly míchány rychle ( $G = 269 \text{ s}^{-1}$ ) po dobu deseti minut. Poté bylo míchání zastaveno a v jednotlivých roztocích bylo stanoveno zastoupení částic po 5, 30 a 60 minutách sedimentace a ve filtrátech po ukončené sedimentaci bylo stanoveno  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ , pH, koncentrace zbytkového hliníku a  $\text{KNK}_{4,5}$  stejně jako u předešlého experimentu.

#### 3.3.3 Optimalizace dávky koagulačního činidla

Pro tento experiment byla použita surová voda z úpravny vody Kozičín. Do každé ze sklenic mísící kolony byly odměřeny 2 l surové vody. Ze zjištěné hodnoty  $\text{KNK}_{4,5}$  byla odhadnuta optimální dávka koagulačního činidla na 10 mg/l. Do sklenic bylo na základě takto odhadnuté dávky postupně nadávkováno 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 a 3,0 ml/l 1% roztoku  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ . Roztoky byly míchány 10 minut při rychlých otáčkách ( $G = 269 \text{ s}^{-1}$ ). Po míchání se nechaly vzniklé vločky hodinu sedimentovat. Roztoky nad sedimenty byly přefiltrovány přes vyvařené filtry a ve filtrátech bylo stanoveno  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ , pH, koncentrace zbytkového hliníku a  $\text{KNK}_{4,5}$ .

### 3.3.4 Optimalizace pH přidavkem vápenné vody

Do každé sklenice byl odměřen 1 l surové vody z úpravny vody Kozičín. Do prvních čtyř sklenic bylo nadávkováno po 1,0 ml  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  a do zbylých čtyř bylo nadávkováno po 2,0 ml  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ . Poté byla do sklenic přidána vápenná voda o objemu 45, 65, 85, 105, 45, 65, 85 a 105 ml. Dále se postupovalo obdobně jako v předchozím experimentu, tzn. rychlé míchání, sedimentace, filtrace a stanovení  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ , pH, koncentrace zbytkového hliníku a  $\text{KNK}_{4,5}$ .

### 3.3.5 Frakcionace hliníku

Do sklenic mísící kolony bylo odměřeno po 2 l surové vody z úpravny vody Kozičín. Na základě předchozích dvou experimentů bylo do sklenic postupně nadávkováno 1,6; 1,8; 2,0; 2,2; 2,4; 2,6; 2,8 a 3,0 ml  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  a 170 ml vápenné vody. Dále bylo provedeno rychlé míchání ( $G = 269 \text{ s}^{-1}$ ) po dobu deseti minut a hodinová sedimentace. Poté byly roztoky nad sedimenty a surová voda přefiltrovány přes vyvařené filtry a byly stanoveny jednotlivé frakce hliníku.

Pro stanovení:

A. celkového reaktivního Al byl vzorek okyselen  $\text{HNO}_3$  (zředěnou 1:10) do pH 2 a následně spektrofotometricky stanoven.\*

B. celkového rozpuštěného Al byl vzorek filtrován přes membránový filtr 0,22  $\mu\text{m}$  Millipore a poté okyselen  $\text{HNO}_3$  (zředěnou 1:10) do pH 2 a spektrofotometricky stanoven.\*

C. rozpuštěného monomerního Al byl vzorek filtrován přes membránový filtr 0,22  $\mu\text{m}$  Millipore a bez okyselení spektrofotometricky stanoven.

D. rozpuštěného organicky vázaného Al byl vzorek filtrován přes membránový filtr 0,22  $\mu\text{m}$  Millipore, poté prošel kolonou s náplní silně kyselého katexu (Noromit 001\*7), byl okyselen  $\text{HNO}_3$  (zředěnou 1:10) do pH 2 a následně spektrofotometricky stanoven.\*

E. rozpuštěného organického monomerního Al byl vzorek filtrován přes membránový filtr 0,22  $\mu\text{m}$  Millipore, poté prošel kolonou s náplní silně kyselého katexu (Noromit 001\*7) a bez okyselení byl spektrofotometricky stanoven.

Další formy Al byly stanoveny výpočtem:

F. partikulární Al byl stanoven jako rozdíl mezi celkovým reaktivním a celkovým rozpuštěným Al (A-B)

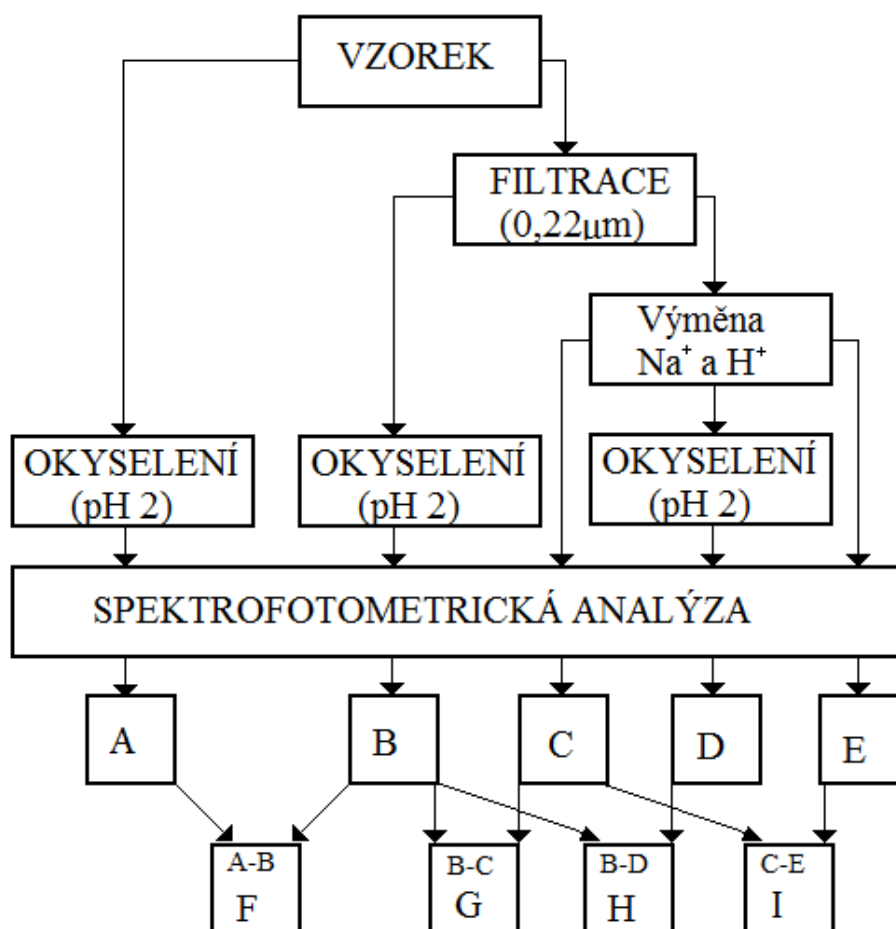
---

\* Okyselení musí být provedeno minimálně 1 h před analýzou.

G. polymerní, koloidní a silně vázaný Al byl stanoven jako rozdíl mezi celkovým rozpuštěným a rozpuštěným monomerním Al (B-C)

H. rozpuštěný anorganický Al byl stanoven jako rozdíl mezi celkovým rozpuštěným a rozpuštěným organicky vázaným Al (B-D)

I. rozpuštěný anorganický monomerní Al byl stanoven jako rozdíl mezi rozpuštěným monomerním Al a rozpuštěným organickým monomerním Al (C-E)



Obr. 1 Postup při frakcionaci hliníku <sup>16</sup>

### 3.4 Stanovované veličiny

#### 3.4.1 Stanovení hliníku

Do kádinky bylo odpipetováno 25 ml vzorku. Poté byl přidán 1 ml směsného činidla, 1 ml pyrokatecholové violeti a 5 ml tlumivého roztoku hexamethylentetraminu. Po každém přidání činidla byl roztok promíchán. Vzniklé roztoky se nechaly 15 minut reagovat za teploty v místnosti. Poté byla změřena absorbance proti slepému stanovení (pro jeho

přípravu bylo místo 25 ml vzorku použito 25 ml okyselené demineralizované vody) v kyvetách s optickou dráhou 1 cm při vlnové délce 580 nm. Všechny vzorky musely být doměřeny do 60 minut od přidání posledního činidla.

### 3.4.2 Chemická spotřeba kyslíku - $CHSK_{Mn}$

Do vyvažené titrační baňky s několika varnými kamínky bylo odměřeno 100 ml vzorku. Dále bylo přidáno 5 ml kyseliny sírové zředěné v poměru 1:2 a 20 ml 0,01M odměrného roztoku manganistanu draselného. Poté byla směs zahřívána tak, aby se do 5 minut uvedla k varu a var byl udržován přesně 10 minut. K horkému roztoku bylo přidáno 20 ml standardního odměrného roztoku 0,01M kyseliny šťavelové. Odbarvený horký roztok byl ihned titrován odměrným roztokem 0,01M manganistanu draselného do slabě růžového zbarvení.

