



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA STAVEBNÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

## ÚSTAV VODNÍHO HOSPODÁŘSTVÍ OBCÍ

INSTITUTE OF MUNICIPAL WATER MANAGEMENT

# RYCHLOST ROZPADU VOLNÉHO CHLORU VE VODOVODNÍ SÍTI

CHLORINE DECAY IN THE WATER SUPPLY NETWORK

## DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Hana Kolková

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. JAN RUČKA, Ph.D.

BRNO 2019



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

|                                |   |
|--------------------------------|---|
| <b>Studijní program</b>        | N3607 Stavební inženýrství  |
| <b>Typ studijního programu</b> | Navazující magisterský studijní program s prezenční formou studia |
| <b>Studijní obor</b>           | 3607T027 Vodní hospodářství a vodní stavby                        |
| <b>Pracoviště</b>              | Ústav vodního hospodářství obcí                                   |

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

|                        |   |
|------------------------|---|
| <b>Student</b>         | Bc. Hana Kolková                                  |
| <b>Název</b>           | Rychlost rozpadu volného chloru ve vodovodní síti |
| <b>Vedoucí práce</b>   | Ing. Jan Ručka, Ph.D.                             |
| <b>Datum zadání</b>    | 31. 3. 2018                                       |
| <b>Datum odevzdání</b> | 11. 1. 2019                                       |

V Brně dne 31. 3. 2018

---

doc. Ing. Ladislav Tuhovčák, CSc.  
Vedoucí ústavu

---

prof. Ing. Miroslav Bajer, CSc.  
Děkan Fakulty stavební VUT

## PODKLADY A LITERATURA

- [1] CLARK, M. R. Modeling Water Quality in Distribution Systems, Second Edition. AWWA, 2012, ISBN 978-1-58321-816-7
- [2] WALSKI, T.M. Standards for Model Calibration. In Proceedings AWWA Computer Conference, 1995, Denver
- [3] SAVIC, D., KAPELAN, Z. Quo vadis water distribution model calibration?. In Urban Water Journal, 3/2009, DOI: 10.1080/15730620802613380
- [4] ORMSBEE, L.E. Implicit network calibration, In. Journal of Water Resources Planning and Management 115 (2), pp. 243-247, 1998
- [5] ROSSMAN, L.A., CLARK, R.M., GRAYMAN, W.M., Modeling chlorine residuals in drinking water distribution systems, Journal of Environmental Engineering, 120 (4), 803-820, 1994
- [6] VASCONCELOS, J. J. et al. Characterization and Modeling of Chlorine Decay in Distribution Systems, AWWA Research Foundation AWWARF, USA, 1996, ISBN 0-89867-870-6

## ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ

V rámci práce bude provedeno vyhodnocení konstanty  $k_b$ , která vyjadřuje rychlost rozpadu vodného chloru v proudu vody. Analýza, tzv. „Bottle test“ bude provedena pro pitnou vodu, která vstupuje do vodovodní sítě ze dvou vybraných vodojemů. Práce bude obsahovat část rešeršní a praktickou.

## STRUKTURA DIPLOMOVÉ PRÁCE

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část VŠKP zpracovaná podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchování vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchování vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (povinná součást VŠKP).
2. Přílohy textové části VŠKP zpracované podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchování vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchování vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (nepovinná součást VŠKP v případě, že přílohy nejsou součástí textové části VŠKP, ale textovou část doplňují).

---

Ing. Jan Ručka, Ph.D.  
Vedoucí diplomové práce

## ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá rychlostí rozpadu volného chloru ve vodovodní síti. V obecné části práce jsou zmíněny podoby chloru, s jakými se můžeme setkat při jeho použití pro dezinfekci pitné vody. Další z kapitol je modelování rozpadu chloru ve vodě během její distribuce potrubím. Tato kapitola se věnuje kinetickým reakcím chloru a jejich řádům, následně pak faktorům ovlivňující rychlost úbytku chloru. Blíže se zabývá úbytkem chloru podél stěn a úbytkem chloru v proudu vody.

Druhá část diplomové práce je zaměřená na stanovování konstanty  $k_b$ , která je rychlostním koeficientem úbytku chloru v potrubí způsobeném v proudu vody. Práce obsahuje několik rešerší nejrůznějších světových studií, které se touto problematikou zabývaly. Následuje podrobný návod na provedení tohoto testu.

Poslední část se věnuje případovým studiím na vodovodech v Kateřiněch a Brně. Na těchto vodovodech bylo provedeno měření koncentrace chloru v čase a na základě těchto výsledků stanovena konstanta  $k_b$ , vyjadřující rychlost rozpadu volného chloru v proudu vody.

## KLÍČOVÁ SLOVA

Modelování úbytku chloru ve vodovodní síti, úbytek chloru, rychlost rozpadu volného chloru ve vodovodní síti

## ABSTRACT

The diploma thesis deals with the rate of free chlorine decay in the water supply systems. In the general part of the work are mentioned the forms of chlorine that can be encountered in its use for disinfection of drinking water. Another chapter is the modeling of chlorine decomposition in water during pipeline distribution. This chapter deals with the kinetic reactions of chlorine and their orders, and subsequently with factors influencing the rate of chlorine loss. Closer deals with pipe wall chlorine decay and the bulk water flow chlorine decay.

The second part of the diploma thesis is focused on determining the constant  $k_b$ , which is the rate coefficient of loss of chlorine in the pipeline caused by the flow of water. The work contains several researches of various world studies that deal with this issue. The following is a step-by-step guide to performing this test.

The last part deals with the case studies at the waterworks in Kateřinice and Brno. On these tapes the chlorine concentration was measured over time and a constant  $k_b$  was determined based on these results, expressing the rate of free chlorine decay in bulk water flow.

## KEYWORDS

Modeling of chlorine decay in drinking water supply system, chlorine decay, free chlorine decay in the water supply network

## **BIBLIOGRAFICKÁ CITACE**

Bc. Hana Kolková *Rychlost rozpadu volného chloru ve vodovodní síti*. Brno, 2019. 76 s..  
Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav vodního  
hospodářství obcí. Vedoucí práce Ing. Jan Ručka, Ph.D.

## **PROHLÁŠENÍ O SHODĚ LISTINNÉ A ELEKTRONICKÉ FORMY ZÁVĚREČNÉ PRÁCE**

Prohlašuji, že elektronická forma odevzdané diplomové práce s názvem *Rychlost rozpadu volného chloru ve vodovodní síti* je shodná s odevzdanou listinnou formou.

V Brně dne 11. 1. 2019

---

Bc. Hana Kolková  
autor práce

## PROHLÁŠENÍ O PŮVODNOSTI ZÁVĚREČNÉ PRÁCE

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci s názvem *Rychlost rozpadu volného chloru ve vodovodní síti* zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 11. 1. 2019

---

Bc. Hana Kolková  
autor práce



## PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala Ing. Markétě Rajnochové a Ing. Janu Ručkovi, Ph.D. za odborné vedení, rady a věcné připomínky při zpracování této diplomové práce.

## OBSAH

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>ÚVOD</b> .....   | <b>12</b> |
| 1.1      | Stávající stav problematiky.....  | 12        |
| 1.2      | Cíl práce.....  | 12        |
| <b>2</b> | <b>RYCHLOST ROZPADU CHLORU V PITNÉ VODĚ</b> .....                             | <b>14</b> |
| 2.1      | <b>Chlor</b> .....  | <b>14</b> |
| 2.1.1    | Chlor .....   | 14        |
| 2.1.2    | Reakční kinetika .....  | 15        |
| 2.1.3    | Dezinfekce pitné vody chlorem .....   | 17        |
| 2.2      | <b>Modelování rozpadu chloru ve vodě během její distribuce potrubím</b> ..... | <b>19</b> |
| 2.2.1    | Úbytek chloru podél stěny potrubí $k_{wl}$ .....                              | 20        |
| 2.2.2    | Úbytek chloru v proudu vody $k_b$ .....                                       | 21        |
| 2.2.3    | Rozdělení matematických modelů.....   | 22        |
| <b>3</b> | <b>BOTTLE TEST</b> .....  | <b>24</b> |
| 3.1      | Praktické příklady .....  | 24        |
| 3.2      | <b>Podrobný návod na provedení bottle testu</b> .....                         | <b>28</b> |
| 3.2.1    | Teplota shodná s teplotou na síti.....  | 29        |
| 3.2.2    | Zvolená teplota testované vody .....  | 30        |
| 3.2.3    | Průběh měření .....   | 32        |
| 3.2.4    | Kontrolní vzorek.....   | 33        |
| 3.2.5    | Vzor protokolu.....   | 34        |
| <b>4</b> | <b>PRAKTICKÁ ČÁST – PROVEDENÍ BOTTLE TESTU</b> .....                          | <b>37</b> |
| 4.1      | <b>Případová studie vodovodu města Brna</b> .....                             | <b>37</b> |
| 4.1.1    | Popis vodovodu města Brno .....   | 37        |
| 4.1.2    | Provedení bottle testu Brno.....  | 37        |
| 4.1.3    | Zpracování naměřených hodnot.....   | 41        |
| 4.1.4    | Výsledky měření a závěr.....  | 42        |
| 4.2      | <b>Případová studie vodovodu obce Kateřinice</b> .....                        | <b>45</b> |
| 4.2.1    | Popis vodovodu obce Kateřinice .....  | 45        |
| 4.2.2    | Provedení bottle testu Kateřinice.....  | 46        |
| 4.2.3    | Zpracování naměřených hodnot.....   | 55        |
| 4.2.4    | Výsledky měření a závěr.....  | 56        |
| <b>5</b> | <b>ZÁVĚR</b> .....  | <b>68</b> |
| <b>6</b> | <b>POUŽITÁ LITERATURA</b> .....   | <b>70</b> |
|          | <b>SEZNAM TABULEK</b> .....   | <b>72</b> |
|          | <b>SEZNAM OBRÁZKŮ</b> .....   | <b>73</b> |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>SEZNAM GRAFŮ.....</b>                        | <b>74</b> |
| <b>SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ .....</b> | <b>75</b> |
| <b>SUMMARY .....</b>                            | <b>76</b> |

# 1 ÚVOD

## 1.1 STÁVAJÍCÍ STAV PROBLEMATIKY

Použití chloru je jeden z nejčastějších a nejoblíbenějších způsobů dezinfekce vody po celém světě. První zmínky o prosazování využití chloru k tomuto účelu se vyskytly již na přelomu 18. a 19. století a první chlorování vody na našem území proběhlo v roce 1924. Oblíbenost si získal především díky jeho vysoké baktericidní účinnosti i při malých koncentracích. Proces chlorace je proces dezinfekce vody, při němž se do vody přidávají sloučeniny chloru, případně elementární chlor. V zařízeních, kde dochází k dezinfekci vody, ať už se jedná o úpravně vody, nebo vodojemy, se používá k dezinfekci vody chlor v nejrůznějších podobách, například v podobě plynného chloru, chlornanu sodného, nebo oxidu chloričitého. V těchto prostorech je sledování koncentrace chloru a jeho dávkování relativně snadné. Obtížnější je však řízení koncentrace chloru v potrubí. Po první chloraci vody a největším úbytku chloru v úpravně vody/vodojemu, dochází k transportu vody k zákazníkovi (požadovaná koncentrace volného chloru v nejbližším místě na síti je v rozmezí 0,05 – 0,3 mg/l). V této fázi dochází k dalším úbytkům chloru, způsobeným několika faktory. Mezi hlavní se řadí úbytek chloru v proudu vody a úbytek chloru se stěnami potrubí. Pro každý z těchto faktorů se stanovuje samostatný rychlostní koeficient poklesu koncentrace volného chloru.

Problémům s nedostatečným množstvím chloru v pitné vodě ve vzdálenějších větvích lze předejít dostatečným počátečním množstvím chloru na úpravně vody/vodojemu. Ke stanovení dostatečného počátečního množství chloru je potřeba modelovat úbytek chloru ve vodovodní síti. To je možné pomocí nejrůznějších počítačových programů. Jako příklad lze uvést program EPANET. Aby mohlo dojít ke kvalitní kalibraci a verifikaci modelu, je potřeba stanovit rychlostní konstantu úbytku chloru jak pro úbytek chloru v proudu vody, tak úbytek chloru se stěnami potrubí. [1, 2, 3]

Modely vodovodních sítí vykreslující úbytek chloru jsou v dnešní době ve světě časté a žádané (v České Republice je zájem o ně rostoucí). Z těchto důvodů i stanovování rychlostních konstant je časté a s relativně jasným a daným postupem.

## 1.2 CÍL PRÁCE

Primárním cílem práce je stanovení konstanty  $k_b$  pro pitnou vodu, která vstupuje do vodovodní sítě ze dvou vybraných vodojemů a to provedením takzvaného bottle testu. Pro oblast testování vody jsem zvolila vodu z Brna, část Židenice, a z obce Kateřinice. Obec Kateřinice jsem zvolila na základě aktuálního vytváření modelu vodovodní sítě simulující mimo jiné úbytek chloru v ní a současně kvůli řízeným proplachům uskutečněným na síti. Druhá testovaná voda je voda z kohoutku, z Židenic. Tu jsem si vybrala za účelem porovnání vody jednou již chlorem ošetřené a vody, která přišla do styku s chlorem poprvé.

Měření bude provedeno na základě rešerší různých studií z celého světa, díky jimž v diplomové práci uvedu podrobný popis provedení bottle testu. Mimo to bude v práci stručně objasněna reakční kinetika chloru a modelování rozpadu chloru v pitné vodě.

## 2 RYCHLOST ROZPADU CHLORU V PITNÉ VODĚ

### 2.1 CHLOR

#### 2.1.1 Chlor

Chlor se dá považovat za jeden z nejreaktivnějších prvků a ve vodě je velmi dobře rozpustný. Dobře se váže na jiné prvky. Se vzrůstající teplotou se snižuje jeho rozpustnost, když předpokládáme konstantní tlak. Tato reakce je endotermická.



Podle rovnice (1) probíhá hydrolyza chloru na kyselinu chlornou a chlorovodíkovou. Reakce je velmi rychlá a do rovnovážného stavu se dostane během pár vteřin. S neúplnou hydrolyzou lze počítat v případě velmi kyselého prostředí s vysokou koncentrací chloridů.