Výpočet: 
$$CHSK_{Mn} = (V_e \cdot 80) / V_0 \quad (8)$$

$V_e$  – spotřeba manganistanu draselného při titraci [ml]

$V_0$  – objem vzorku použitého při stanovení [ml]

80 – konstanta pro přepočítání organických látek na kyslík

$CHSK_{Mn}$  – chemická spotřeba kyslíku [mg/l]

### 3.4.3 Kyselinová neutralizační kapacita - $KNK_{4,5}$

Do titrační baňky bylo odměřeno 100 ml vzorku, dále byly přidány 3 kapky směsného indikátoru a roztok byl titrován odměrným roztokem 0,1M kyseliny chlorovodíkové z modrého zbarvení do odstínu cibulové barvy.

Výpočet: 
$$KNK_{4,5} = (V_e \cdot f_{(HCl)} \cdot c_{(HCl)} \cdot 10^3) / V_0 \quad (9)$$

$V_e$  – spotřeba odměrného roztoku HCl [ml]

$c_{(HCl)}$  – koncentrace odměrného roztoku [mol/l]

$V_0$  – původní objem titrovaného roztoku [ml]

$KNK_{4,5}$  – kyselinová neutralizační kapacita [mmol/l]

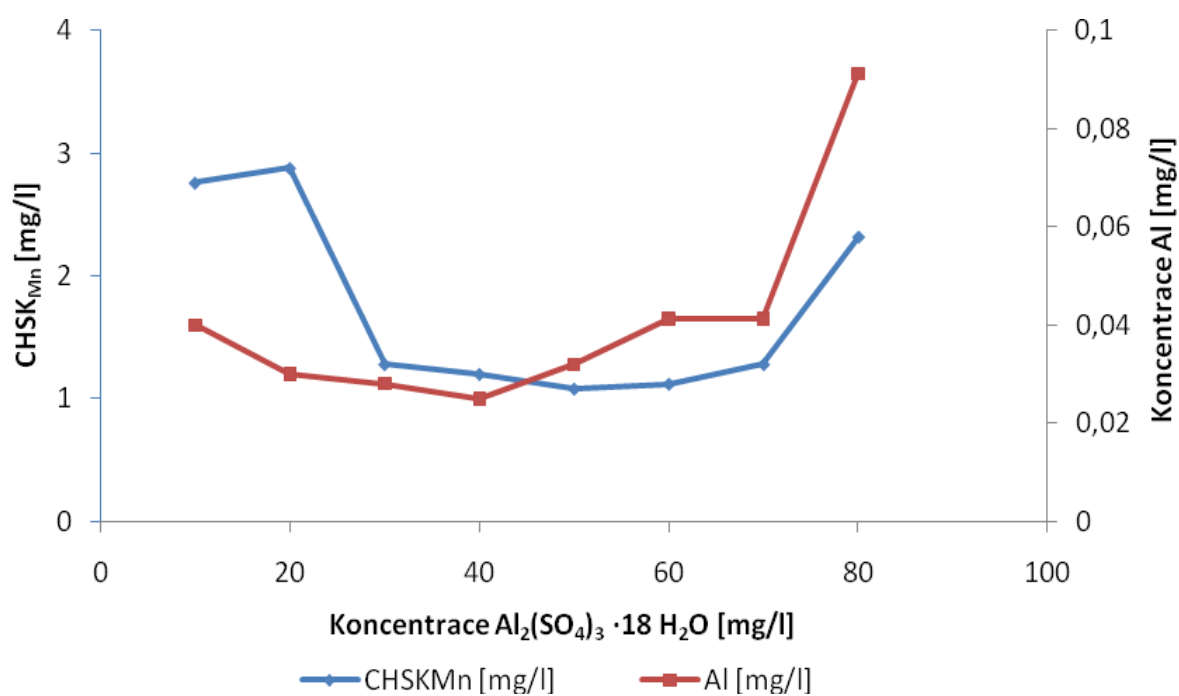
## 4 Výsledky a diskuze

### 4.1 Provedené experimenty

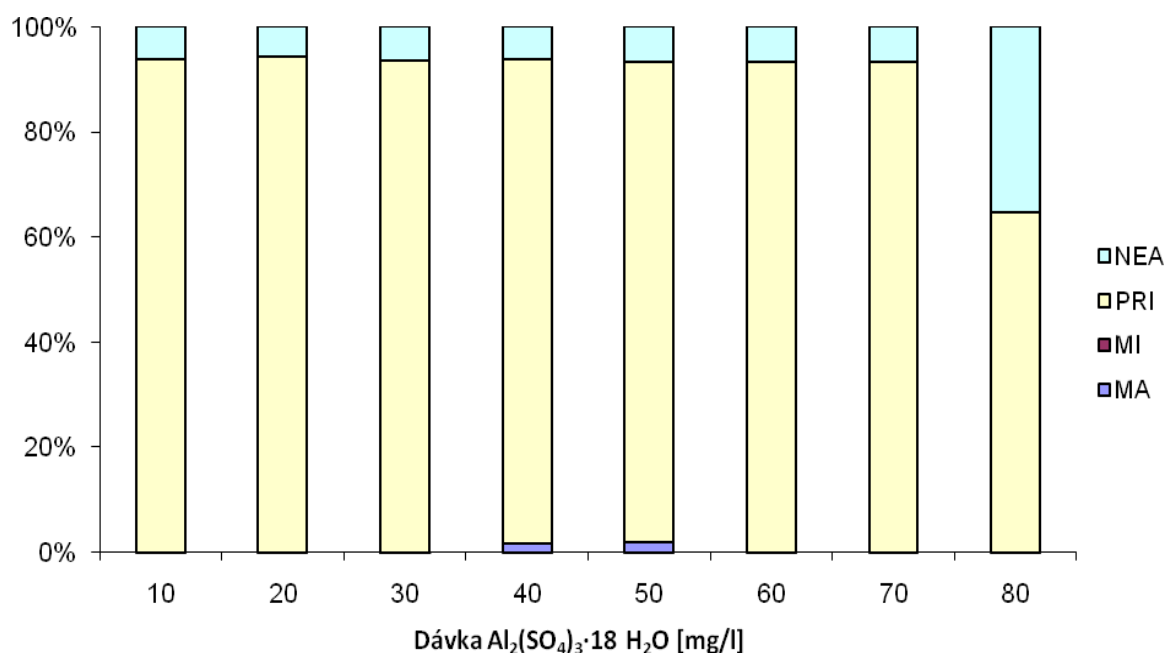
#### 4.1.1 Optimalizace koagulace – využití rychlého i pomalého míchání

Tab. 1 Naměřené hodnoty pro rychlé i pomalé míchání

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ [mg/l]	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0
pH	7,40	7,37	7,25	7,24	7,22	7,13	7,06	7,03
$\text{KNK}_{4,5}$ [mmol/l]	1,357	1,357	1,148	1,148	0,940	0,835	0,835	0,626
$\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ [mg/l]	2,76	2,88	1,28	1,20	1,08	1,12	1,28	2,32
Al [mg/l]	0,040	0,030	0,028	0,025	0,032	0,041	0,041	0,091



Obr. 2 Závislost koncentrace zbytkového Al a  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$  na dávce  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$



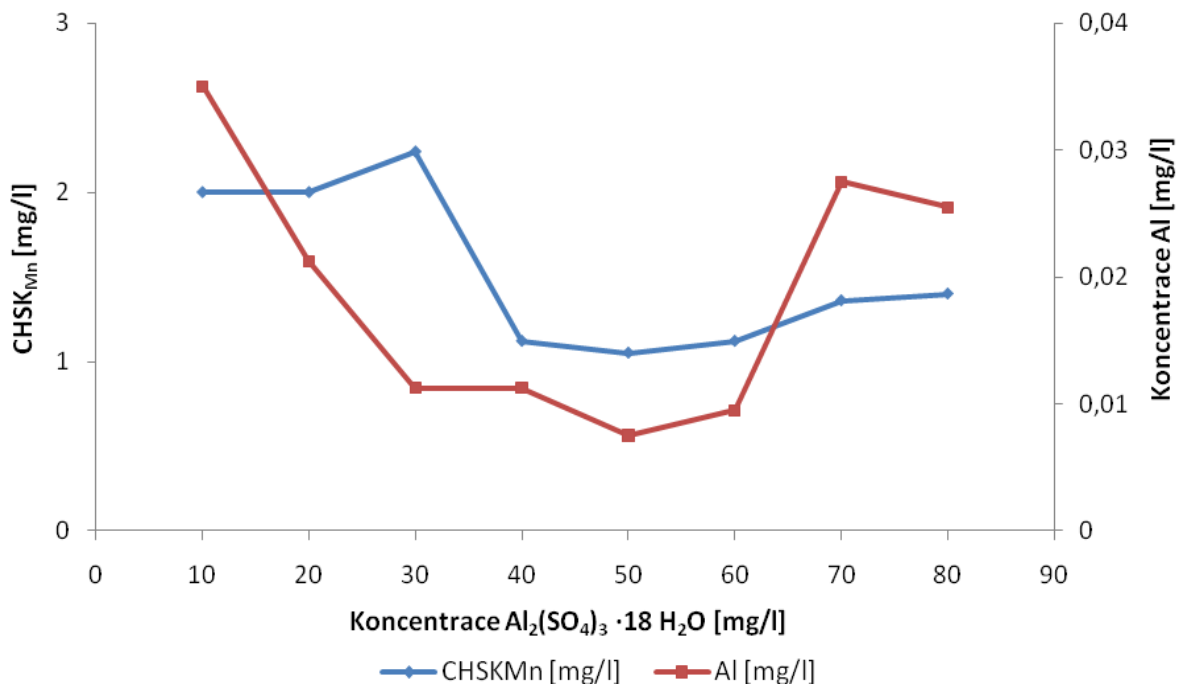
**Obr. 3 Test agregace - rychlé i pomalé míchání**

Při využití rychlého i pomalého míchání docházelo u optimálních dávek ke snížení koncentrace zbytkového Al i  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ . Z výsledků testu agregace můžeme vidět, že během úpravy vznikaly převážně primární částice. Dále se zde vyskytovala část neagregovaného podílu a u dávek 40 a 50 mg/l  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  zanedbatelné množství makročástic. Mikročástice při tomto experimentu nevznikaly.