Důležitým faktem je, že kyselina chlorná, HClO, podléhá fotochemickému rozkladu na slunečním světle. Tento rozklad zapříčiňuje jeden z důvodů úbytku chloru, většinou se však jednat o volnou vodní hladinu, na kterou dopadají sluneční paprsky. Z tohoto důvodu se v dále zmíněném bottle testu mluví o zatmavených reagenčních lahvích. Zmíněná rovnice je tato:

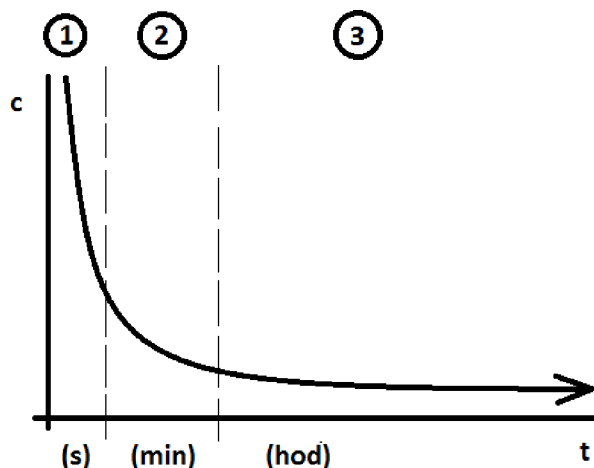


S rostoucím pH vody se zvyšuje rozpustnost chloru ve vodě (v důsledku chemické přeměny na chlornany). Jeho rozpustnost je podmíněna i oxidačně-redukčním potenciálem.

Pokud se ve vodě vyskytuje amoniakální dusík, při chloraci dochází k oxidaci a vzniku chloraminů. Reakce jsou složité a taktéž závisí na pH vody, oxidačně-redukčním potenciálu, počátečním poměrem amoniakálního dusíku a chloru a v neposlední řadě na reakční době. [1, 2, 3]

U chloru rozlišujeme chlor volný, vázaný a celkový. Mezi chlor volný lze zařadit molekulární chlor, chlornany a ClO<sub>2</sub>, mezi vázaný chloraminy a organicky vázaný chlor. Celkový chlor vyjadřuje souhrn volného i vázaného chloru.

Reakční kinetika chloru se dá rozdělit do tří částí, jež jsou zobrazeny na následujícím náčrtu.



Náčrt zobrazuje graf, na jehož ose x je zobrazen čas  $t$  a osa y patří koncentraci chloru  $c$ . Dále je na náčrtku vyobrazena křivka úbytku chloru. Tento úbytek se dá rozdělit do 3. oblastí v závislosti na rychlosti reakcí.

1. oblast - je oblast nejrychleji probíhajících reakcí. Nastává okamžitě po styku chloru s vodou a trvá v řádu sekund, proto je její měření značně obtížné. Koncentrace chloru může během této fáze klesnout v rámci desetin, nebo jednotek.
2. oblast - obsahuje reakce o něco pomalejší a její trvání se pohybuje v rámci minut. Toto měření už jsme schopni zaznamenat mimo laboratorní podmínky. Pokles chloru během této fáze může taktéž být v řádu desetin, nebo jednotek.

Během těchto dvou fází probíhají rychlé reakce chloru s lehce oxidovatelnými složkami vody. Nastávají většinou během desinfekce vody na úpravnách a vodojemech a nebývají pozorovány v distribuční síti.

3. oblast - je oblast nejpomalejších reakcí. Pokles chloru je zaznamenáván v intervalech hodin a pokles je v rámci setin a tisícín.

V této fázi chlor reaguje s méně oxidovatelnými složkami ve vodě a reakce jsou pomalejší. Dochází k dlouhodobé spotřebě zbylého chloru ve vodě. Tyto reakce jsou charakterističtější pro úbytek chloru nastávající v distribuční síti. [4]

Rychlost reakce je ovlivněna množstvím organických a anorganických látek ve vodě, stejně tak jako množstvím chloru ve vodě. Postupně časem dochází k úbytku těchto látek, stejně jako k úbytku chloru, reakce jsou pomalejší a časem téměř zanedbatelné. První dvě fáze reakcí většinou proběhnou ještě v místě úpravy vody (úpravna vody, vodojem), třetí fáze reakcí se týče již pobytu vody v potrubí a reakcí probíhajících v něm. Pro jednotlivé části je pak ideální stanovit jednotlivá  $k_b$ . Hodnota  $k_b$  je nejčastěji stanovována pomocí kinetiky reakcí prvního řádu a provedením bottle testu. Tato problematika je probrána v jiné kapitole.

## 2.1.2 Reakční kinetika

Reakční kinetika se snaží popsat rychlost chemické reakce, analyzuje při tom podněty ovlivňující tuto rychlost. Výsledkem jsou informace o reakčním mechanismu, což jsou elementární kroky, ze kterých se skládá chemická reakce (např jaká vazba se štěpí a jaká vzniká). Rychlostní rovnice představuje závislost reakční rychlosti na koncentraci. Existují rovnice nultého, prvního a druhého řádu. Vyšší řády se pak dají odvodit. Rychlostní konstanta je ovlivněna spoustou faktorů.

Obecnou rovnicí je pak rovnice

$$\frac{dC}{dt} = -kC^n \quad (4)$$

|     |   |                    |
|-----|---|--------------------|
| kde | C | koncentrace (mg/l) |
|     | t | čas (dny)          |
|     | n | řád procesu        |

### ***Reakce prvního řádu***

Pitná voda obsahuje stopy mnoha různých složek, které mají potenciál reagovat s chlorem. Každá z nich však reaguje v jiný čas, některé složky rychleji, jiné pomaleji. Modelovat každou složku zvlášť je velmi nepraktické a obtížné, proto musí dojít ke značnému zjednodušení. Většina modelů stanovuje úbytek chloru dle kinetické rovnice prvního řádu. Jedná se o nejjednodušší rovnici, kteráž to je definována takto ( $n=1$ ) :

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (5)$$

$$C = C_0 \exp(-kt) \quad (6)$$

|     |       |  |
|-----|-------|--|
| kde | C     | koncentrace chloru v čase $t$ (mg/l)                     |
|     | $C_0$ | koncentrace chloru v čase 0 (mg/l)                       |
|     | k     | rychlostní konstanta úbytku chloru ( $\text{den}^{-1}$ ) |
|     | t     | doba zdržení vody v potrubí (dny)                        |

Jde o funkční závislost na době zdržení. Touto rovnicí můžeme získat koncentraci chloru v jakémkoli čase  $t$ . [5]

### ***Reakce druhého řádu***

Rovnice druhého řádu stanovující úbytek chloru může být vyjádřena takto ( $n=2$ ):

$$\frac{dC}{dt} = -k' C^2 \quad (7)$$

Pokud chceme zjistit koncentraci chloru v daný čas, pak musíme rovnici (5) upravit do této podoby:

$$C(t) = \frac{C_0}{1 + C_0 k' t} \quad (8)$$

S rozdílem, že  $k'$  je rychlostní konstanta druhého řádu. [6]



### 2.1.3 Dezinfekce pitné vody chlorem

Použití chloru je jeden z nejčastějších a nejoblíbenějších způsobů dezinfekce vody po celém světě. První zmínky o prosazování využití chloru k tomuto účelu se vyskytly již na přelomu 18. a 19. století a první chlorování vody na našem území bylo v roce 1924. Oblíbenost si získal především díky jeho vysoké baktericidní účinnosti i při malých koncentracích. Dalším významným plusem této látky je vcelku jednoduché použití i kontrola. V neposlední řadě je chlor oblíben pro své silné oxidační účinky (kyselina chlorná, chlornany), které jsou nepostradatelné při odstraňování některých látek z vody. Mezi tyto látky se řadí železo, mangan, sirovodík, některé organické látky. Elementární chlor má zejména chlorační účinky.

Proces chlorace je proces dezinfekce vody, při němž se do vody přidávají sloučeniny chloru, případně elementární chlor. Při opakované chloraci může dojít ke snížení tlumivé kapacity vody a narušení vápenato-uhličitanové rovnováhy. Mezi zmíněné přidávané látky můžeme zařadit například chlornan sodný, vápenné sloučeniny chloru, plynný chlor. Účinnost chlorace je závislá na dávce chemikálie, době styku s vodou. Důležitým faktorem ovlivňující chloraci je též pH vody. S rostoucím pH vody se zvyšuje rozpustnost ve vodě.

Počáteční dávky chloru se pohybují u podzemní vody 0,1 – 0,3 mg/l a u povrchové vody 1,0 – 3,0 mg/l. Požadovaná koncentrace volného chloru v nejbližším místě na síti je v rozmezí 0,05 – 0,3 mg/l.

#### Plynný chlor Cl<sub>2</sub>

Plynný chlor je žlutozelený dráždivý plyn, s 2,5\* vyšší hustotou oproti vzduchu. Do vody se dostává pomocí chlorátoru, kde se přivádí plynný chlor a přichází do kontaktu s vodou, která jej ředí a v níž se chlor rozpouští. Nachlorovaná voda se pak dávkuje do vody upravené. Proces je v režimu tlakovém i podtlakovém.

Při dávkování chloru je potřeba dbát na správné množství chloru potřebného k dezinfekci. To je různé pro každou dávku vod. Dávka musí být dostatečná, aby došlo k dostatečné dezinfekci vody, pokud je dávka velká, přebytek chloru se odstraňuje. Odstranění se provádí provzdušňováním, nebo látkami působícími redukčně, jako je aktivní uhlí, siřičitan sodný a jiné. Dávka chloru závisí na teplotě vody, pH vody, obsahu organických látek, atd. Reakce plynného chloru s vodou vypadá takto:



Za usmrcení bakteriálních buněk je zodpovědná kyselina chlorná, která uvolňuje kyslík a ten je pro buňky zhoubný. Dále je kyselina nestálá. Pitná voda dezinfikována plynným chlorem by neměla být používána dříve než za 2 hodiny.

Výhodou použití plynného chloru jsou nižší provozní náklady, mezi nevýhody je možné zařadit závislost účinnosti na pH a potenciální vznik vedlejších nežádoucích produktů.

### Oxid chloričitý ClO<sub>2</sub>

Jedná se o silně oxidační (nikoli chlorační, na rozdíl od elementárního chloru) činidlo v zásaditém i kyselém prostředí, které může mít podobu červenohnědé kapaliny nebo oranžového plynu. V plynné podobě je chlordioxid rozpustný ve vodě. V podobě kapaliny se jedná o velmi nestálou a explozivní látku, která se připravuje přímo na úpravárnách vody. Její výroba se uskutečňuje pomocí generátorů. Principem je chlorová metoda, což znamená reakce chloritanů s chlorem (11), nebo kyselinou chlorovodíkovou (12).



Stejně jako u plynného chloru dávka závisí na typu vody. U podzemních vod se hodnota pohybuje okolo 0,3 mg/l, u vod povrchových jde o hodnotu 0,4 mg/l. Krom dezinfekce je sloučenina vhodná k odželezování vody.

Látka má také silné oxidační vlastnosti a oproti plynnému chlóru jsou její účinky násobně účinnější. Hlavní výhodou této sloučeniny, oproti plynnému chloru je to, že její dezinfekční účinek není závislý na pH vody. Nevýhodou je již zmíněná výroba sloučeniny na místě dezinfekce, s tím souvisí i provozní náklady, které jsou vyšší. Další nevýhodou chloru v této formě je nižší rozpustnost látky ve vodě.

### Chlornan sodný NaClO

Jako dezinfekční činidlo je používán především u menších úpraven vody. Chlor v této podobě se vyskytuje u menších zařízení především kvůli minimální náročnosti na obsluhu. Dodává se v barelech o objemu 50 litrů.

Již zmíněnou výhodou je menší náročnost ohledně požadavků na obsluhu. Nevýhodou je menší účinnost, v porovnání s plynným chlorem až 7\*. S tím souvisí násobně delší potřeba doby kontaktu s vodou. Chlornanem sodným se zvyšuje pH upravované vody.

Setkáme se s ním v kapitole 4.2. *Případová studie Kateřinice*.

### Chlorné vápno

Jedná se o prášek bílé bary, hrudkovité povah a zápachu, který je snadně zaměnitelný s kyselinou chlornou. Jelikož se jedná o směs dvou kyselin, snadno odštěpuje kyslík a působí oxidačně.

Uskladňuje se v uzavřených nádobách za nepřístupu světla, jelikož na slunečním světle odštěpuje kyslík a to poměrně rychle, především za přítomnosti kysličníku uhličitého. Ani v nich však není stále.

## Chloramin

Tak zvaný monochloramin se pro účely dezinfekce používá ve zředěném roztoku. Pro dezinfikování vody se využívá v nízké koncentraci. Jeho přidání do vody způsobuje zbarvení vody do zelena.

Výhodou monochloraminu oproti volnému chloru je větší stabilita, menší tendence reagovat s organickými materiály za tvorby chlorovaných uhlovodíků. Další výhodou je to, že voda po přidání chloraminu nemá zápach, typický pro chlorovanou vodu. Nevýhodou je, že při velkých dávkách může být toxický. [1, 2, 3]

## **2.2 MODELOVÁNÍ ROZPADU CHLORU VE VODĚ BĚHEM JEJÍ DISTRIBUCE POTRUBÍM**

Jak již bylo zmíněno, pitná voda obsahuje stopy mnoha různých složek a mikroorganismů, které mají potenciál reagovat s chlorem. Každá z nich však potřebuje k reakci jinou dobu styku s chlorem. Některé reakce jsou rychlejší a jiné pomalejší. Modelovat každou složku zvlášť je velmi obtížné a proto musí dojít ke značnému zjednodušení. Vlivy na úbytek chloru v potrubí mají tyto složky:

- kvalita vody
- počáteční koncentrace volného chloru
- materiál potrubí
- koroze potrubí
- biomasa na stěnách potrubí

Tyto složky obsaženy ve dvou skupinách: 1) úbytek chloru podél stěny potrubí – materiál potrubí, koroze potrubí, přilehlá biomasa, 2) úbytek chloru v proudu vody – kvalita vody. Třetí zvláštní skupinou je 3) radiální rozdělení chloru ve vodě v potrubí (často pomíjené). Toto jsou faktory ovlivňující rychlost úbytku chloru v pitné vodě, parametr  $k$ . Rychlost úbytku chloru ve vodovodní síti je ovlivněn hodnotou počáteční koncentrace volného chloru (rychlostní konstanta úbytku chloru je funkcí počáteční koncentrace chloru). Čím menší je počáteční koncentrace chloru, tím vyšší je jeho následná spotřeba. Taky je možno říct, že čím větší je počáteční koncentrace volného chloru, tím menší je hodnota rychlostní konstanty a sklon křivky prokládající body je mírnější. [4]

Komplexní modely je ideální modelovat v počítačovém programu, například EPANET. Ten je dobrým a často využívaným programem při kalibraci a verifikaci simulačních modelů vodovodních sítí. Tyto dva kroky bývají v literatuře probírány společně. Při obou procesech probíhá porovnávání výsledků naměřených na síti a vypočtených získaných pomocí simulací modelu. U kalibrace se pak postupně mění parametry modelu tak, aby výsledné hodnoty získané simulací byly co nevíce podobné hodnotám z měření na síti.

Před samotnou kalibrací modelu kvality vody musí proběhnout, a to co nejprecizněji, kalibrace hydraulického modelu. Pro zjednodušení bývá u kalibrací použita reakční kinetická rovnice prvního řádu, pro nalezení rychlostní konstanty  $k$ :

$$C = C_0 \exp(-kt) \quad (6)$$

|     |       |   |
|-----|-------|---|
| kde | $C$   | koncentrace chloru v čase $t$ (mg/l)                                  |
|     | $C_0$ | koncentrace chloru v čase 0 (mg/l)                                    |
|     | $k$   | rychlostní konstanta úbytku chloru prvního řádu ( $\text{den}^{-1}$ ) |
|     | $t$   | čas (dny)   |

Tato rovnice je světově nejpoužívanější z důvodu její jednoduchosti.

Jak již bylo řečeno, úbytek chloru v síti je podmíněn několika faktory. Nejdůležitější z nich jsou: úbytek chloru v proudu vody ( $k_b$ ) a reakcemi chloru s částicemi ulpěnými na stěnách potrubí ( $k_{w1}$ ). Složky bývají často modelovány odděleně, dohromady však ovlivňují rychlost úbytku chloru. Nejjednodušší je definovat konstantu  $k$  jako součet konstant  $k_b$  a  $k_w$ :

$$k = k_b + k_w \quad (13)$$

$$k_w = \sum k_{wi} \quad (14)$$

Jak již bylo řečeno, pro komplexnější kinetický model je dobré použít výpočtový software, například EPANET. Tento model se snaží uvažovat hromadný pohyb mechanismu a počítá i s převodem úbytku chloru v mase vody na úbytek chloru na stěnách potrubí. Tím je jednoduše dosaženo toho, že  $k_w$  je funkcí rychlosti proudění, dimenzí a délkou potrubí a viskozitou, je tedy uvažováno radiální rozdělení chloru v potrubí. Nejedná se však o konstantu  $k_w$  vyjadřující reakci chloru se stěnami potrubí. V textu je hodnota  $k_w$  rozdělena na  $k_{w1}$  (reakce chloru se stěnami potrubí) a  $k_{w2}$  (funkce rychlosti proudění, dimenzí, délky potrubí). Přesto model EPANETu zahrnuje obě tyto konstanty úbytku chloru dle kinetické rovnice prvního řádu. [7, 8]

Nejdůležitější faktory ovlivňující rozklad chloru v potrubí je rozklad chloru v objemu vody, hodnota počáteční koncentrace volného chloru a možný vliv koroze kovů. [4]

Jednotlivé konstanty  $k_b$  a  $k_{w1}$  jsou blíže popsány v následujících kapitolách.

### 2.2.1 Úbytek chloru podél stěny potrubí $k_{w1}$

Hůře stanovitelnou konstantou  $k$  stanovení je konstanta  $k_{w1}$ . Ta se totiž skládá z několika dílčích složek  $k_{w11}$ ,  $k_{w12}$ ,  $k_{w1n}$ . Mezi tyto složky můžeme zahrnout například vliv materiálu potrubí na rychlost rozpadu chloru, nebo biomasu přilehlou ke stěnám potrubí, která reaguje s chlorem. Jednou z možných složek může být též rez v potrubí.

### Vliv materiálu

Vliv materiálu potrubí na úbytek chloru v síti je rozdílný na základě materiálu. Pro stanovení tohoto faktu musely být provedeny laboratorní testy na novém potrubí. Syntetické materiály potrubí mají po několika oplaších vodou malý vliv na rychlost rozpadu chloru. Mezi materiály PP, PVC, HDPE, GRP při prvním kontaktu materiálu s chlorovanou vodou nabývá rychlostní konstanta největší hodnoty pro potrubí z PP. Vliv syntetického materiálu je zanedbatelný, zatímco vliv kovového materiálu by měl být brán v potaz.

### Vliv biofilmu

Přisedlý biofilm na stěnách potrubí ovlivňuje úbytek chloru v potrubí. Hodnota úbytku chloru je závislá na složení biofilmu. Čím vyšší je koncentrace organických látek ve vodě, tím vyšší je rychlostní koeficient  $k$ . [4]

V praktické části práce je konstanta  $k_w$  nulová.

## **2.2.2 Úbytek chloru v proudě vody $k_b$**

Oproti stanovování úbytku chloru v daném místě sítě je stanovování úbytku chloru v proudě vody jednodušší. Pokusy o stanovování konstanty  $k_b$  mohou být prováděny v laboratořích, kde hodnoty jako teplota a koncentrace reaktantu jsou snáze kontrolovatelné.

Průběh poklesu koncentrace volného chloru se dá rozdělit do 3. oblastí v závislosti na rychlosti reakcí: Oblast nejrychleji probíhajících reakcí, která nastává okamžitě po styku chloru s vodou a trvá v řádu sekund. Následují o něco pomalejší reakce a jejich trvání se pohybuje v rámci minut. Během těchto fází probíhají rychlé reakce chloru s lehce oxidovatelnými složkami vody. Nastávají většinou během desinfekce vody a nebývají pozorovány v distribuční síti.

Poslední fází jsou nejpomalejších reakce. Úbytek chloru je zaznamenáván v intervalech hodin a pokles je v rámci setin a tisícín. V této fázi chlor reaguje s méně oxidovatelnými složkami ve vodě a reakce jsou pomalejší. Dochází k dlouhodobé spotřebě zbylého chloru ve vodě. Tyto reakce jsou charakterističtější pro úbytek chloru nastávající v distribuční síti.

Úbytek chloru v množství vody jako takové se měří zaznamenáváním úbytku chloru v časových intervalech ze skleněných lahví (lahev = bottle), které jsou předem naplněny vzorky testované vody. Toto měření je obvykle nazýváno jako „bottle test“, případně „jar test“. [8] Cílem měření je stanovit rychlostní konstantu  $k_b$ , která je závislá pouze na složení dopravované vody, její teplotě, přístupu světla. Tímto testem se eliminuje vliv povrchu potrubí (materiálu, přilehlé biomasy, koroze, sedimentů). [7]

Úbytek chloru může být modelován skrz kinetickou reakci prvního řádu. Hodnota  $k_b$  závisí na kvalitě testované vody, teplotě vody a obsahu celkového organického uhlíku ve vodě a stanovuje se na základě experimentálního měření. [4]

### 2.2.3 Rozdělení matematických modelů

Každý matematický model může uvažovat s reakcemi jiného řádu a každý výpočet rychlostní konstanty může být ovlivněn několika vstupujícími parametry. Může se pak jednat například o reakci prvního řádu o třech parametrech.

Tabulka 2.2.3 Přehled možných matematických modelů

| Řád reakce | Počet parametrů | Ovlivňující parametry                    |
|------------|-----------------|--|
| 1. řád     | 3 parametry     | Reakce chloru v objemu vody jako takovém |
|            |                 | Reakce chloru se stěnami potrubí         |
|            |                 | Radiální rozdělení chloru v potrubí      |
|            | 2 parametry     | Reakce chloru v objemu vody jako takovém |
|            |                 | Reakce chloru se stěnami potrubí         |
|            | 1 parametr      | Reakce chloru v objemu vody jako takovém |
| n-tý řád   | 3 parametry     | Reakce chloru v objemu vody jako takovém |
|            |                 | Reakce chloru se stěnami potrubí         |
|            |                 | Radiální rozdělení chloru v potrubí      |
|            | 2 parametry     | Reakce chloru v objemu vody jako takovém |
|            |                 | Reakce chloru se stěnami potrubí         |
|            | 1 parametr      | Reakce chloru v objemu vody jako takovém |

Reakce chloru v objemu vody jako takovém – chlor reaguje s mikroorganismy ve vodě a jeho koncentrace je závislá na čase (v textu zmíněno jako konstanta  $k_b$ )

Reakce chloru se stěnami potrubí – chlor reaguje se stěnami potrubí. Může se jednat o reakci chloru se zkorodovaným potrubím, nebo též reakci chloru s usazeninami a vzniklým biofilmem přilehlým na stěnách potrubí (v textu zmíněno jako konstanta  $k_{w1}$ ).

Radiální rozdělení chloru v potrubí – rozdělení chloru a jeho doprava ke stěnám potrubí. Tento faktor je ovlivněn turbulencemi vzniklými v potrubí (v textu zmíněno jako konstanta  $k_{w2}$ ).

Jelikož se práce zabývá stanovením konstanty  $k_b$  pro potrubní úseky na síti, tudíž stanovením rychlostní konstanty ovlivněné reakcí chloru v proudu vody, může být uvažováno s reakcí prvního řádu o jednom parametru.

Důležitost vlivu reakcí na potrubí může být stanoveno měřením na síti, stejně tak i v laboratoři. Pokud je pokles chloru na síti rychlejší než v laboratoři, je to způsobeno vlivem usazenin na potrubí. Pokud se jedná o významný rozdíl, je lepší použít rovnici s 2 nebo 3 parametry. [6]

## 3 BOTTLE TEST

### 3.1 PRAKTICKÉ PŘÍKLADY

V níže uvedeném textu uvedu pár studií ze světa, které se danou tématikou zabývají. Rešerše se zaměřují především na přesné provedení bottle testu a stanovení rychlostní konstanty  $k_b$ . Z následujících příkladů vyplývá, že měření úbytku koncentrace volného chloru a následné stanovení rychlostní konstanty  $k_b$  se dělá po celém světě téměř totožně, s drobnými odchylkami. Většina laboratorních měření vychází z postupu zpracovaném v článku Factors which control bulk chlorine decay rates, James C. Powell a další z roku 1999.

U jednotlivých pokusů je rozdíl především ve způsobu uskladnění vzorků vody (reagenční lahve, kyslíkové lahve..), způsoby jejich přípravy na test (způsob vymytí), délka testu a intervaly měření na jednotlivých vzorcích (individuální dle vodovodní sítě a doby zdržení), počáteční koncentrace. Zbytek měření je stejný nebo podobný.

Studie stanovují  $k_b$  pomocí rovnice pro reakci prvního řádu, některé z nich porovnávají reakce různých řádů mezi sebou.

#### *Advanced Water Distribution Modeling And Management, Bentley Systems, T. M. Walski, D. V. Chase a další*

V této knize je proces bottle testu popsán Aaronem Bacallem a je shrnut do 4 bodů, kdy každý z nich se skládá z dílčích úloh:

#### 1. Příprava

- Plánování délky experimentu. Doba měření úbytku chloru musí mít smysl - délka testu by měla být úměrná délce doby zdržení vody v distribuční síti
- Získání nutných materiálů, nutných pro experiment. (Jedná se jak o informace o síti, tak termostat, skleněné lahve, reagentie, aj.)
- Umytí lahví tak, aby byly možné použít pro měření. Lahve se musí vymýt chlorovanou vodou a následně důkladně propláchnout destilovanou vodou.
- Přichystání reagentií a pracovního prostoru
- Přípravení protokolu k zaznamenávání průběhu měření a výsledků

#### 2. Sběr vzorků

- Odebrání vody z místa, kde vstupuje do distribuční sítě (vodojem, úpravna vody - specifické pro každou síť)
- Naplnění a uzavření lahví bez přístupu vzduchu a bez vzniku vzduchové bubliny v lahvi



- Po naplnění lahví začít měřit čas

### 3. Testování vzorků

- Uskladnění vzorků ve tmě s udržováním konstantní teploty (např. vodní lázeň, termostat)
- V určených časech odebrat vzorky a provést měření
- Zaznamenání času a koncentrace volného chloru

### 4. Zpracování dat

- Vykreslení dat do grafů – průběh koncentrace chloru v závislosti na čase při dané teplotě, srovnání průběhů úbytku chloru dle teplot aj.
- Zpracování dat k určení koeficientu rozpadu chloru

### Určení délky měření

Určení délky bottle testu a určení intervalů v jakých bude měření provedeno je jedno z nejdůležitějších rozhodnutí. Oba faktory ovlivní chyby spojené s experimentálním určením koeficientu rychlosti rozpadu chloru. Doba délky měření by měla odpovídat době transportu vody v síti k zákazníkovi. Je tedy nesmyslné měřit pokles koncentrace chloru 48 h tam, kde je doba zdržení vody v síti 24 hodin.

Interval měření úbytku chloru na jednotlivých vzorcích by měl být úměrný rychlosti reakcím, které ve vodě probíhají. Z počátku by měl být interval měření jednotlivých vzorků rychlejší a následně zvolňovat.

### Příslušenství

Na základě metody měření se volí velikost nádob na vodu. Ta se může pohybovat mezi 20-100 ml. U metody DBP se většinou užívají lahve menšího objemu. Je třeba brát v potaz, že objem i množství lahví musí být dostatečné pro zdvojené měření. Duplicitní měření vzorků je prováděno z důvodu zmenšení chyb, ke kterým by mohlo v průběhu měření dojít (ze stejného důvodu je prováděno i měření jednoho vzorku na dvou kolorimetrech).

### Umytí lahví

Láhve by měly být umyté před začátkem měření. Často bývají nachystány na poslední chvíli, což způsobuje zhoršení naměřených dat. Nádoby by měly být nachystány tak, aby se nepodílely na reakci způsobující úbytek chlóru. To by mohlo nastat reakcí chloru s ulpělými organickými či anorganickými látkami na stěnách lahví. Tomu se můžeme vyvarovat naplněním lahví silným roztokem desinfekčního prostředku (10 mg/l) a ponecháním po dobu 24 hodin a následného umytí v destilované vodě.