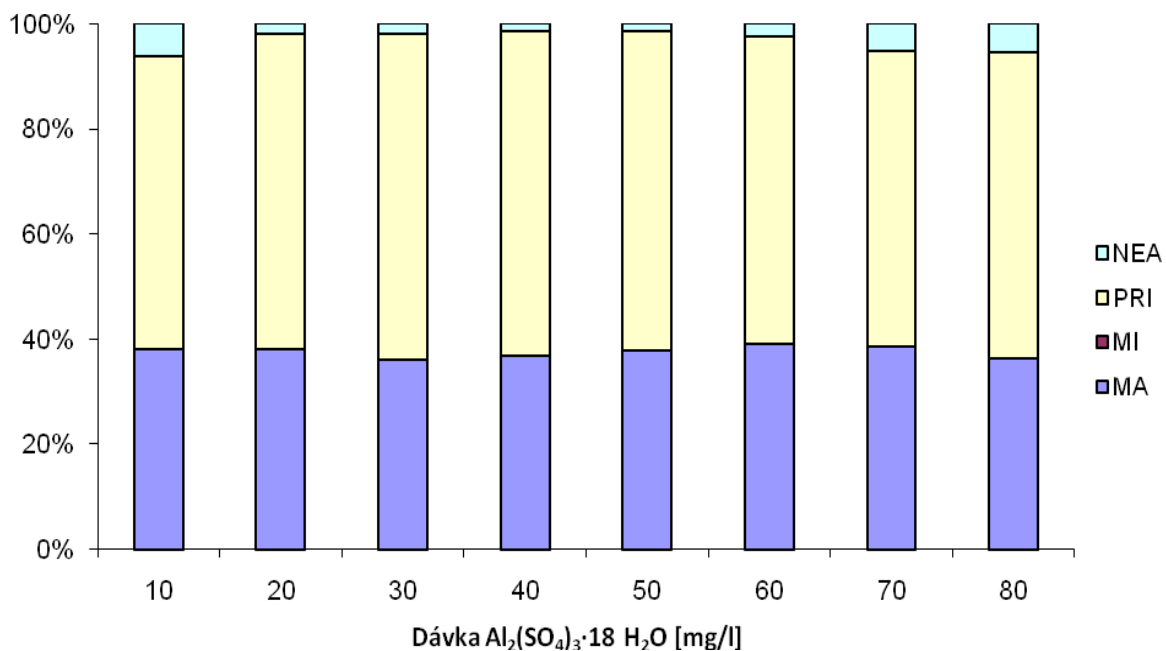
#### 4.1.1 Optimalizace koagulace – využití pouze rychlého míchání

**Tab. 2 Naměřené hodnoty pro rychlé míchání**

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ [mg/l]	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0
pH	7,59	7,53	7,45	7,36	7,28	7,21	7,12	7,05
$\text{KNK}_{4,5}$ [mmol/l]	1,148	1,044	1,044	0,940	0,940	0,940	0,940	0,835
$\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ [mg/l]	2,00	2,00	2,24	1,12	1,05	1,12	1,36	1,40
Al [mg/l]	0,035	0,021	0,011	0,011	0,008	0,010	0,028	0,026



Obr. 4 Závislost koncentrace zbytkového Al a CHSK<sub>Mn</sub> na dávce  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$



Obr. 5 Test agregace - pouze rychlé míchání

Při využití pouze rychlého míchání můžeme pozorovat větší snížení koncentrace zbytkového Al ve srovnání s výsledky získanými při experimentu, kde bylo využito rychlé

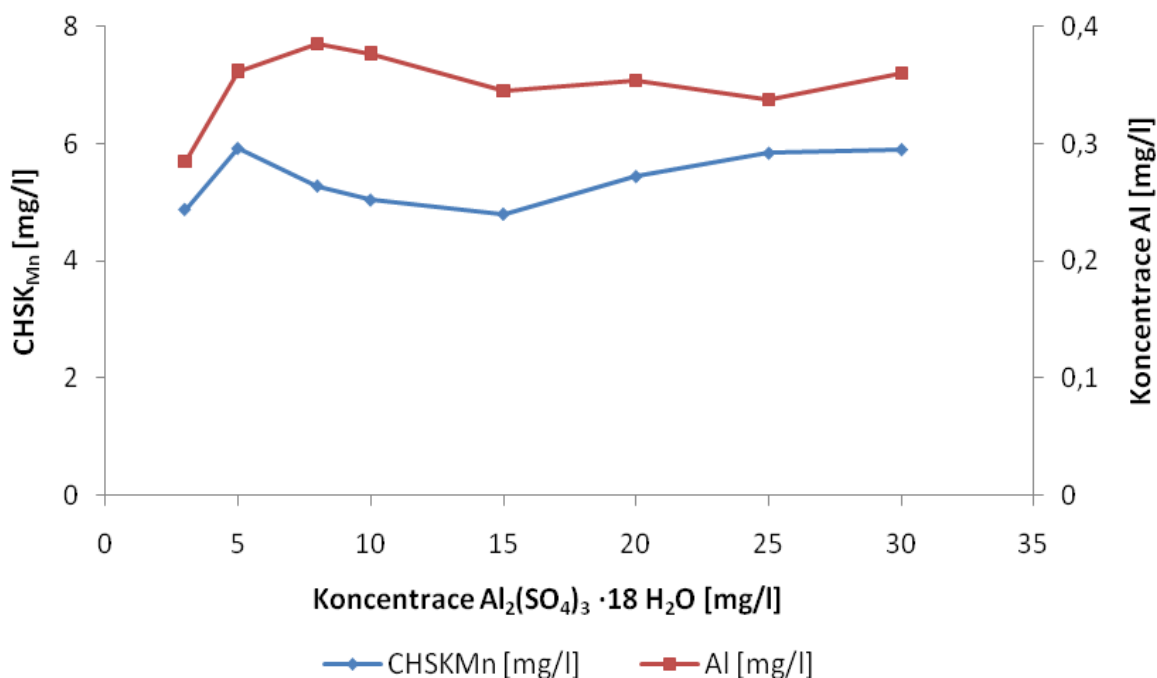


i pomalé míchání. Z testů agregace byly také zjištěny nižší hodnoty neagregovaného podílu a vyšší hodnoty makročástic. Mikročástice se však ani zde nevyskytovaly.

#### 4.1.2 Optimalizace dávky koagulačního činidla

Tab. 3 Naměřené hodnoty při optimalizaci dávky koagulačního činidla

Sklenice č.	1	2	3	4	5	6	7	8	Surová voda
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ [mg/l]	3,0	5,0	8,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	-
pH	6,05	5,42	5,28	5,24	5,18	5,14	5,10	5,02	6,31
$\text{KNK}_{4,5}$ [mmol/l]	0,103	0,103	0,103	0,103	0,103	0,103	0,103	0,103	0,103
$\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ [mg/l]	4,88	5,92	5,28	5,04	4,80	5,44	5,84	5,90	6,80
Al [mg/l]	0,285	0,362	0,385	0,377	0,345	0,354	0,338	0,360	0,354



Obr. 6 Závislost koncentrace zbytkového Al a  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$  na dávce  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$