Voda je často odebírána na odtoku z úpravny vody, při vstupu do sítě, není to však závazné. Lahve by měly být po naplnění rychle uzavřeny bez přítomnosti vzduchové bubliny.

Experiment začíná, když je uzavřena a uskladněna poslední láhev ve tmě, za udržování konstantní teploty.

Nesmí se zapomenout ale na to, že koeficient  $k_b$  je funkcí vody proudící v potrubí nebo vodojemu, ne funkcí potrubí a vodojemu jako takového. [9]

### ***Factors which control bulk chlorine decay rates, Jmes C. Powell a další z roku 1999.***

Jelikož neexistuje standardizovaný postup *bottle* testu, vznikl postup, kterým se autoři snažili test popsat a sumarizovat.

Tento článek popisuje postup *bottle* testu, zvaného též *jar test* zhruba v 5 krocích:

1. Skleněné lahve byly naplněny destilovanou vodou, která byla namíchána s koncentrovaným roztokem chlornanu tak, aby koncentrace volného chloru byla 10 mg/l. Naplněné skleněné lahve se nechaly odstát 24 hodin. Pak byly vyprázdněny, vypláchnuty destilovanou vodou a nechaly se uschnout.
2. 2,5 litrová Winchester láhev (typ laboratorního skla) byla naplněna vzorkem vody a nechala se odstát 15 minut. To zajišťuje homogenitu vody.
3. Vzorek se rozdělil do osmi 125-ml tmavých skleněných lahví se skleněnou zátkou.
4. Lahve byly uskladněny v termostatu, nastaveném na teplotu vzorku vody. Vzorky odebrané v terénu byly uloženy na místě do termostatu a přeneseny do laboratoře.
5. Měření se provádí v intervalech, které by měly být ideálně nastaveny tak, aby koncentrace chloru klesla o 10% počáteční hodnoty.
6. Konstanta  $k_b$  byla pak vypočítána programem Visual Basic macro, který optimalizoval hodnotu pomocí metody nejmenších čtverců tak, aby minimalizoval odchylku mezi modelovanými a pozorovanými koncentracemi chloru.

Veškeré měření na konkrétní síti bylo provedeno kapesním kolorimetrem firmy Hach. Všechny vzorky byly rozděleny do 2 kyvet a každá z nich dvakrát a přeměřena na dvou kolorimetrech. Zdvojení měření redukovalo chyby a zajistilo kvalitnější měření. Analýza zahrnovala opakované měření. Všechny kolorimetry byly kontrolovány alespoň jednou týdně v době jejich používání, ale vždy byla odchylka  $\pm 0,02$  mg/l od předpokládané hodnoty.

Všechny teplotní měření byly provedeny standartním rtuťovým teploměrem (přesnost  $\pm 1^\circ\text{C}$ ) a veškeré hodnoty pH byly měřeny s přesností  $\pm 0,02$  pH.

V tomto případě se teploty vody u jednotlivých testů pochybovaly mezi 4-20 °C. [10]

***Evaluation and Simulation of Residual Chlorine as an Indicator of Microbial Contamination in Drinking Water Distribution Systems, případová studie Middle Governorate of the Gaza Strip-Palestine , Said T. El-Aklok,2015***

Tato studie se zabývá územím pásu Gazy a palestinským pobřežím. Autor se odkazuje opět na provedení bottle testu dle Powella. Časové kroky zvolené mezi jednotlivým měřeními byly konstantní, a to 2 hodiny, po dobu 12 hodin.

Pro stanovení volného chloru v pitné vodě byla použita metoda N, N-diethyl-p-fenylendiamin (DPD). Ošetření skla bylo zajištěno tím, že všechny skleněné nádoby byly vymyty roztokem, připraveného přidáním 1 ml desinfekčního prostředku s obsahem chloru do 1 litru vody. Po vymytí lahví roztokem, byly skleněné nádoby několikrát důkladně opláchnuty destilovanou vodou a před použitím byly usušeny.

Konstanta  $k_b$  byla dopočtena na základě reakce prvního řádu. [11]

***Residual Chlorine Decay Simulation in Water Distribution System***

Na 7. Mezinárodním sympoziu Water supply technology v Yokohamě v roce 2006 byl představen výzkum s názvem Residual Chlorine Decay Simulation in Water Distribution Systém. V tomto výzkumu byl taktéž proveden bottle test, a to v Osace.

Zde se pohybovala počáteční teplota vody okolo 26°C. Kolorimetrické tuby sloužící k detekci plynu byly naplněny 25 ml vody a těsně uzavřeny. Následně byly zatmaveny a nechaly stát v termostatické komoře se stanovenou teplotou. Měření probíhalo následujících 24 hodin každou hodinu.

V článku se zabývají jak úbytkem chloru v proudu vody, tak úbytkem chloru způsobeným reakcemi se stěnami potrubí. Pro každou z konstant vyjadřující rychlost reakcí použili jiný typ výpočtu. Pro výpočet konstanty  $k_b$  byla použita rovnice reakce prvního řádu, pro rychlostní koeficient úbytku chloru na základě reakcí se stěnami potrubí byla zvolena reakce nultého řádu.

Ke zpracování dat byl použit program EPANET2. [12]

## ***Modelling of chlorine decay in municipal water supplies, Fang Hua, J. R. West, R. A. Barker a C. F. Forster***

V článku se autoři taktéž zabývali bottle testem. Vzorky byly vyšetřeny v rozmezí teplot 6,9,12,15,18 a 20°C. Test probíhal na 3 typech vod – voda z vodojemu, voda z kohoutku a dochlorovaná voda v laboratoři. Vzhledem k omezením dostupného zařízení bylo měření provedeno v různých dnech při různých teplotách vody. Aby se minimalizovaly účinky změn ve kvalitě vody, testy byly provedeny jednou týdně a opakovány pro jednu teplotu. Před zahájením jakéhokoliv odběru vzorků byly všechny použité nádoby vyčištěny. Čištění zahrnovalo jejich promývání v destilované vodě a přes noc naplnění roztokem o koncentraci chloru 10 mg/l. Následně byly nádoby vypláchnuty destilovanou vodou a nechaly se uschnout.

Vzorky vody byly uskladněny ve skleněných lahvích o objemu 250 ml a uskladněny při fixních teplotách v tmavých lahvích. Počet připravených lahví byl založen na délce pokusu, přičemž byla použita jedna láhev na každé měření. Koncentrace volného chloru byly měřeny na duplikátních dílčích vzorcích (o objemu 10 ml) přidáním N, N-diethyl-p-fenylendiaminu (DPD). Zabarvení bylo měřeno kolorimetrem Hach. Přesnost kolorimetrů byla pravidelně kontrolována na základě standardů postupů daných výrobcem. Bylo zjištěno, že odchylky jsou v rozmezí  $\pm 0,02$  mg / l.

Časová posloupnost koncentrace chloru byla měřena v laboratoři na dochlorované vodě (počáteční hodnota o koncentraci 0,5 mg/l) o počáteční teplotě 12°C a to v různých intervalech. Během prvních 10 hodin proběhly 3 měření, mezi 20. a 30. hodinou proběhla také 3 měření, další proběhla v 45., 55, 70 a 80. hodině.

K výpočtu konstant  $k_b$  byla použita rovnice pro reakci prvního řádu. [13]

### **3.2 PODROBNÝ NÁVOD NA PROVEDENÍ BOTTLE TESTU**

Měření může být provedeno ve dvou způsobech. Příprava a počáteční manipulace se vzorky je pro každé měření jiné, tudíž v následujících odstavcích bude popsáno každé zvlášť. Měření jako takové je shodné v obou případech a proto bude popsáno jen jednou.

První z možností měření je měření na vzorcích vody, u které se po odebrání snažíme zachovat teplotu přesně takovou, v jaké se při odebrání vzorek vyskytoval a měření úbytku chloru může začít okamžitě za předpokladu, že voda obsahuje měřitelné množství chloru.

Druhou možností měření je měření, kdy se vzorky vody nabere do nádoby, která se dá následně vychladit na požadovanou teplotu. V momentě kdy je celý objem vody vychlazen na požadovanou teplotu, aplikuje se do vody chlor o námi zvolené počáteční koncentraci. Pak dojde naplnění reagenčních lahví a začátku měření.

### 3.2.1 Teplota shodná s teplotou na síti

#### *Příprava*

##### Prostor

- Vyklizení dostatečného prostoru pro nástroje a manipulaci při práci
- Přichystání a zapojení termostatů
- Přichystání plochy pro manipulaci s kyvetami, reagensiemi a kolorimetry
- Přichystání dostatečného množství kapesníků/ suchých hadříků na otírání kyvet

##### Reagenční lahve

- Vymytí roztokem vody s vyšším obsahem chloru, nebo tímto roztokem naplnit a přes noc ponechat odstát
- Následně 3x důkladné vypláchnutí destilovanou vodou
- Uschnutí
- Ztmavení lahví – např. alobalem tak, aby do lahve nepronikalo světlo
- Přichystání na cestu ke zdroji testované vody

##### Kolorimetr a kyvety

- Před prvním použitím vypláchnutí roztokem vody s vysokou koncentrací chloru
- Následně důkladné vypláchnutí destilovanou vodou
- Před jednotlivým měřením vždy vypláchnutí měřeným vzorkem vody
- Nakalibrování kolorimetru – provést před každým měřením na měřeném vzorku vody před přidáním reagensie

- tisk protokolů

#### *Návod k provedení*

- Převezení 100 ml ztmavených reagenčních lahví k místu odběru
- Změření se teploty vody v síti, změření pH
- Vypláchnutí reagenčních lahví vodou ze zdroje
- Naplnění ztmavených reagenčních lahví testovanou vodou
- Po naplnění poslední lahve uzavírání skleněnou zátkou tak, aby v žádné lahvi nedošlo ke vzniku vzduchové kapsy (prodleva mezi naplněním a uzavřením reagenčních lahví je důležitá kvůli vyprchání mikroskopických bublinek vzduchu, které vznikly při plnění lahve)

- Měření chloru na vzorku odebrané vody ze zdroje – tyto hodnoty jsou hodnoty naměřené v čase 0
- Měření času
- Převezení lahví s testovanou vodou v termotašce na místo testu
- Po příjezdu umístění lahví do termostatu, který je nastaven na stejnou teplotu vody, jako má voda při odběru
- Měření v předem zvolených intervalech

### 3.2.2 Zvolená teplota testované vody

#### *Příprava*

##### Prostor

- Vyklizení dostatečného prostoru pro nástroje a manipulaci při práci
- Přichystání a zapojení termostatů na teploty, při kterých budou vzorky uskladněny
- Přichystání plochy pro manipulaci s kyvetami, reagensy a kolorimetry
- Přichystání dostatečného množství kapesníčků/ suchých hadříků na otírání kyvet

##### Reagenční lahve

- Vymytí roztokem vody s vyšším obsahem chloru, nebo tímto roztokem naplnit a přes noc ponechat odstát
- 3x důkladné vypláchnutí destilovanou vodou
- Uschnutí
- Přichystání materiálů na zatmavení reagenčních lahví – například alobal

##### Kolorimetr a kyvety

- Před prvním použitím vypláchnutí roztokem vody s vysokou koncentrací chloru
- Následné důkladné vypláchnutí destilovanou vodou
- Před jednotlivým měřením vypláchnutí měřeným vzorkem
- Nakalibrování kolorimetru – provést před každým měřením na měřeném vzorku vody před přidáním reagentie

##### Kanystry

- Zvolení objemu kanystrů dle měření (zachování pohodlné manipulace)
- Před naplněním testovanou vodou je potřeba vymytí roztokem vody s chlorem
- Následné důkladné vypláchnutí vodou destilovanou
- Nachystání k převozu

- tisk protokolů

### ***Návod k provedení***

- Převezení kanystrů na místo odběru
- Vypláchnutí kanystrů vodou ze zdroje
- Naplnění kanystrů měřenou vodou
- Převezení naplněných nádob na místo měření
- Uskladnění do termostatů, které jsou předem nastaveny na danou teplotu
- Vyčkání dostatečně dlouhou dobu, aby objem v celé nádrži kanystrů byl vytemperován na požadovanou teplotu (tato doba je rozlišná – závisí na objemech kanystrů a počáteční teplotě vody)
- Následné změření koncentrace volného chloru a pH
- Pokud koncentrace není pro měření dostatečná, následuje dochlorování vody přidáním chloru, například roztokem chlornanu sodného, známého a běžně dostupného jako Savo
- Promíchávání dochlorované vody, ideálně tak, aby nedocházelo k jejímu provzdušňování
- U promíchaného vzorku změření koncentrace volného chloru, jestli je pro nás dostatečná
- Pokud ano měření se dá považovat za měření v čase 0 a dojde k rozletí vody do připravených reagenčních lahví, které se nechají odstát (čas sloužící k vyprchání bublin v roztoku vzniklých při naplňování reagenčních lahví)
- Zazátkování, opět tak, aby nevznikla v lahvi vzduchová kapsa
- Zazátkované a naplněné reagenční lahve se zabalí tak aby do nich neproniklo světlo
- Uložení do termostatu
- Měření pokračuje v předem zvolených intervalech

### ***DPD***

Ke stanovení koncentrace volného a celkového chloru kapesním kolorimetrem Hach je použita metoda DPD. DPD = N-N-diethyl-1,4-fenylendiamin, používá se jako indikátor. Při přidání reagensů do vody nastává okamžitá reakce, při které dochází ke zbarvení vody do červena. Metoda je ovlivněna hodnotou pH, které by se mělo pohybovat okolo hodnoty 7. Příliš nízké, i příliš vysoké pH ovlivní správnost naměřených výsledků. Druhým faktorem ovlivňující výsledky této metody je teplota, při které dochází k měření. S vyšší teplotou se zvyšuje rychlost reakcí a proto při vyšších teplotách je potřeba provést měření rychle. [4]

### 3.2.3 Průběh měření

- Vytáhnutí reagenční lahve a uzavření termostatu
- Rozletí vody do kyvet – kalibrace kolorimetru, měření volného chloru, měření celkového chloru (měření volného i celkového chloru by mělo být duplicitní, tzn. dvě kyvety sloužící k měření volného chloru, dvě sloužící k měření chloru celkového)
- Nasypání reagencí do kyvet pro měření volného a celkového chloru
- Promíchávání reagencí s vodou (volný chlor cca 30 s, celkový chlor zhruba 1 minutu)
- Očištění kyvet do sucha a čista
- Vložení kyvety č. 1 sloužící k měření volného chloru do kolorimetru č. 1, stejně tak vložení kyvety č. 2 sloužící k měření volného chloru do kolorimetru č. 2 – měření v čase  $t$
- Zaznamenání hodnot do protokolu
- Vyměnění kyvet – kyveta č. 1 se vloží do kolorimetru č. 2 a naopak, změří se další dvě hodnoty koncentrace volného chloru
- Provedení stejného měření u kyvet se vzorkem sloužícím ke změření koncentrace chloru celkového
- zaznamenání hodnot
- Vyprázdnění kyvet
- Vytáhnutí reagenční láhve s kontrolním vzorkem vody
- Změření teploty a pH
- Vypláchnutí kyvet touto vodou
- Rozletí vody do kyvet z reagenční lahve (kyveta ke kalibraci kolorimetru, 2 kyvety pro měření volného chloru, 2 pro měření chloru celkového)
- Přidání reagencí
- Promíchání reagencí stejně jako u vzorku vody ze sítě
- Očištění kyvet do sucha a čista
- Proveďte se měření, opět stejně jako u vzorku ze sítě: kyveta č. 1 sloužící k měření volného chloru se vloží do kolorimetru č. 1, stejně tak kyveta č. 2 sloužící k měření volného chloru se vloží do kolorimetru č. 2 – měření v čase  $t$
- Zaznamenání hodnot do protokolu
- Vyměnění kolorimetrů – kyveta č. 1 se vloží do kolorimetru č. 2 a naopak, změří se koncentrace volného chloru
- Stejně zaměnění a změření u kyvet se vzorkem sloužícím ke změření koncentrace chloru celkového
- Zaznamenání hodnot
- Vylití vzorků
- Vylití reagenčních lahví a jejich umístění bokem, aby následně nedošlo k omylu

Pozn.: Kolorimetry budou před každým měřením kalibrovány proti stejnému vzorku vody bez reagenzie.



### 3.2.4 Kontrolní vzorek

Kontrolní vzorek slouží ke kontrole toho, jak správně máme reagenční lahve vymyty a ověření, že naměřené hodnoty nejsou ovlivněny reakcí chloru s částicemi ulpěnými na stěnách reagenčních lahví.

Pomocí destilované vody a roztoku chlornanu sodného v podobě Sava se připraví roztok o zvolené počáteční koncentraci chloru. Tímto roztokem se naplní vymyté reagenční lahve se skleněným uzávěrem. Po naplnění se nechají lahve odstát a poté se zazátkují tak aby nevznikla vzduchová bublina. Následně se lahve zatmaví. Takto vzniklé vzorky se uloží do termostatu. Dále probíhá měření stejné jako měření na vodě ze zdroje.

Výsledné naměřené hodnoty na kontrolních vzorcích by měly ukázat, jak dobře byly reagenční lahve vymyty (je dobré, aby se všechny reagenční lahve vymývaly stejně koncentrovaným roztokem vody s chlorem).

Naměřené hodnoty na těchto vzorcích vody by měly mít konstantní hodnotu. Ta bude naměřena v případě, že ve vodě nedochází k reakcím. Chlor nemá s čím v destilované vodě reagovat, proto, pokud dojde k poklesu koncentrace chloru, je zřejmé, že reakce musela proběhnout s částicemi na stěnách reagenční lahve a tudíž by byla hodnota  $k_b$  ovlivněna i hodnotou  $k_w$ . Jistý pokles koncentrace chloru může být též způsoben vzniklými vzduchovými bublinami ve vzorku testované vody, které mohou vzniknout seskupením mikroskopických vzduchových bublinek, které se do vody dostaly při plnění lahví i míchání roztoku. Pokles by však měl být podobný u všech vzorků, jelikož plnění lahví i míchání roztoku bylo prováděno stejným způsobem.

### 3.2.5 Vzor protokolu

#### 1. část

| PROTOKOL BOTTLE TEST  |  |          |  |
|---|--|----------|--|
| Místo:  |  | Datum:   |  |
|   |  | Teplota: |  |
| <p><b>Pomůcky:</b><br/>1x teploměr<br/>2x termostat<br/>cca 60 x reagencie pro měření volného chloru/ 1 teplota<br/>cca 60 x reagencie pro měření celkového chloru/ 1 teplota<br/>(13+13)x 100 ml reagenčních lahví - 1 teplota<br/>5x kyveta na měření<br/>2x kolorimetr přenosný Hach<br/>čistá látka, nebo papírové kapesníky na ostření kyvet<br/>1x časomíra<br/>destilovaná voda a roztok chloru pro vytvoření kontrolního vzorku</p> |  |          |  |

#### Komentář

##### Reagencie:

1 teplota: (13 + 13) ks počet reagenčních lahví i s kontrolním vzorkem  
\*2 dva měřené vzorky z jedné kyvety  
\_\_\_\_\_ + rezerva  
60 ks celkem pro měření volného chloru  
+ 60 ks pro měření chloru celkového

##### Kyvety:

2 vzorky z vody ze sítě  
2 vzorky kontrolního roztoku  
1 kyveta pro kalibraci přístrojů

### Reagenční lahve:

13 ks – počet dle zvoleného množství měření na vzorcích

13 ks – počet dle zvoleného měření kontrolních vzorků

Objem 100 ml            10 ml = 1 měření

2 měření = 20 ml

kalibrace 10 ml

+ vyplachování

Počet reagensů je odvozen od počtu měření, stejně jako počet reagenčních lahví

## 2. část

| Vzorky ze sítě: |                   |                       |                                    |          |           |          |                                    |           |           |           |          |        |
|-----------------|-------------------|-----------------------|------------------------------------|----------|-----------|----------|------------------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|--------|
| Teplota:        |                   |                       |                                    |          |           |          |                                    |           |           |           |          |        |
|                 |                   |                       | koncentrace CL <sub>v</sub> (mg/l) |          |           |          | koncentrace CL <sub>c</sub> (mg/l) |           |           |           |          |        |
| n               | t <sub>krok</sub> | t <sub>skutečný</sub> | 1. vzorek                          |          | 2. vzorek |          | průměr                             | 1. vzorek |           | 2. vzorek |          | průměr |
|                 | hod               |                       | kol. Č.1                           | kol. Č.2 | kol. Č.1  | kol. Č.2 |                                    | kol. č. 1 | kol. č. 2 | kol. Č.1  | kol. Č.2 |        |
| 1               |                   |                       |                                    |          |           |          |                                    |           |           |           |          |        |
| 2               |                   |                       |                                    |          |           |          |                                    |           |           |           |          |        |
| 3               |                   |                       |                                    |          |           |          |                                    |           |           |           |          |        |
|                 |                   |                       |                                    |          |           |          |                                    |           |           |           |          |        |
|                 |                   |                       |                                    |          |           |          |                                    |           |           |           |          |        |
| n               |                   |                       |                                    |          |           |          |                                    |           |           |           |          |        |

### Komentář

n – počet měření

t<sub>krok</sub> – časový interval mezi jednotlivými t<sub>skutečný</sub> např.: 2:30 hod

t<sub>skutečný</sub> – reálný čas, ve kterém bylo měření provedeno např.: 14:50

kol. č. x – označení kolorimetru

průměr – průměrná hodnota z průměru koncentrací 1. vzorku a průměru koncentrací 2. Vzorku

Cl<sub>c</sub> – koncentrace chloru celkového

Cl<sub>v</sub> – koncentrace chloru volného

Intervaly měření by měly být z počátku měření častější, kvůli rychlejším reakcím chloru a tudíž jeho rychlejšímu úbytku. Časem se reakční doba prodlužuje a tak je možné časové kroky mezi jednotlivými měřeními prodloužit.

Měření dvou vzorků vody z jedné reagenční lahve a měření dvěma kolorimetry je z důvodu zmenšení chyby, která by mohla nastat nepřesným měřením kolorimetru, zašpiněným či poškrábaným sklem kyvety, špatně rozmíchanými nebo usypanými reagensy, atd. Z naměřených hodnot se udělají hodnoty průměrné, díky kterým získáme velikost odchylky měření

Stejně by vypadala tabulka sloužící k měření kontrolního vzorku.

| Kontrolní měření |            |                |                           |          |           |          |                           |           |           |           |          |        |
|------------------|------------|----------------|---------------------------|----------|-----------|----------|---------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|--------|
| Teplota:         |            |                |                           |          |           |          |                           |           |           |           |          |        |
|                  |            |                | koncentrace $CL_v$ (mg/l) |          |           |          | koncentrace $CL_c$ (mg/l) |           |           |           |          |        |
| n                | $t_{krok}$ | $t_{skutečný}$ | 1. vzorek                 |          | 2. vzorek |          | průměr                    | 1. vzorek |           | 2. vzorek |          | průměr |
|                  | hod        |                | kol. Č.1                  | kol. Č.2 | kol. Č.1  | kol. Č.2 |                           | kol. č. 1 | kol. č. 2 | kol. Č.1  | kol. Č.2 |        |
| 1                |            |                |                           |          |           |          |                           |           |           |           |          |        |
| 2                |            |                |                           |          |           |          |                           |           |           |           |          |        |
| 3                |            |                |                           |          |           |          |                           |           |           |           |          |        |
|                  |            |                |                           |          |           |          |                           |           |           |           |          |        |
|                  |            |                |                           |          |           |          |                           |           |           |           |          |        |
| n                |            |                |                           |          |           |          |                           |           |           |           |          |        |

## 4 PRAKTICKÁ ČÁST – PROVEDENÍ BOTTLE TESTU

### 4.1 PŘÍPADOVÁ STUDIE VODOVODU MĚSTA BRNA

#### 4.1.1 Popis vodovodu města Brno

Město Brno získává vodu ze tří zdrojů, konkrétně podzemní voda z Březové nad Svitavou, odkud je voda přiváděna dvěma březovskými přivaděči, dále pak voda upravovaná z Vířské přehrady, upravovaná úpravnou vody Švařec a z řeky Svratky, s úpravou vody v Pisárkách. Hlavní z těchto zdrojů je první zmíněný zdroj, tudíž podzemní voda z Březové nad Svitavou. Doplňkovým zdrojem je Vířský oblastní vodovod – úpravna Švařec. Úpravna v Pisárkách slouží již 17 let jako rezervní zdroj pro mimořádné situace a havarijní případy.

Voda použita k testování byla z části Brno - Židenice, konkrétně z oblasti Staré Osady. Tato oblast se vyskytuje v tlakovém pásmu 1.0, kdy pro toto pásmo slouží tři napájecí uzly. Jedná se o VDJ Holé hory I, VDJ Preslova, případně ÚV Pisárky – ČS II. Toto pásmo je nejnižší pásmo zásobující nejrozsáhlejší oblast města. [14]

#### 4.1.2 Provedení bottle testu Brno

Měření v Brně se konalo 25. a 26. listopadu 2018. Testovaná voda byla odebrána z vodovodního kohoutku v části Brna Židenice. Toto měření bylo provedeno z toho důvodu, aby bylo možné srovnat výsledky naměřené na kohoutkové vodě již jednou chlorem ošetřené a vodě z vodojemu, která přišla do styku s chlorem poprvé (kapitola 4.2. *Případová studie vodovodu obce Kateřinice*). V tomto měření byla korektnost měření ověřována pomocí měření v kyslíkových lahvích.

##### Získání vzorků

Do 10 litrového kanystru byla odebrána voda z vodovodního kohoutku. V druhém stejně objemném kanystru byla uskladněna voda destilovaná. Naplněné kanystry byly uskladněny v termostatu 4 dny předem, před provedením testu. Termostat byl nastaven na teplotu 6 °C, které chlazená voda za 4 dny dosáhla.

##### Příprava lahví

Reagenční i kyslíkové lahve se naplnily silně koncentrovaným roztokem Sava s vodou a nechaly se naplněné odstát po dobu 30 hodin. Poté byla každá lahev 3\* vypláchnuta destilovanou vodou.

##### Chlorace testované vody

Nachlorování vody na počáteční koncentraci volného chloru 1,84 mg/l bylo provedeno Savem original. To se pomocí injekční stříkačky aplikovalo do kanystru s vodou. Kanystr s roztokem byl promícháván zhruba 10 minut přetáčením a překlápěním kanystru všemi směry.

U promíchávání byla snaha vodu co nejlépe promíchat, avšak zabránit u toho jejímu provzdušňování.

### Příprava vzorků

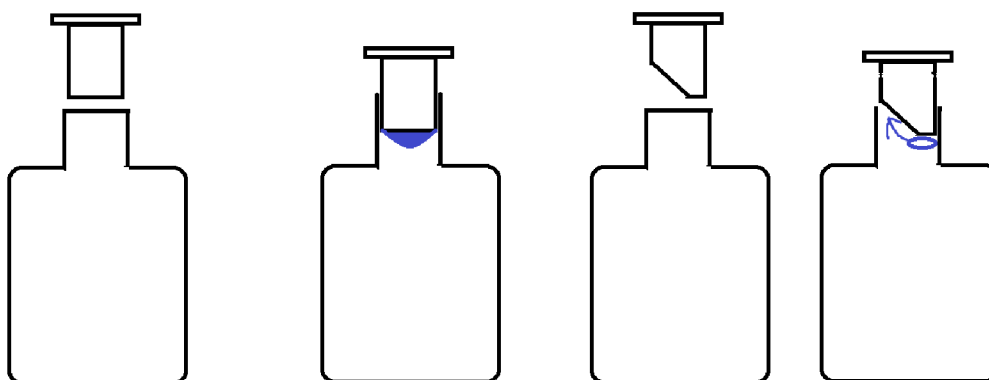
Takto připravenou vodou byla vypláchnuta a poté naplněna každá reagenční lahev, která se před uzavřením nechala odstát zhruba 10 minut, aby mohly vyprchat mikroskopické bublinky vzduchu, které vznikly mícháním a naplněním reagenční lahve. V průběhu čekání se změřily hodnoty v čase „nula“ - teplota, koncentrace chloru volného i celkového. Reagenční lahve se uzavřely, zaobalily vrstvou alobalu a uložily do lednice. Do lednice byly uloženy obráceně, uzávěrem dolů, aby se zabránilo úniku chloru v plynné podobě. Tím, že voda byla předem dostatečně vychlazená, nebylo potřeba dbát na místo uložení vzorků v termostatu. Jediné pravidlo, které bylo u umístění lahví dodrženo, bylo to, aby lahve nebyly u stěny termostatu, ale byly v prostoru.