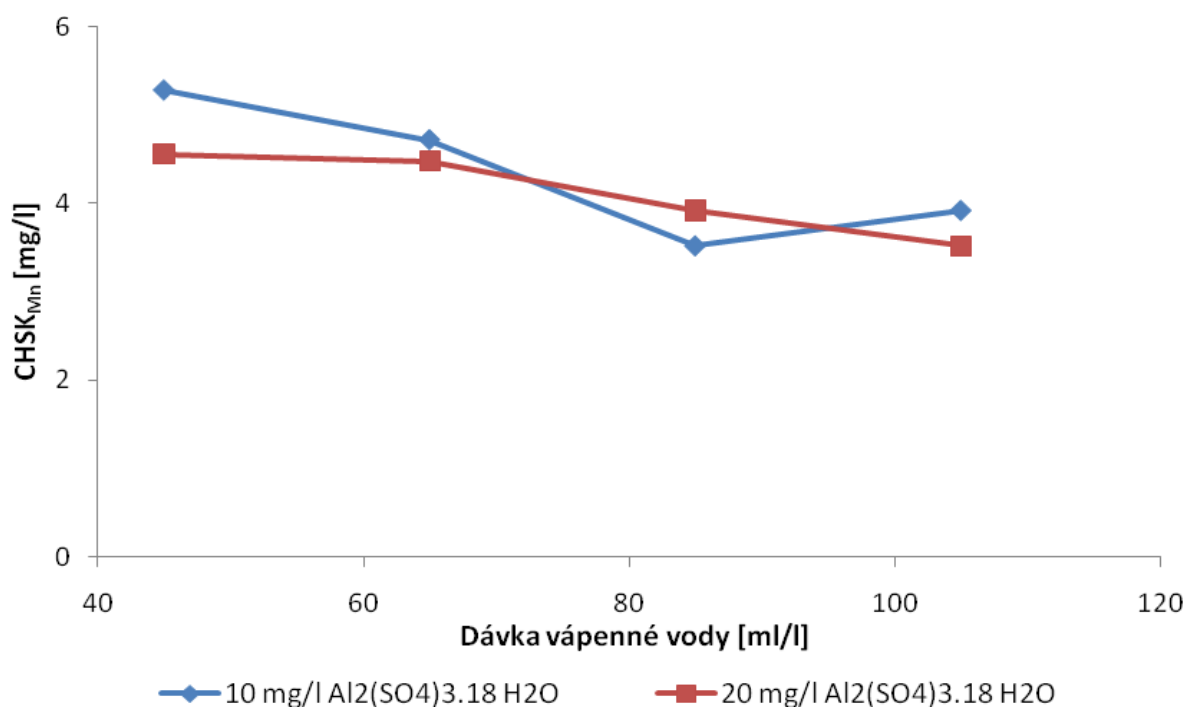
Při optimalizaci byla dávka koagulačního činidla odhadnuta ze zjištěné  $\text{KNK}_{4,5}$  surové vody. Vidíme však, že koncentrace zbytkového hliníku a hodnoty  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$  zůstaly relativně vysoké. To je způsobeno nesprávnými podmínkami, při kterých byl experiment

proveden. Jednou z těchto podmínek je nízké pH, při kterém není  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  dostatečně účinný. Proto bylo nutné dále optimalizovat pH přidavkem vápenné vody.

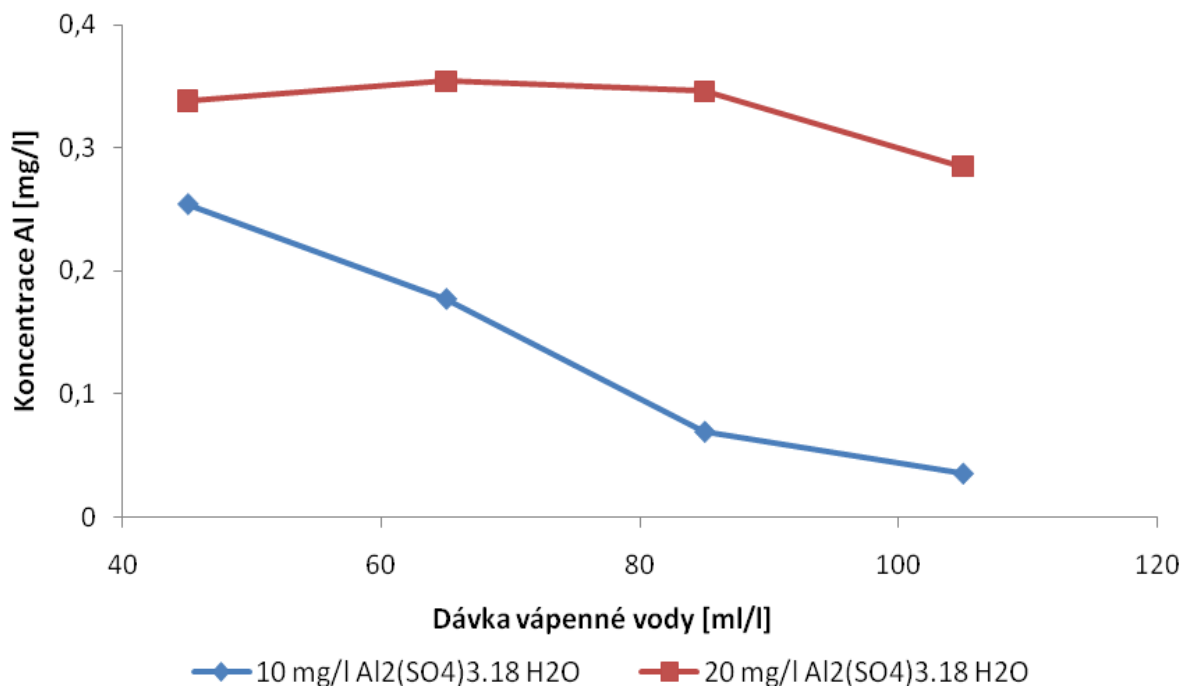
### 4.1.3 Optimalizace pH

Tab. 4 Hodnoty naměřené při optimalizaci pH

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ [mg/l]	10,0	10,0	10,0	10,0	20,0	20,0	20,0	20,0
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ [ml/l]	45	65	85	105	45	65	85	105
pH	6,15	6,21	6,28	6,52	5,29	5,38	5,49	5,51
$\text{KNK}_{4,5}$ [mmol/l]	0,103	0,103	0,103	0,103	0,103	0,103	0,103	0,103
$\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ [mg/l]	5,28	4,72	3,52	3,92	4,56	4,48	3,92	3,52
Al [mg/l]	0,254	0,177	0,069	0,035	0,338	0,354	0,346	0,285



Obr. 7 Závislost  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$  na dávce vápenné vody



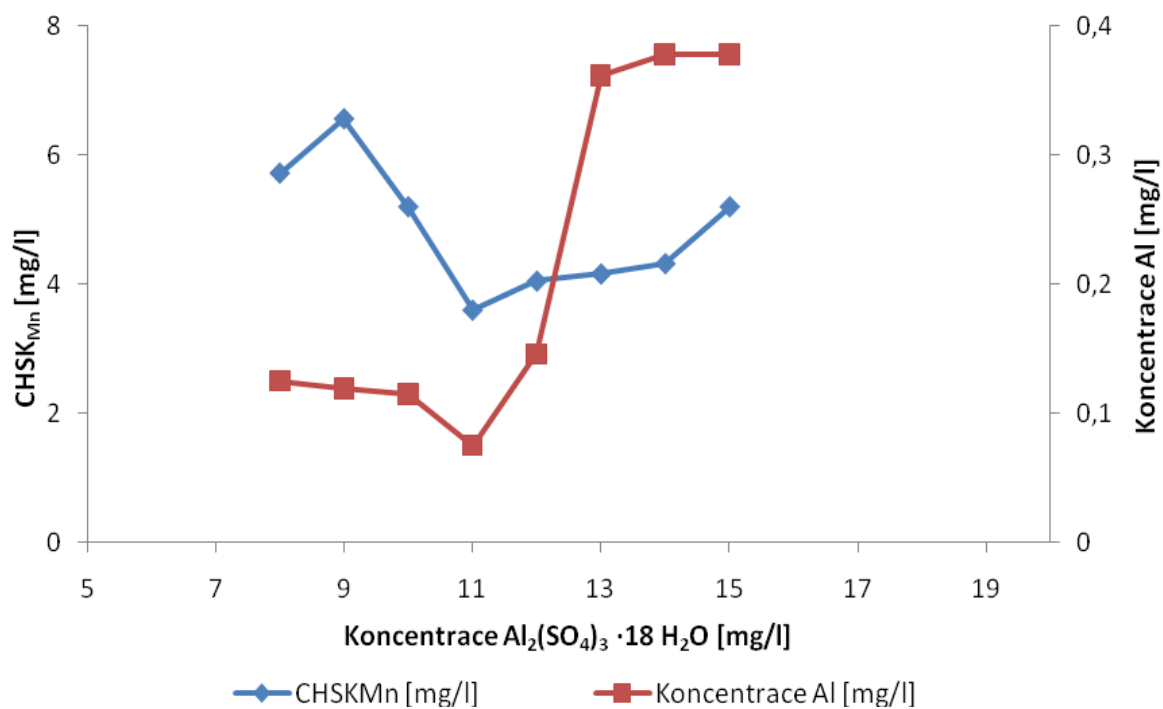
Obr. 8 Závislost koncentrace Al na dávce vápenné vody

Po přidavku vápenné vody došlo ke zvýšení pH, při kterém je  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  účinnější na odstranění hliníku i na snížení hodnot  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$  u upravované vody. Dále vidíme, že při použití dávky 10,0 mg/l  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  získáváme nižší hodnoty koncentrace zbytkového Al i  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$  než při použití dávky 20,0 mg/l  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ . Z těchto důvodů byly pro frakcionaci Al použity dávky koagulantu kolem 10 mg/l a optimální dávka vápenné vody pro úpravu pH 85 ml/l.