### Kontrolní roztok

Podobným způsobem byl připraven kontrolní roztok. Reagenční lahve byly opět vymyty silným roztokem nachlorované vody a každá z nich třikrát vypláchnuta destilovanou vodou. Namíchal se roztok kontrolního vzorku, kterým byly reagenční lahve vypláchnuty a následně i naplněny. Reagenční lahve se nechaly odstát. Opět se měřily hodnoty v čase 0. Následující postup byl shodný jako u vzorku vody z vodojemu. Reagenční lahve se uzavřely, obalily vrstvou alobalu a uložily se do termostatu „vzhůru nohama“.

### Kyslíkové lahve

Při tomto měření byly použity kyslíkové lahve. Tyto lahve mají oproti lahvím reagenčním seříznuté víčko, aby při uzavírání lahve nedošlo ke vzniku vzduchové bubliny. Použity byly k ověření, zda to, že je měření provedeno s reagenčními lahvemi, má vliv na vznik vzduchových bublin a úbytek chloru ve vodě. Kyslíkové lahve byly využity k měření vzorku vody z kohoutku, nikoli k měření kontrolního vzorku.



**Obrázek 1 Předpoklad vzniku vzduchové bubliny. Levá polovina - reagenční lahve, pravá polovina - kyslíkové lahve**

## Měření

Dle časového harmonogramu se měřily vzorky. Po vytažení reagenční láhve z lednice se lahev odbalila z alobalu a zkontrolovala se velikost vzduchové bubliny, která za danou dobu v lahvi vznikla, pokud nějaká byla a poznamenala se její velikost. Bubliny mohly vzniknout seskupení dříve mikroskopických bublin (Velikosti bublin se pohybovaly v rozpětí 3-6 mm. V některých se nevyskytovala vůbec). Voda z reagenční lahve se rozlila do kyvet a ty se jí vypláchly. Kolorimetr se nakalibroval na nulu a změřila se hodnota volného i celkového chloru. Naměřené hodnoty se zaznamenaly do protokolu. Měření bylo ukončeno kontrolou dveří lednice, jestli jsou správně uzavřeny. Tento postup byl uplatněn u měření každého vzorku. Kyvety byly měřené pouze jedním kolorimetrem, z důvodu nedostatečného množství přístrojů. Stejně tak bylo provedeno měření pouze za pomoci dvou kyvet. Toto opatření bylo provedeno ze stejného důvodu, jako bylo provedeno měření pouze na jednom kolorimetru.

Dvojité přeměření vzorku se dělalo jen občasně, pro kontrolu, nebo při naměření hodnoty, která vybočovala z předpokladu. V kapitole *4.1.4 Výsledky měření a závěr* jsou vyhodnocovány průměry naměřených hodnot.

## *Fotodokumentace*



Obrázek 2 Porovnání tvaru reagenční lahve (vlevo) a kyslíkové lahve (vpravo)



Obrázek 3 Vzduchová bublina v kyslíkové lahvi



### 4.1.3 Zpracování naměřených hodnot

Výsledné naměřené hodnoty byly zpracovány do tabulek. Tabulka vždy zobrazuje počet měření, teplotu vzorku. Tabulka obsahuje dva oddíly s hodnotami, oddíl s hodnotami naměřenými a oddíl s hodnotami vypočtenými. V části s naměřenými hodnotami je zobrazen časový rozestup mezi jednotlivými měřeními zvlášť pro vzorky ze sítě a zvlášť pro kontrolní vzorky. Naměřené hodnoty  $Cl_c$  a  $Cl_v$  zobrazují průměrnou hodnotu koncentrací chloru v mg/l v daný časový krok. Jedná se o hodnoty naměřené v daný čas, případně průměr, který je z hodnot získaných dvojím přeměřením jednoho vzorku. Přeměřování koncentrace z jednoho vzorku v daný čas bylo provedeno jen v případě, že výsledek měření vybočoval z předpokladu.

Oblast vypočtených hodnot je stejně jako oblast naměřených hodnot rozdělena na část s hodnotami pro vzorky z vody ze sítě a část s hodnotami platící pro kontrolní vzorek. V této oblasti se nachází dva druhy přeškrtnutých polí. Pokud se jedná o buňku přeškrtnutou pomlčkou, znamená to, že hodnota nebyla měřena. Jedná-li se o pole přeškrtnuté čárkovanou čarou uhlopříčně, jedná se o pole, ve kterém chybí dopočtená hodnota. Ta není dopočtena cíleně, jedná se o hodnoty týkající se počátečních okamžitých reakcí chloru ve vodě, bližší objasnění následuje níže v této kapitole. Hodnoty  $Ct_c$  a  $Ct_v$  jsou hodnoty dopočtené pomocí jedno parametrické kinematické rovnice prvního řádu pro stanovení hodnoty  $Ct$ :

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (6)$$

kdy:  $c_0$  počáteční koncentrace chloru (mg/l)  
 $t$  doba uplynulá od měření v čase 0 (dny)  
 $k$  rychlostní koeficient rozpadu chloru ( $\text{den}^{-1}$ ), v tomto případě roven koeficientu  $k_b$

Koeficient  $k_b=k$  byl stanoven pomocí řešitele v programu Excel na základě rozdílu ( $Cl_c-Ct_c$ ), případně ( $Cl_v-Ct_v$ ), tak, aby součet všech jejich rozdílů  $\Delta c$  byl co nejmenší. Výsledná suma rozdílů  $\Delta c$  (součet všech rozdílů  $Cl_i-Ct_i$ ) je získaná pomocí metody součtu nejmenších čtverců.

Naměřené hodnoty byly proloženy křivkou stanovenou z hodnot  $Ct$  vypočtených dle rovnice č. 3. Ačkoli se jedná o vodu kohoutkovou, došlo u ní po přidání chloru k okamžité reakci a výraznému úbytku chloru během prvních 3,5 hodin. Aby rychlostní koeficient nebyl ovlivněn okamžitými reakcemi, vypustily se hodnoty naměřené během prvních 3,5 hodin měření. Tyto naměřené hodnoty nejsou proloženy křivkou dopočtených hodnot. Je to z důvodu toho, že pro okamžité počáteční reakce lze stanovit samostatnou hodnotu  $k_b$ . Ve výpočtech hodnoty  $k_b$  se vychází z měření až po několika hodinách. Stanovená doba začátku

vykreslení, od času  $t=0$ , je získaná prokládáním křivky naměřenými body se snahou dosáhnout o nejpřesněji proloženou křivku.

#### 4.1.4 Výsledky měření a závěr

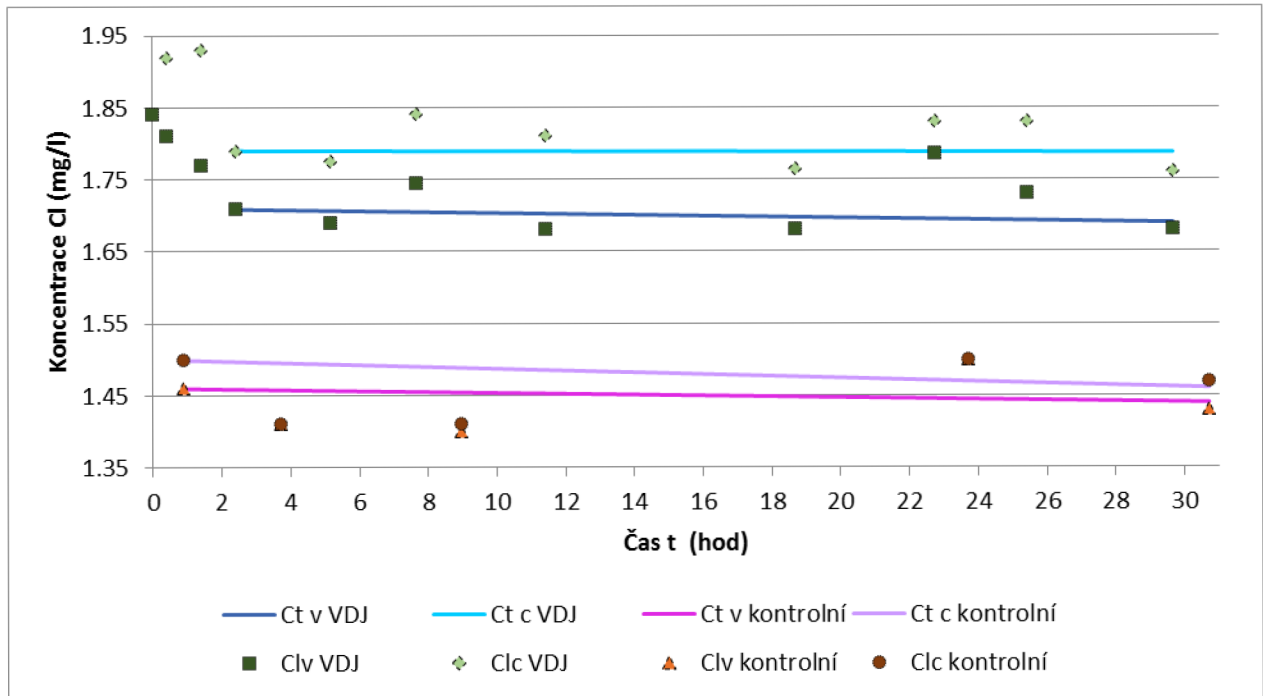
Měření v Brně probíhalo zhruba 30 hodin na vzorcích uskladněných při teplotě 6 °C. Ačkoli se jednalo o vodu z kohoutku, po přidání chloru proběhly okamžité reakce a výkyvy koncentrace chloru. Koncentrace chloru klesla během 3,5 hodin o 0,13 mg/l. Reakce mohly být zapříčiněny nečistotami ve vodě, které se do ní dostaly z potrubí. Z těchto důvodů byly hodnoty ovlivňující výpočet  $k_b$  hodnoty naměřené až po 3,5 hodinách. Během následujících 26,5 hodin bylo naměřeno dalších 8 hodnot. Počáteční koncentrace volného chloru v čase  $t=0$  byla 1,84 mg/l, pro stanovení rychlostní konstanty byla zvolena jako počáteční koncentrace volného chloru hodnota 1,71, která byla dosažena po 3 hodinách a 23 minutách od počátku měření. Pokles volného chloru ve vzorcích během 26,5 hodin byl 0,03 mg/l a poslední naměřená hodnota byla 1,68 mg/l. Průběh koncentrací celkového chloru byl tomu adekvátní. Jako vstupující počáteční koncentrace volného chloru do výpočtu byla zvolena koncentrace 1,79 mg/l, poslední naměřenou hodnotou je hodnota 1,76 mg/l. Nízký pokles koncentrace chloru je způsoben faktem, že voda již jednou dezinfikována byla. Rychlost poklesu koncentrace taky ovlivnila nízká teplota uskladnění vzorků a vyšší počáteční koncentrace volného chloru.

Výsledky hodnot naměřených na kontrolních vzorcích, kde měření trvalo stejně dlouho jako na vzorcích z vody ze sítě, jsou vyrovnané. Počáteční koncentrace volného chloru byla 1,46 mg/l, poslední naměřená hodnota 1,43 mg/l. Pohyb naměřených hodnot u kontrolního vzorku mohl být způsoben několika důvody, například špatně vymytými reagenčními lahvemi, vznikem vzduchových bublin, chybou měření, či nedostatečně rozmíchaným přidaným chlorem. Konkrétní hodnoty koncentrací chloru jak volného, tak celkového jsou zaznačeny v tabulce č. 4.1.4.

Dopočtené hodnoty  $C_{tv}$ , pro testovanou vodu ze sítě, jsou takové, že výsledná odchylka  $\Delta c$  je nulová. Ostatní vypočtené hodnoty slouží k vykreslení křivky prokládající naměřené hodnoty. V tomto měření vyšly hodnoty  $\Delta c$  0,00 mg/l, 0,01 mg/l a 0,0 mg/l. Hodnoty jsou v pořadí: voda z vodojemu celkový chlor, kontrolní vzorek volný chlor, kontrolní vzorek celkový chlor. Za zmínku též stojí připomenutí, že kolorimetr značky Hach měří s přesností  $\pm 0,02$  mg/l.

Jak je vidět na obrázku č. 3, tak i v kyslíkových lahvích vznikla kyslíková bublina. Je pravděpodobné, že nevznikla při uzavření lahve, nýbrž ze seskupení mikrobublin, které vznikly při plnění lahví (ačkoli po naplnění lahví a před jejich uzavření se vyčkalo, aby tyto bubliny měly šanci vyprchat) a míchání vody s chlorem. Naměřené hodnoty v těchto lahvích ukázaly, že láhev nemá na měření zásadní vliv. Oproti hodnotám naměřeným v téže čas, ale z kyslíkové lahve, se koncentrace chloru lišila v průměru o  $\pm 0,04$  mg/l. To mohlo být způsobeno stejnými důvody jako u haprujících hodnot naměřených u kontrolních vzorků.

Hledaná hodnota koeficientu  $k_b$  pro volný chlor vody ze sítě při teplotě  $6,0^{\circ}\text{C}$  je rovna  $0,010$ . Grafické zobrazení všech naměřených hodnot a křivek stanovených na základě hodnot dopočtených je vidět v grafu č. 1.