#### 4.1.4 Frakcionace hliníku

Tab. 5 Hodnoty naměřené po optimalizaci sklenicové zkoušky

Sklenice č.	1	2	3	4	5	6	7	8	Surová voda
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ [mg/l]	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0	-
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ [ml/l]	85	85	85	85	85	85	85	85	-
pH	7,15	6,63	5,58	6,33	6,25	5,93	5,61	5,55	6,33
$\text{KNK}_{4,5}$ [mmol/l]	0,103	0,103	0,103	0,103	0,103	0,103	0,103	0,103	0,103
$\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ [mg/l]	5,72	6,56	5,20	3,60	4,05	4,16	4,32	5,20	6,40
Al [mg/l]	0,125	0,119	0,115	0,075	0,146	0,362	0,378	0,378	0,352



Obr. 9 Závislost koncentrace zbytkového Al a CHSK<sub>Mn</sub> na dávce  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$

Z průběhu křivek můžeme určit jako optimální dávku 11,0 mg/l  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ , při které jsou koncentrace zbytkového Al i hodnota CHSK<sub>Mn</sub> nejnižší.

Tab. 6 Zastoupení jednotlivých frakcí hliníku [mg/l]

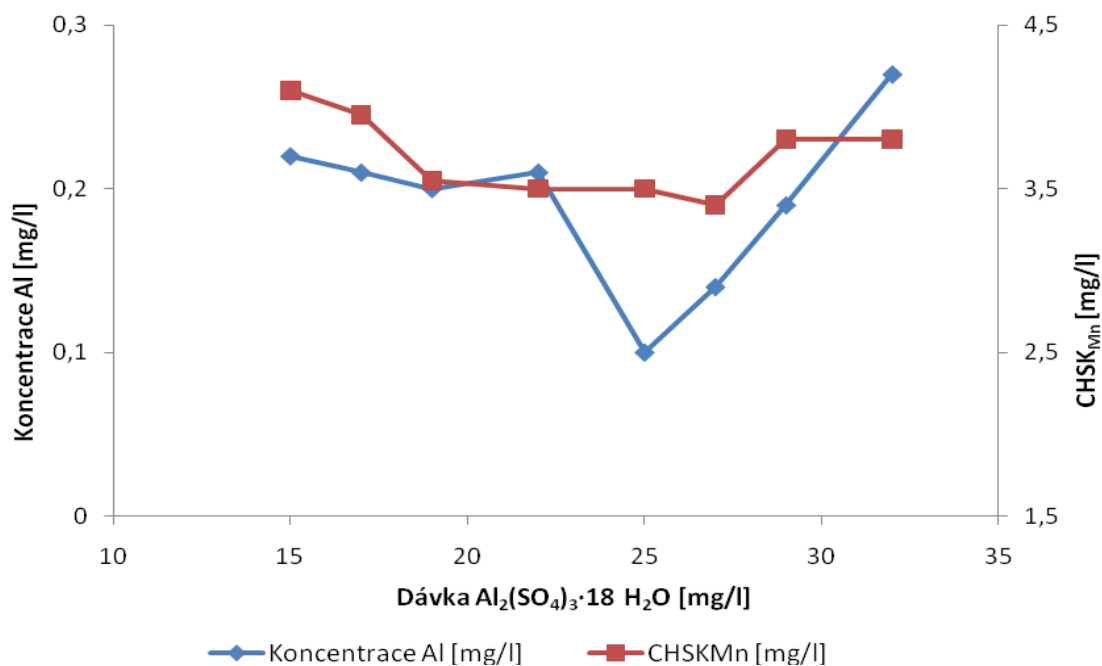
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ [mg/l]	8,0	9,0	10,0	<b>11,0</b>	12,0	13,0	14,0	15,0	Surová voda
A. celkový reaktivní	0,169	0,154	0,138	<b>0,085</b>	0,208	0,392	0,408	0,415	0,369
B. celkový rozpuštěný	0,131	0,123	0,108	<b>0,069</b>	0,162	0,338	0,354	0,362	0,308
C. rozpuštěný monomerní	0,108	0,100	0,092	<b>0,054</b>	0,131	0,308	0,323	0,331	0,300
D. rozpuštěný organicky vázaný	0,046	0,046	0,038	<b>0,023</b>	0,023	0,031	0,031	0,038	0,162
E. rozpuštěný organický monomerní	0,046	0,038	0,038	<b>0,023</b>	0,023	0,023	0,023	0,031	0,154
F. partikulární	0,038	0,031	0,030	<b>0,016</b>	0,046	0,054	0,054	0,053	0,061
G. polymerní, koloidní a silně vázaný	0,023	0,023	0,016	<b>0,015</b>	0,031	0,030	0,031	0,031	0,008
H. rozpuštěný anorganický	0,085	0,077	0,070	<b>0,046</b>	0,139	0,307	0,323	0,324	0,146
I. rozpuštěný anorganický monomerní	0,062	0,062	0,054	<b>0,031</b>	0,108	0,285	0,300	0,300	0,146

Ze zjištěných výsledků je patrné, že během úpravy surové vody dochází při optimální dávce  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  (11,0 mg/l) ke snížení koncentrace Al u všech jeho frakcí s výjimkou polymerního, koloidního a silně vázaného Al, jehož koncentrace vzrostla. Během úpravy také dochází ke změně v zastoupení organického a anorganického Al. V surové vodě tvoří větší podíl celkového reaktivního Al organický Al. Zatímco po úpravě surové vody je více zastoupenou frakcí Al anorganický. Procentuální zastoupení organického a anorganického Al bylo v surové vodě 44 a 40 % a v upravené vodě 27 a 54 % z celkového reaktivního Al. Organický Al ubývá tedy během úpravy rychleji než Al anorganický. To může být způsobeno tím, že byly z vody během úpravy odstraněny huminové látky, které vytvářejí s Al komplexy. Zvýšená koncentrace frakcí A, B, C, H a I byla způsobena jak nízkou, tak zejména vysokou dávkou koagulačního činidla. U frakcí D, F a G byla zvýšená koncentrace způsobena nízkou i vysokou dávkou koagulantu. Zvýšená koncentrace frakce E byla způsobena nízkými dávkami koagulantu.

## 4.2 Porovnání účinnosti koagulačních činidel na odstranění hliníku

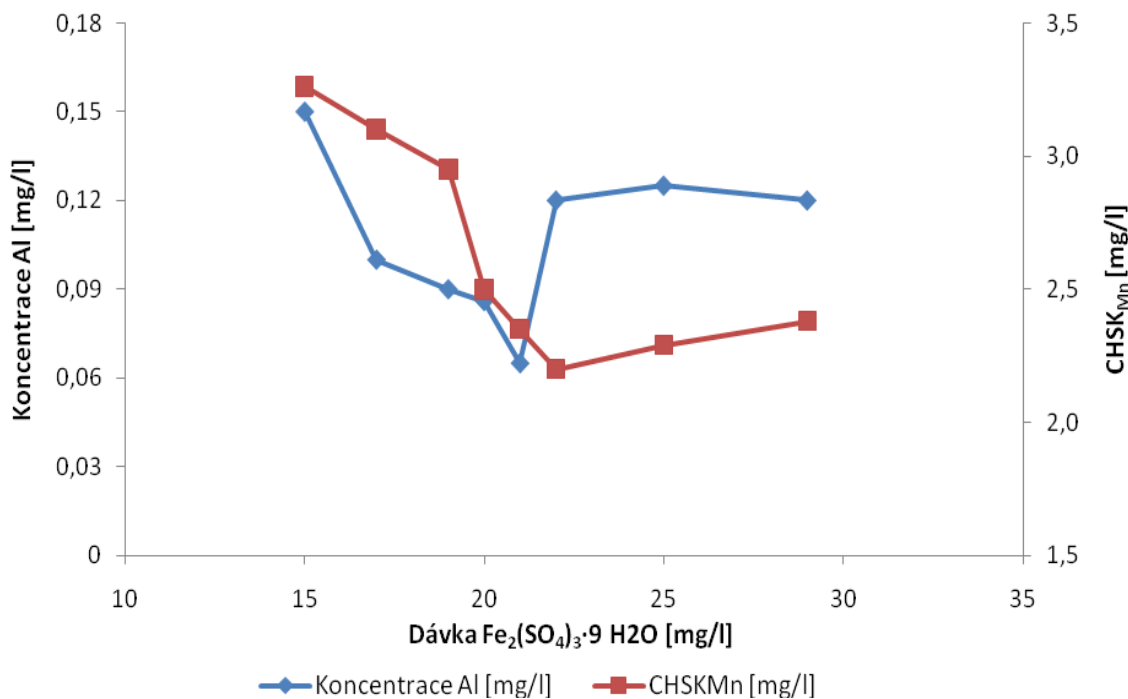
### 4.2.1 Účinnost odstranění $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ a hliníku

Pro porovnání účinnosti odstranění hliníku pomocí síranu hlinitého a dalších koagulačních činidel byly použity výsledky z předchozích prací.<sup>9</sup> Zkoumanými činidly byly:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  a  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .



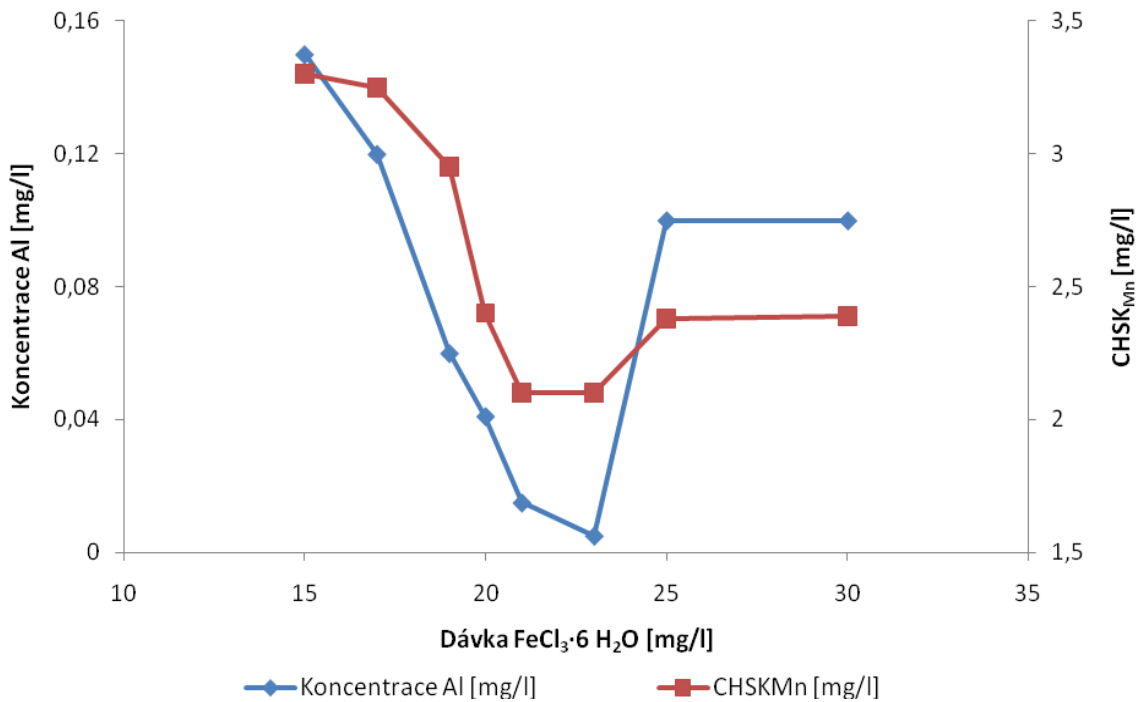
Obr. 10 Závislost  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$  a koncentrace zbytkového Al na dávce  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  (dávka vápenné vody 0,076 mmol/l)

Vidíme, že při optimální dávce koagulačního činidla  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  a optimální dávce vápenné vody pro úpravu pH klesne v upravované vodě jak koncentrace Al tak i  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ . Při vyšších dávkách koagulačního činidla však začne koncentrace Al i  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$  znovu vzrůstat.



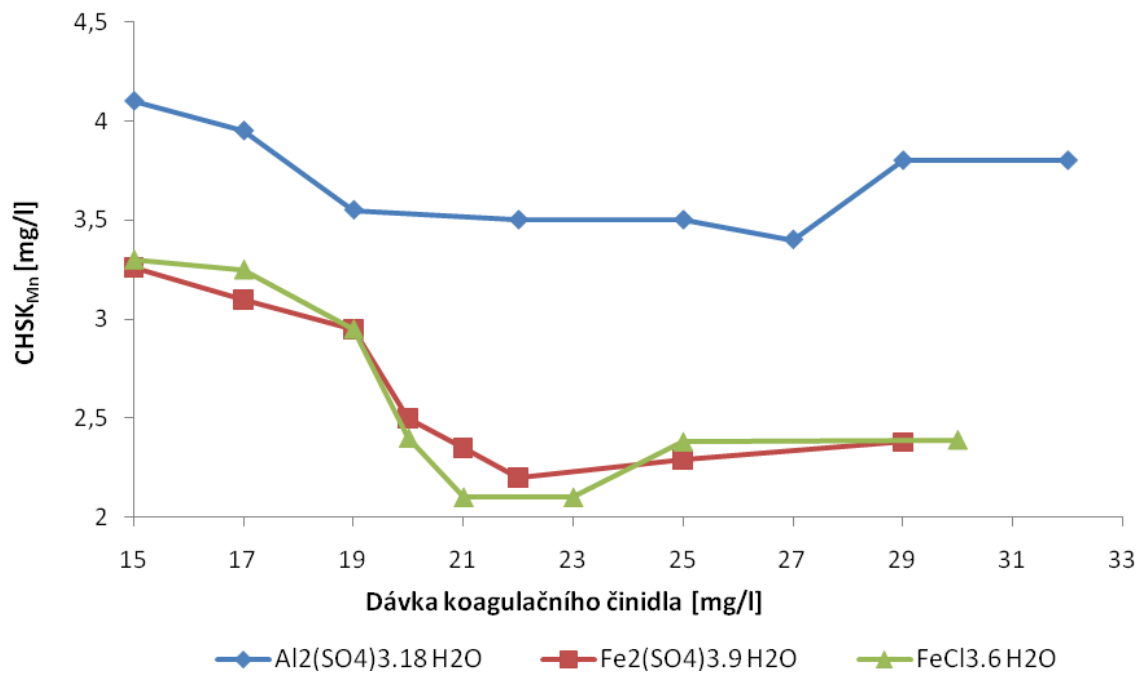
**Obr. 11** Závislost  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$  a koncentrace zbytkového hliníku na dávce  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  (dávka vápenné vody 0,076 mmol/l)

Použitím koagulačního činidla  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  dosahujeme nižších hodnot koncentrace zbytkového Al i  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$  než při použití  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ .

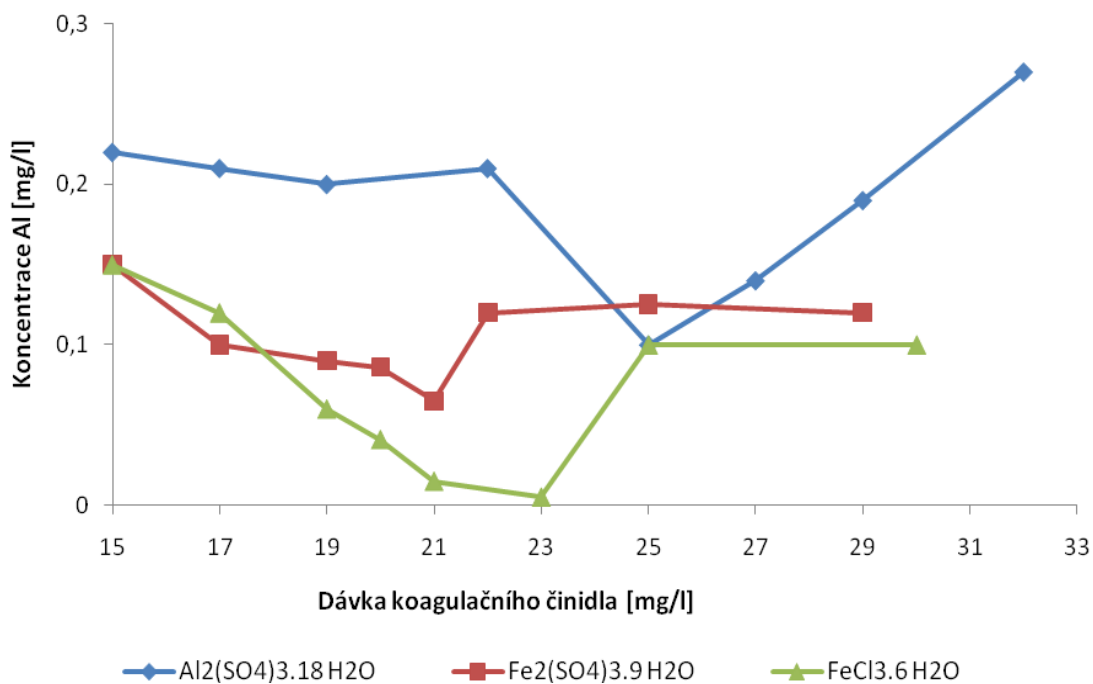


Obr. 12 Závislost  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$  a koncentrace zbytkového Al na dávce  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (dávka vápenné vody 0,076 mmol/l)

Použitím  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  se hodnoty koncentrace zbytkového Al i  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$  snižují ještě více než při použití  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ .



Obr. 13 Účinnost odstranění  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$  různými koagulačními činidly

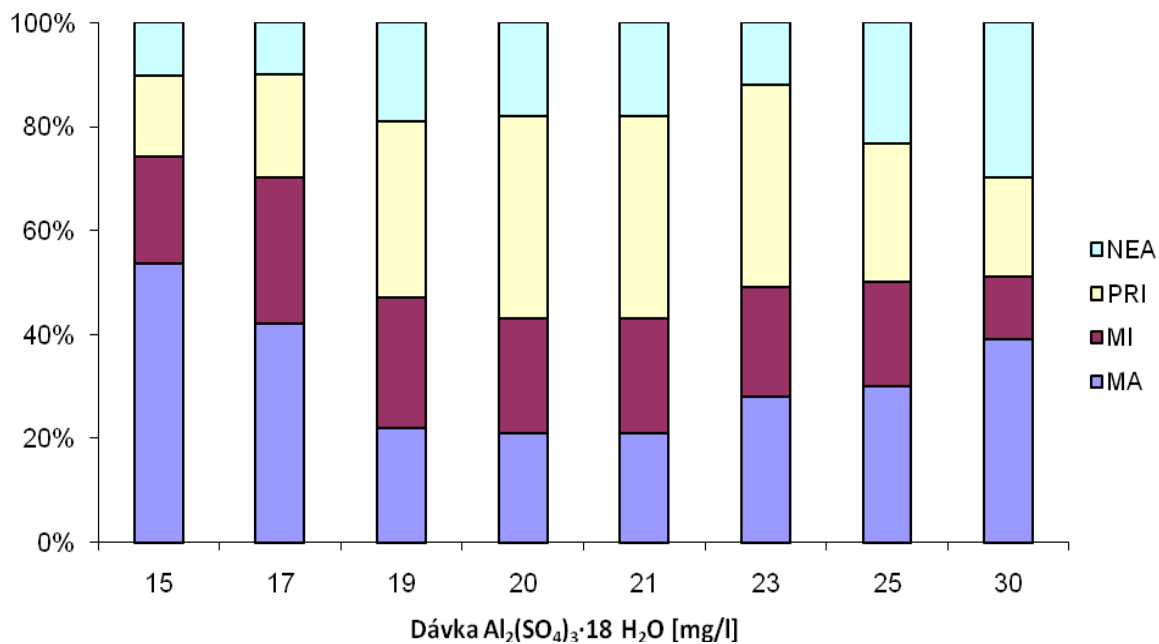


**Obr. 14 Účinnost odstranění Al různými koagulačními činidly**

V porovnání s výsledky při použití jiných koagulačních činidel vidíme, že je účinnost  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  na odstranění Al mnohem menší. Jako nejúčinnější koagulační činidlo pro odstranění Al ze surové vody se jeví  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

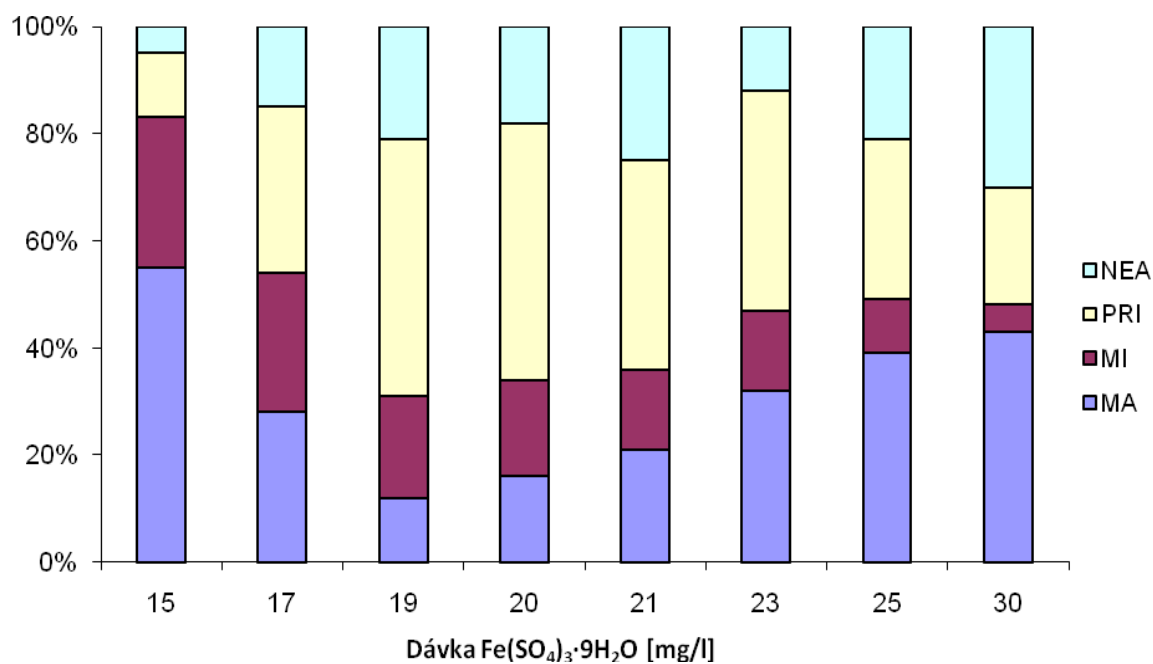


## 4.2.2 Porovnání testů agregace



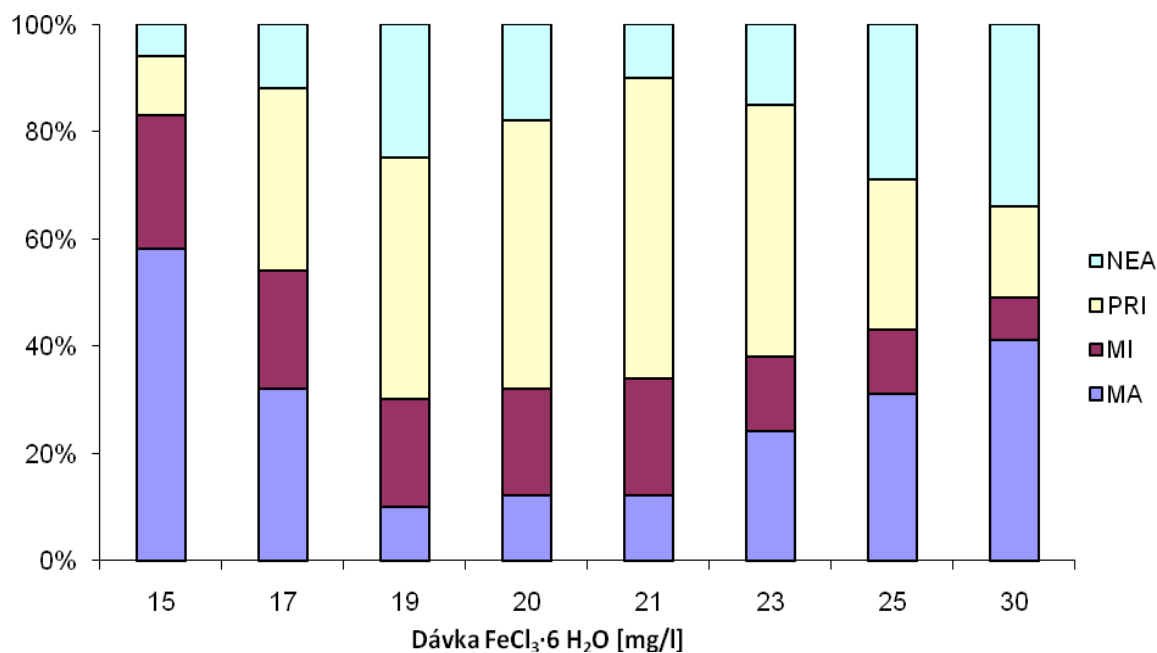
Obr. 15 Zastoupení jednotlivých částic při použití  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$

Při použití optimální dávky  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  (23 mg/l) jsou v upravované vodě nejvíce zastoupeny primární částice, dále makročástice, mikročástice a nejméně je neagregovaného podílu.



Obr. 16 Zastoupení jednotlivých částic při použití  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$

Při použití optimální dávky  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  (23 mg/l) jsou taktéž nejvíce zastoupeny primární částice, dále makročástice, mikročástice a nejméně je neagregovaného podílu. V tomto případě je však o něco větší množství primárních částic a makročástic, a naopak menší množství mikročástic. Neagregovaný podíl je u obou použitých koagulačních činidel stejný.



**Obr. 17** Zastoupení jednotlivých částic při použití  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Při použití optimální dávky  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (21 mg/l) mají na rozdíl od předešlých koagulačních činidel největší zastoupení primární částice a mikročástice. Dále získáváme použitím tohoto činidla menší množství makročástic a neagregovaného podílu.

Pro odstranění vloček vzniklých koagulací je nejdůležitější vysoký podíl primárních částic a mikročástic. Ty jsou z vody snadno oddělitelné filtrací. Naopak nejméně by mělo být neagregovaného podílu, který není z upravované vody oddělitelný žádným mechanickým postupem. Z těchto důvodů se po porovnání testů agregace jako nejvhodnější koagulační činidlo pro úpravu vody jeví  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .

### 4.2.3 Porovnání vlivu jednotlivých koagulačních činidel na zastoupení frakcí hliníku v upravené vodě

Tab. 7 Naměřené hodnoty pro síran hlinitý a síran železitý

	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O			Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·9 H <sub>2</sub> O		
Dávka koagulantu [mg/l]	15,0	<b>25,0</b>	32,0	15,0	<b>21,0</b>	29,0
pH	6,60	<b>5,95</b>	5,30	6,50	<b>5,92</b>	5,32
KNK <sub>4,5</sub> [mmol/l]	0,300	<b>0,220</b>	0,170	0,250	<b>0,208</b>	0,183
CHSK <sub>Mn</sub> [mg/l]	3,22	<b>2,12</b>	3,01	3,26	<b>2,35</b>	2,38
Al [mg/l]	0,220	<b>0,071</b>	0,270	0,150	<b>0,065</b>	0,120
Fe [mg/l]	-	-	-	0,600	<b>0,150</b>	0,400
A. celkový reaktivní Al	0,230	<b>0,090</b>	0,305	0,140	<b>0,075</b>	0,150
B. celkový rozpuštěný Al	0,175	<b>0,080</b>	0,260	0,110	<b>0,055</b>	0,110
C. rozpuštěný monomerní Al	0,165	<b>0,075</b>	0,200	0,080	<b>0,045</b>	0,085
D. rozpuštěný organicky vázaný Al	0,060	<b>0,020</b>	0,025	0,065	<b>0,035</b>	0,070
E. rozpuštěný organický monomerní Al	0,050	<b>0,020</b>	0,020	0,070	<b>0,040</b>	0,065
F. partikulární Al	0,025	<b>0,010</b>	0,045	0,030	<b>0,020</b>	0,040
G. polymerní, koloidní a silně vázaný Al	0,010	<b>0,005</b>	0,060	0,030	<b>0,015</b>	0,025
H. rozpuštěný anorganický Al	0,115	<b>0,060</b>	0,235	0,045	<b>0,020</b>	0,040
I. rozpuštěný anorganický monomerní Al	0,115	<b>0,055</b>	0,180	0,010	<b>0,005</b>	0,020

Při použití koagulačního činidla Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18 H<sub>2</sub>O je anorganický Al více zastoupenou frakcí než Al organický. Naproti tomu při použití Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·9 H<sub>2</sub>O je více zastoupenou frakcí organický Al a anorganického Al je méně. Partikulární Al a polymerní, koloidní a silně vázaný Al jsou lépe odstraněny síranem hlinitým. Ostatní frakce jsou odstraněny s podobnou účinností pomocí obou činidel.

## 5 Závěr

Při úpravě vody je jedním ze základních požadavků odstranění organických látek (vyjádřených jako  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ ) a dalších parametrů, požadovaných Vyhláškou Ministerstva zdravotnictví č. 376/2000. Prioritním procesem vodárenské úpravy je chemická úprava surové vody založená na destabilizaci, agregaci znečišťujících látek (proces koagulace). Při koagulaci dochází k narušení povrchového náboje, který stabilizuje nečistoty přítomné ve vodě a brání tak jejich shlukování do větších celků – agregátů. Během koagulace tedy vznikají agregáty koloidních částic, které lze dále mechanicky odstranit například sedimentací a filtrací.

Koagulace je také efektivní metodou pro odstranění hliníku z vody. Hliník se ve vodě vyskytuje v různých fyzikálně-chemických formách, z nichž některé mohou být toxické. Z tohoto důvodu je hliník jedním ze sledovaných parametrů při úpravě vody.

Cílem této práce, jež byla zaměřena na úpravu vody s vyšším obsahem hliníku, bylo určení optimálních podmínek koagulace pomocí sklenicové zkoušky při použití  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  jako koagulačního činidla. Dále se práce zabývala vlivem  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  na zastoupení frakcí hliníku v upravené vodě a porovnáním jeho účinnosti s jinými koagulačními činidly.

Byl sledován vliv rychlého a pomalého míchání, vliv pH a dávky koagulačního činidla. Při použití pouze rychlého míchání bylo dosaženo lepších výsledků než při použití rychlého a následně pomalého míchání. Úprava pH byla provedena přidávkem vápenné vody, tím byly připraveny podmínky pro optimální průběh procesu destabilizace. Optimální dávka vápenné vody a koagulačního činidla, při které je  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$  a koncentrace zbytkového hliníku nejnižší, musí být pro každou upravovanou vodu nalezena experimentálně. Výsledky ukázaly, že při použití  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  jako koagulačního činidla lze dosáhnout nízkých koncentrací zbytkového hliníku i nízkých hodnot  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$  v upravené vodě, pokud jsou dodrženy vhodné podmínky.

Dávka koagulačního činidla má také vliv na zastoupení jednotlivých frakcí hliníku v upravené vodě. Při použití  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  došlo ke snížení koncentrace všech frakcí hliníku s výjimkou polymerního, koloidního a silně vázaného Al, jehož koncentrace během úpravy vzrostla. Dále také docházelo ke změně v zastoupení organického a anorganického hliníku. Bylo zjištěno, že organický Al ubývá rychleji než Al anorganický.

Při porovnání různých koagulačních činidel je dosaženo vyšší účinnosti odstranění hliníku při použití železitých koagulačních činidel.

## 6 Literatura

- 
- <sup>1</sup> Vach, M. Kovy ve vodách. Environmentální chemie I. <http://knc.czu.cz/~vachm/ech/> (accessed Aug 08, 2010)
- <sup>2</sup> Příloha metodického postupu KHS kraje Vysočina při řešení nedodržení jakosti pitné vody. Krajská hygienická stanice kraje Vysočina. <http://www.khsjih.cz/soubory/povodne/pitna-voda-navod.pdf> (accessed Aug 08, 2010).
- <sup>3</sup> Matůš, P.; Kubová, J. Speciácia hliníka vo vodách a podných roztokoch. *Chem. Listy* **2002**, *96*, 174–181.
- <sup>4</sup> Součková, J. Hodnocení zdravotních rizik - Hliník v přehradě Souš. [Online]. <http://khslibc.cz/odbory/hok/hlinik.pdf> (accessed March 04, 2010)
- <sup>5</sup> Švehlák, H.; et al. Ekologické aspekty technické hydrobiologie. Multimediální výukový text Ekologické aspekty technické hydrobiologie. <http://hgf10.vsb.cz/546/Ekologicke%20aspekty/> (accessed March 04, 2010).
- <sup>6</sup> Lydersen, E.; Salbu, B.; Poléo, A. B. S. Size and Charge Fractionation of Aqueous Aluminium in Dilute Acidic Waters: Effects of Changes in pH and Temperature. *Analyst* **1992**, *117*.
- <sup>7</sup> Srinivasan, P. T.; et al. Aluminium in drinking water: An overview. *Water SA* **1999**, *25* (1).
- <sup>8</sup> Lukeš, I.; Mička, Z. *Anodrganická chemie II*; Karolinum: Praha, 1998.
- <sup>9</sup> Hájková, P., Benešová, L., Pivokonská, H.: Stanovení forem hliníku při vodárenské úpravě. Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Ústav pro životní prostředí, 2010.
- <sup>10</sup> Tomášková, H., Benešová, L., Vašek P.: Influence of Different Coagulation Conditions on Residual Aluminium during Water Treatment, *Acta Universitatis Carolinae Environmentalica* **2008**, *22*, 51–63.
- <sup>11</sup> Matsukawa, S.; et al. An approach to residual aluminium control at Nisiya purification plant, Water Works Bureau, Yokohama. *Water Science & Technology: Water Supply* **2006**, *6* (4), 67–74.
- <sup>12</sup> Wickstrom, T.; et al. Comparison study of five analytical methods for the fractionation and subsequent determination of aluminium in natural water samples. *J. Environ. Monit.* **2000**, *2* (2), 171–181.
- <sup>13</sup> Strnadová, N.; Janda, V. *Technologie vody I*, 2nd ed.; VŠCHT Praha, 2004.
- <sup>14</sup> Edzwald, J. K. Coagulation in drinking water treatment: Particles, organics and coagulants. *Water Science and Technology* **1993**, *27* (11), 21–35.
- <sup>15</sup> Snoeyink, V. L.; et al. Aluminium-containing scales in water distribution systems: Prevalence and composition. *J Water SRT - Aqua* **2003**, *52*, 455–474.
- <sup>16</sup> Van Benschoten, J. E.; Edzwald, J. K. Measuring aluminium during water treatment: Methodology and application. *J. AWWA* **1990**, *82*, 71–79.
- <sup>17</sup> Horáková, M. *Analytika vody*; 2nd ed.; VŠCHT Praha, 2003.

---

<sup>18</sup> Pitter, P. *Hydrochemie*, 4th ed.; VŠCHT Praha, 2009.

<sup>19</sup> Opekar, F.; et al. *Základní analytická chemie*, 1st ed.; Karolinum: Praha, 2007.

<sup>20</sup> Chemie vody. Chemická obchodní společnost. <http://www.chos.cz/> (accessed Aug 08, 2010).