Graf 1 Průběh koncentrace chloru při teplotě  $6,0^{\circ}\text{C}$

Tabulka 4.1.4 Výsledky měření – Brno – teplota 6,0°C

| Teplota vzorků 6,0 °C |  |                   |                         |                         |                   |                         |                         |                         |                         |                         |
|-----------------------|--|-------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| n                     | Průměrná teplota vzorků v daný čas<br>T (°C) | Naměřené hodnoty  |                         |                         |                   | Vypočtené hodnoty       |                         |                         |                         |                         |
|                       |  | Vzorky VDU        |                         | Kontrolní vzorek        |                   | Vzorky VDU              |                         | Kontrolní vzorek        |                         |                         |
|                       |  | $t_{reak}$<br>hod | $Cl_v$ (mg/l)<br>průměr | $Cl_c$ (mg/l)<br>průměr | $t_{reak}$<br>hod | $Cl_v$ (mg/l)<br>průměr | $Cl_c$ (mg/l)<br>průměr | $Ct_v$ (mg/l)<br>průměr | $Ct_c$ (mg/l)<br>průměr | $Ct_v$ (mg/l)<br>průměr |
| 1                     | 6,0  | -                 | 1,84                    | -                       | -                 | 1,46                    | 1,5                     | -                       | 1,46                    | 1,50                    |
| 2                     |  | 0:23              | 1,81                    | 1,92                    | 2:50              | 1,41                    | 1,41                    | -                       | 1,46                    | 1,50                    |
| 3                     |  | 1:00              | 1,77                    | 1,93                    | 5:15              | 1,40                    | 1,41                    | -                       | 1,45                    | 1,49                    |
| 4                     |  | 2:00              | 1,71                    | 1,79                    | 14:45             | 1,50                    | 1,5                     | 1,71                    | 1,79                    | 1,44                    |
| 5                     |  | 2:45              | 1,69                    | 1,78                    | 7:00              | 1,43                    | 1,47                    | 1,71                    | 1,79                    | 1,44                    |
| 6                     |  | 2:30              | 1,75                    | 1,84                    | -                 | -                       | -                       | 1,70                    | 1,79                    | -                       |
| 7                     |  | 3:45              | 1,68                    | 1,81                    | -                 | -                       | -                       | 1,70                    | 1,79                    | -                       |
| 8                     |  | 7:15              | 1,68                    | 1,77                    | -                 | -                       | -                       | 1,70                    | 1,79                    | -                       |
| 9                     |  | 4:05              | 1,79                    | 1,83                    | -                 | -                       | -                       | 1,69                    | 1,79                    | -                       |
| 10                    |  | 2:40              | 1,73                    | 1,83                    | -                 | -                       | -                       | 1,69                    | 1,79                    | -                       |
| 11                    |  | 4:15              | 1,68                    | 1,76                    | -                 | -                       | -                       | 1,69                    | 1,79                    | -                       |
|                       |  | $c_0$ (mg/l)      |                         |                         |                   | $\Delta c$ (mg/l)       |                         |                         |                         |                         |
|                       |  | 1,71              | 1,79                    | 1,46                    | 1,50              | 0,00                    | 0,00                    | 0,01                    | 0,01                    |                         |
|                       |  | $k_6$ (-)         |                         |                         |                   |                         |                         |                         |                         |                         |
|                       |  | 0,010             | 0,001                   | 0,011                   | 0,021             |                         |                         |                         |                         |                         |

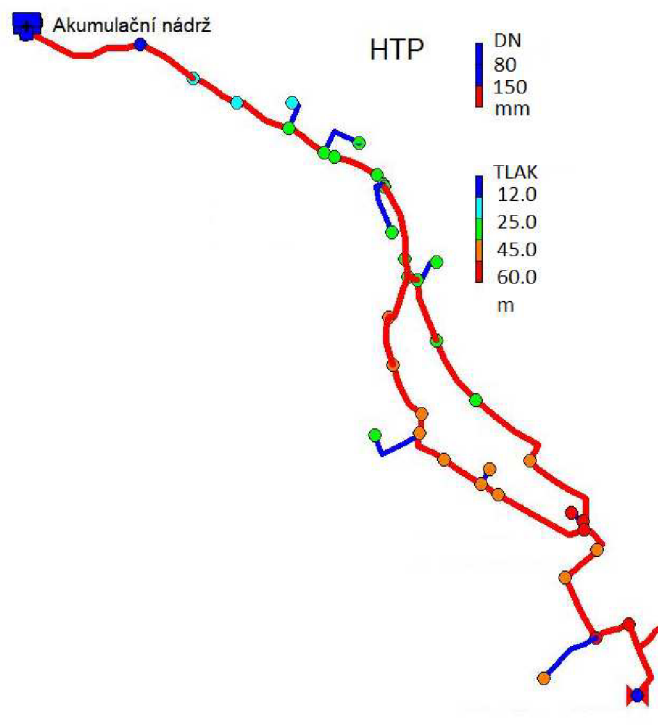
## 4.2 PŘÍPADOVÁ STUDIE VODOVODU OBCE KATEŘINICE

Obec Kateřinice se nachází cca 5 km severovýchodním směrem od města Příbor. Území této obci náležící se rozléhá v údolí, obklopující oba břehy potoka Trnávka. Rozloha obce Kateřinice je cca 550 ha. [15]

Mezi květnem a listopadem roku 2017 probíhala na vodovodní síti v Kateřinicích měřná kampaň. Cílem těchto měření bylo získání dat, dále sloužících pro kalibraci a verifikaci simulačního modelu poklesu koncentrace volného chloru. V roce 2018 se v obci prováděly řízené proplachy vodovodního potrubí. Výsledky a stanovené hodnoty  $k_b$  pak pomůžou při určení účinnosti proplachů a to skrz hodnoty konstanty  $k_w$ .

### 4.2.1 Popis vodovodu obce Kateřinice

V obci Kateřinice se nachází vodojem, který svým objemem zásobuje 950 obyvatel. Vlastníkem a stejně tak provozovatelem je obec. Zdrojem vody pro Kateřinice je voda povrchová, která je jímána dnovým zářezem v drobném toku nad vodojemem. Voda je upravována otevřenými pískovými filtry a akumulována ve vodojemu o objemu 150 m<sup>3</sup>. Tento objem je vystačující jako zásoba pro spotřebiště na dobu zhruba 36 hodin. Průtok mezi filtry a akumulací nádrží je nerovnoměrný a regulovaný manuálně uzávěrem. Ve vodojemu je umístěno dávkovací čerpadlo chlornanu sodného. Jedná se o typ chlorátoru, který neumí zajistit optimální dávkování desinfekčního činidla. Neřídí se tím, jaká je aktuální koncentrace volného chloru v potrubí na odtoku do sítě, nýbrž dávkuje desinfekční činidlo v pevně daných časových intervalech. Další problém s dávkováním je ten, že vývod čerpadla je umístěn rovnou nad potrubím odvádějící vodu do sítě a není zde zajištěno míchání. Toto jsou faktory ovlivňující kolísání koncentrace chloru v síti, nejsou však na vodárenských sítích běžné. Síť je rozdělena do dvou tlakových pásem a to do horního a dolního. [7]



Obrázek 4 Schéma horního tlakového pásma vodovodní sítě Kateřinice, zobrazení tlaků, dimenzí [7]

## 4.2.2 Provedení bottle testu Kateřinice

Měření v Kateřinicích se konalo 11. a 12. září 2018. Voda byla odebrána z potrubí vyvádějící vodu z vodojemu. V době odběru vzorkované vody byl na vodojemu technický problém, a to ten, že nefungovalo čerpadlo dávající chlor do vody.

Kvůli komplikacím na vodojemu a nepřítomnosti chloru v síti, byl zvolen postup odběru testované vody do kanystrů, nachlazení těchto nádob s vodou při zvolených teplotách a následné dochlorování na zvolenou počáteční hodnotu. Nachlorování vody bylo provedeno přidáním chloračního prostředku, který byl odebrán na vodojemu a běžně se do něj přidává. Tento postup umožnil dvoje měření o dvou teplotách současně. Je potřeba zdůraznit fakt, že voda přišla do styku s chlorem poprvé. Průběh veškerých reakcí byl tímto faktem ovlivněn.

### 1. Měření

#### Získání vzorků

Do dvou 10 litrových kanystrů na pitnou vodu se odebrala voda z vodojemu – bez chloru. Tyto kanystry se dovezly na místo pokusu, kde byly uloženy do termostatů, které byly již vychlazeny na 10°C a 15°C. Kanystry s vodou se nechaly přes noc chladit v termostatech, cca 15 hodin.

### Příprava lahví

Před naplněním třinácti 100 ml skleněných reagenčních lahví byly všechny lahve vymyty prvně silně koncentrovaným roztokem vody se Savem, následně 3\* propláchnuty destilovanou vodou.

### Chlorace testované vody

Voda z vodojemu se odlila do 5 litrové plastové kádinky a do ní se přidal chlornan sodný, jenž byl odebrán na z nádoby na jeho uskladnění ve vodojemu. Tento roztok byl promícháván zhruba 10 minut skleněnou tyčinkou. U promíchávání jsme se snažili vodu co nejlépe promíchat, avšak zabránit u toho jejímu provzdušňování.

### Příprava vzorků

Touto vodou byla každá reagenční láhev propláchnuta a vzápětí naplněna. Naplněná lahev se nechala odstát, zhruba 2 minuty, aby mohly vyprchat mikroskopické bublinky vzduchu, které vznikly přelitím vody z kádinky do reagenční lahve. V průběhu čekání se změřily hodnoty v čase „nula“ - teplota, koncentrace chloru volného i celkového. Reagenční lahve se uzavřely, zaobalily vrstvou alobalu a uložily do lednice. Do lednice byly uloženy obráceně, uzávěrem dolů, aby se zabránilo úniku chloru v plynné podobě.

### Kontrolní roztok

Obdobným způsobem připraven kontrolní roztok v podobě destilované vody, která byla taktéž noc předem chlazená, promíchaná se Savem. Třináct reagenčních lahví bylo opět vymyto silným roztokem vody s roztokem chlornanu sodného, následně každá z nich třikrát vypláchnuta destilovanou vodou. Namíchal se roztok kontrolního vzorku, kterým byly reagenční lahve vypláchnuty a následně i naplněny. Reagenční lahve se nechaly odstát. Opět se měřily hodnoty v čase 0. Následující postup byl shodný jako u vzorku vody z vodojemu. Reagenční lahve se uzavřely, obalily vrstvou alobalu a uložily se do termostatu „vzhůru nohama“.

Takto jsme získali vzorky vody z vodojemu a kontrolní vzorky k jedné teplotě. Postup se aplikoval i pro nachystání vzorků sloužící k měření úbytku chloru pro druhou teplotu. Během této přípravy již probíhalo měření dat první teploty v předem stanovených časových intervalech.

### Měření

V daný čas se vytáhla z lednice reagenční láhev. Odbalila se z alobalu a zkontrolovala se velikost vzduchové bubliny, která za danou dobu v lahvi vznikla seskupením se dřív mikroskopických bublin, poznamenala se její velikost (Velikosti bublin se pohybovaly v rozpětí 3-6 mm. V některých lahvích se neobjevila vůbec.). Voda z reagenční lahve se rozlila do kyvet a ty se jí vypláchly. V jedné z kyvet se před vypláchnutím změřila teplota

vody. Poté se kolorimetr nakalibroval na nulu a změřila se hodnota volného i celkového chloru. Naměřené hodnoty se zaznamenaly do protokolu. Měření bylo ukončeno kontrolou dveří lednice, jestli jsou správně uzavřeny. Tento postup byl uplatněn u měření každého vzorku.

Dvojitě přeměření vzorku se dělalo jen občasně, pro kontrolu, nebo při naměření hodnoty, která vybočovala z předpokladu. V kapitole 4.2.3 *Výsledky měření a závěr* jsou vyhodnocovány průměry naměřených hodnot.

*Pozn.:* Měření teploty vody bylo v tomto případě nutné, protože její teplotu ovlivnila doba pobytu mimo termostat při zvyšování počáteční koncentrace chloru. Následně byla ovlivněna teplota jednotlivých vzorků v reagenčních lahvích rozmístěním v termostatu. Vzorky uložené do středu termostatu se chladily pomaleji, zatímco vzorkům uloženým podél stěn termostatu klesala teplota rychleji. Některé vzorky měly díky svému umístění dokonce nižší teplotu, než na jakou byl termostat nastaven. Výsledná hodnota teploty, která je vzorkům přisuzována, je stanovena váženým průměrem na základě doby vzorku stráveného v termostatu.

## 2. Měření

Současně s výše zmíněným měřením probíhalo měření ještě jedno a to takové, že se namíchal roztok s nižší počáteční koncentrací. Tento roztok byl rozdělen do 22 reagenčních lahví a po 11 z nich do termostatů o zvolené teplotě. Měření se provádělo jen na vzorcích vody z vodojemu a to z důvodu toho, že měření začalo probíhat v průběhu 1. měření a tudíž nebyl k dispozici dostatek reagenčních lahví.

### Získání vzorků

Testovaná voda byla součástí vody množství vody odebrané k provedení 1. měření, kdy se do dvou 10 litrových kanystrů na pitnou vodu se odebrala voda z vodojemu – bez chloru. Tyto kanystry se dovezly na místo pokusu. Uložily se do termostatů, které byly již vychlazeny na 10°C a 15°C. Kanystry s vodou se nechaly přes noc chladit v termostatech, cca 15 hodin.

### Příprava lahví

Příprava reagenčních lahví byla rozdílná oproti měření prvnímu. Stačilo lahve 2\* vypláchnout nově namíchaným roztokem (prvotní vymývání silně koncentrovaným roztokem chloru je potřeba jen před prvním použitím) a poté destilovanou vodou.

### Chlorace testované vody

Do kanystru s testovanou vodou se pomocí injekční stříkačky nadávkoval chlornan sodný, jenž byl odebrán z nádoby na jeho uskladnění ve vodojemu. Tento roztok byl promícháván



zhruba 10 minut přetáčením a překlápěním kanystru všemi směry. U promíchávání byla snaha vodu co nejlépe promíchat, avšak zabránit u toho jejímu provzdušňování.

### Příprava vzorků

Každá lahev před naplněním byla vypláchnuta množstvím testované vody. Lahve se nechaly odstát a následně byly zatmaveny stejným způsobem jako v prvním měření, jejich uskladnění bylo opět stejné.

### Měření

Měření na probíhající na jednotlivých vzorcích bylo stejné, včetně měření teploty každého vzorku v jednotlivých reagenčních lahvích. Výsledná hodnota teploty, která je vzorkům přisuzována, je opět stanovena váženým průměrem na základě doby vzorku stráveného v termostatu. V daný čas se vytáhla z lednice reagenční láhev a odbalila se z alobalu. Zkontrolovala se velikost vzniklé vzduchové bubliny a poznamenala se její velikost (Velikosti bublin se pohybovaly v rozpětí 2-5 mm. V některých lahvích se neobjevila vůbec.). Voda z reagenční lahve se rozlila do kyvet a ty se jí vypláchly. V jedné z kyvet se před vypláchnutím změřila teplota vody. Poté se kolorimetr nakalibroval na nulu a změřila se hodnota volného i celkového chloru. Naměřené hodnoty se zaznamenaly do protokolu. Měření bylo ukončeno kontrolou dveří lednice, jestli jsou správně uzavřeny. Tento postup byl uplatněn u měření každého vzorku.

Během tohoto měření neprobíhalo kontrolní měření na kontrolních vzorcích.

Tím, že byla počáteční koncentrace chloru stejná pro obě teploty, měření nám umožňuje porovnat rychlost úbytku chloru při různých teplotách a zobrazení výsledků do jednoho grafu.

*Pozn.:* Měření teploty vody bylo nutné pro jednotlivé vzorky, protože jejich teplota byla ovlivněna dobou pobytu mimo termostat, například při manipulaci s vodou při přípravě prvního měření. Následně byla ovlivněna teplota jednotlivých vzorků v reagenčních lahvích rozmístěním v termostatu. Vzorky uložené do středu termostatu se chladily pomaleji, zatímco vzorkům uloženým podél stěn termostatu klesala teplota rychleji. Některé vzorky měly díky svému umístění dokonce nižší teplotu, než na jakou byl termostat nastaven. Výsledná hodnota teploty, která je vzorkům přisuzována, je stanovena váženým průměrem na základě doby vzorku stráveného v termostatu.

## *Fotodokumentace*



**Obrázek 5 Vodojem v Kateřinicích**



**Obrázek 6 Odebrání vody z vodojemu do kanystru a místního chlornanu sodného do 20ml injekce**



Obrázek 7 Chlornan sodný sloužící k úpravě pitné vody na vodojemu v Kateřinách



Obrázek 8 Příprava - vymývání reagenčních lahví



**Obrázek 9 Dávkování chloru do destilované vody - vytvoření roztoku pro kontrolní vzorky**



**Obrázek 10 Míchání roztoku v plastové kádince skleněnou tyčinkou**



Obrázek 11 Způsob uzavírání reagenčních lahví - bez vzniku vzduchové bubliny



Obrázek 12 Uskladnění vzorků



Obrázek 13 Vzduchová bublina vzniklá v reagenční lahvi

*Pozn.:* Na obr. č. 13: *Vzduchová bublina vzniklá v reagenční lahvi* je vidět vzduchová bublina, která mohla vzniknout seskupením mikroskopických vzduchových bublinek, které se do vody dostaly při plnění lahví i míchání roztoku.

### 4.2.3 Zpracování naměřených hodnot

Výsledky byly pracovány stejně, jako je popsáno v kapitole 4.1.3 Zpracování naměřených hodnot. Výsledné naměřené hodnoty byly zpracovány do dvou tabulek. Tabulka vždy zobrazuje počet měření, teplotu vzorku, případně průměrnou teplotu vzorků (voda z vodojemu, kontrolní vzorek – pokud je) v daný čas. Výsledná teplota vzorkům jedné teploty přiřazena je stanovena váženým průměrem na základě doby vzorků stráveného v termostatu.

Dále se v tabulce vyskytuje oddíl s hodnotami naměřenými a oddíl s hodnotami dopočtenými. V části s naměřenými hodnotami je zobrazen časový rozstup mezi jednotlivými měřeními zvlášť pro vzorky z vodojemu a zvlášť pro kontrolní vzorky, pokud byly měřeny. Naměřené hodnoty  $Cl_c$  a  $Cl_v$  zobrazují průměrnou hodnotu koncentrací chloru v mg/l v daný časový krok. Průměr je z hodnot získaných duplicitním měřením na dvou kolorimetrech a dvou vzorcích, zde je potřeba podotknout, že měření bylo provedeno vždy na obou kolorimetrech, ale ne vždy byly udělány dva měřené vzorky z jedné reagenční lahve. Ty byly provedeny jen v případě, že výsledek měření jednoho vzorku vybočoval z předpokladu.

Oblast vypočtených hodnot je stejně jako oblast naměřených hodnot rozdělena na část s hodnotami pro vzorky z vody z vodojemu a část s hodnotami platící pro kontrolní vzorek (pokud bylo měření provedeno). V této oblasti se nachází dva druhy přeškrtnutých polí. Pokud se jedná o buňku proškrtnutou pomlčkou, znamená to, že hodnota nebyla měřena. Jedná-li se o pole přeškrtnuté čárkovanou čarou uhlopříčně, jedná se o pole, ve kterém chybí dopočtená hodnota. Ta není dopočtena cíleně, jedná se o hodnoty týkající se počátečních okamžitých reakcí chloru ve vodě, bližší objasnění následuje níže v této kapitole. Hodnoty  $Ct_c$  a  $Ct_v$  jsou hodnoty dopočtené pomocí jedno parametrické kinematické rovnice prvního řádu pro stanovení hodnoty  $Ct$ :

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (6)$$

kdy:  $c_0$  počáteční koncentrace chloru (mg/l)  
 $t$  doba uplynulá od měření v čase 0 (dny)  
 $k$  rychlostní koeficient rozpadu chloru ( $\text{den}^{-1}$ ), v tomto případě roven koeficientu  $k_b$

Koeficient  $k_b=k$  byl stanoven pomocí řešitele v programu Excel na základě rozdílu ( $Cl_c-Ct_c$ ), případně ( $Cl_v-Ct_v$ ), tak, aby součet všech jejich rozdílů  $\Delta c$  byl co nejmenší. Výsledná suma rozdílů  $\Delta c$  (součet všech rozdílů  $Cl_i-Ct_i$ ) je získaná pomocí metody součtu nejmenších čtverců.

Naměřené hodnoty byly proloženy křivkou stanovenou z hodnot  $Ct$  vypočtených dle rovnice č. 3. Na základě toho, že se jednalo o první kontakt vody s chlorem, jde v naměřených hodnotách vidět prvotní rychlý pokles koncentrace chloru, jež je způsoben rychlými počátečními reakcemi. Tyto naměřené hodnoty nejsou proloženy křivkou dopočtených hodnot. Je to z důvodu toho, že pro okamžité počáteční reakce lze stanovit samostatnou hodnotu  $k_b$ . Ve výpočtech hodnoty  $k_b$  se vychází z měření až po několika hodinách. Stanovená doba začátku vykreslení, od času  $t=0$ , je získaná prokládáním křivky naměřenými body se snahou dosáhnout o nejpřesněji proloženou křivku. V oblasti proložení křivky jsou rozdíly mezi sousedícími naměřenými hodnotami již minimální.

#### 4.2.4 Výsledky měření a závěr

##### 1. Měření – 11,9 °C

První probíhající měření v Kateřiněch s teplotou termostatu 10°C, průměrnou teplotou vzorku 11,9°C, trvalo necelých 30 hodin, pH odebrané vody z vodojemu bylo 7,7 a pH kontrolních vzorků 7,0. Nejrychlejší reakce a tudíž největší pokles chloru proběhl během prvních 3,5 hodin od stanoveného času 0. Hodnota  $k_b$  tudíž byla stanovena na základě devíti hodnot naměřených v průběhu cca 26 hodin. Počáteční koncentrace volného chloru v čase  $t=0$  byla 1,53 mg/l, avšak pro stanovení hodnoty  $k_b$  byla zvolena jako počáteční koncentrace volného chloru hodnota 1,25 mg/l, která nastala v čase 3 hodiny a 23 minut od začátku měření v čase nula. Během následujících cca 26 hodin hodnota koncentrace volného chloru poklesla na 0,82 mg/l, což činí celkový rozdíl mezi počáteční a konečnou koncentrací volného chloru 0,43 mg/l. Průběh naměřených koncentrací celkového chloru celkem opisoval průběh koncentrací chloru volného, proto byly dopočtené hodnoty stanovující konstantu  $k_b$ , zároveň vykreslující křivku v grafu č. 2, stanoveny až po cca 3,5 hodinách od počátku měření. Jako počáteční koncentrace chloru byla uvažována hodnota 1,30 mg/l a poslední měření koncentrace nabylo hodnoty 1,01 mg/l.

Kontrolní vzorek byl v rámci tohoto měření a teploty připraven později a první měření bylo provedeno o 3 hodiny a 20 minut později, než první měření na testované vodě z vodojemu. Celková doba probíhání měření byla přes 26 hodin. Jelikož i v tomto měření došlo k úbytku chloru mezi prvním měřením a měřením následujícím, pokles byl desetinu mg/l, došlo opět k vynechání první měření hodnoty a hodnota  $k_b$  byla stanovena z naměřených hodnot počínaje druhou měřenou hodnotou, která byla změřena dvě hodiny a 22 minut od prvního měření. Hodnota konstanty  $k_b$  byla stanovena z 6 hodnot naměřených v průběhu zhruba 23,5 hodin. Počáteční hodnota koncentrace volného chloru primárně naměřena byla 1,97 mg/l. Koncentrace chloru uvažována jako počáteční koncentrace chloru a kterážto byla uvažována do výpočtu, byla 1,87 mg/l. Poslední naměřená hodnota volného chloru v tomto měření byla taktéž 1,87 mg/l. Ostatní změřené hodnoty koncentrací volného chloru oscilovaly kolem této hodnoty. Koncentrace celkového chloru ve vzorcích se pohyboval okolo hodnoty 1,94 mg/l.



Konkrétní hodnoty koncentrací chloru jak volného, tak celkového jsou zaznačeny v tabulce č. 4.2.4.-1. Pohyb naměřených hodnot u kontrolního vzorku mohl být způsoben několika důvody, například špatně vymytými reagenčními lahvemi, vznikem vzduchových bublin, chybou měření, či nedostatečně rozmíchaným přidaným chlorem. Za zmínku též stojí připomenutí, že kolorimetr značky Hach měří s přesností  $\pm 0,02$  mg/l.

Dopočtené hodnoty  $C_{t_v}$ , pro testovanou vodu z vodojemu, jsou takové, že výsledná odchylka  $\Delta c$  je 0,01 mg/l. Ostatní vypočtené hodnoty slouží k vykreslení křivky prokládající naměřené hodnoty. V tomto měření vyšly hodnoty  $\Delta c$  0,01mg/l, 0,00 mg/l a 0,02 mg/l. Hodnoty jsou v pořadí: voda z vodojemu celkový chlor, kontrolní vzorek volný chlor, kontrolní vzorek celkový chlor.

Je potřeba znovu podotknout, že se jednalo o vodu, která přišla do kontaktu s chlorem poprvé (na vodojemu nefungovalo dávkování chloru).

Hledaná hodnota koeficientu  $k_b$  pro volný chlor z vody z vodojemu při teplotě 11,9°C je rovna 0,372. Grafické zobrazení všech naměřených hodnot a křivek stanovených na základě hodnot dopočtených je vidět v grafu č. 2.

## ***1. Měření – 16,4°C***

Měření vzorků při průměrné teplotě vzorků 16,4 °C a teplotě termostatu 15,0°C probíhalo v Kateřinicích 31 hodin a dvacet minut, pH odebrané vody z vodojemu bylo 7,7 a pH kontrolních vzorků 7,0.. Z důvodu toho, aby konstanta  $k_b$  nebyla ovlivněna okamžitými rychlými reakcemi, se pro počáteční bod pro stanovení prokládající křivky uvažovaly hodnoty naměřené po třech hodinách po začátku měření, čili od času nula. Konstanta  $k_b$  tak byla stanovována na základě 12 hodnot naměřených v průběhu necelých dvaceti osmi a půl hodiny. Počáteční koncentrace volného chloru v čase nula byla 1,51 mg/l, jako počáteční koncentrace pro stanovení hodnoty  $k_b$  byla uvažována koncentrace 1,20 mg/l. Poslední změřená hodnota je rovna číslu 0,72 mg/l. Během 28,5 hodiny byl tedy pokles koncentrace volného chloru 0,48 mg/l. Podobný průběh poklesu koncentrace byl zaznamenán i u chloru celkového. Jako počáteční hodnota koncentrace pro výpočty byla zvolena právě ta, jež nastala po třech hodinách od počátku provádění měření. Výpočtová hodnota počáteční koncentrace celkového chloru je uvažována hodnota 1,38 mg/l, kterážto po cca 28 hodinách klesla na číslo 0,87 mg/l.

Současně s měřením započalo i měření kontrolních vzorků, doba probíhání měření je taktéž 31 hodin. Naměřené výsledky uvažované pro stanovení hodnoty  $k_b$  jsou hodnoty naměřené 3 hodiny od počátku měření. Počáteční uvažovanou hodnotou koncentrace volného chloru je hodnota 1,64 mg/l, poslední uvažovaná hodnota je 1,60 mg/l. Výsledky ze zbylých 10 měření se pochybují v intervalu 1,56-1,65 mg/l. Počáteční koncentrace celkového chloru je 1,70 mg/l a finální 1,69 mg/l. Zbylé měřené hodnoty jsou vidět v tabulce č. 4.2.4-2. Stejně jako u měření při teplotě 11,9 °C pohyb naměřených hodnot mohl být způsoben několika důvody – špatně

vymytými reagenčními lahvemi, vznikem vzduchových bublin, chybou měření, či nedostatečně rozmíchaným přidaným chlorem. Opět je třeba připomenutí, že kolorimetr značky Hach měří s přesností  $\pm 0,02$  mg/l.

Odchytky stanovené z naměřených a dopočtených výsledků nepřesahují  $\Delta c=0,05$  mg/l. Konkrétně se jedná o odchytky následující: vzorky z vodojemu -volný chlor 0,03 mg/l; celkový chlor 0,02 mg/l; kontrolní vzorky – volný chlor 0,01 mg/l; – celkový chlor 0,02 mg/l.

Hledaná hodnota koeficientu  $k_b$  pro volný chlor ve vodě z vodojemu při teplotě 16,4°C je rovna 0,428. Grafické zobrazení je vidět v grafu č. 3. Jsou zde vidět bodově zaznamenané naměřené hodnoty a jejich proložení křivkou, stanovené na základě hodnot dopočtených.

### ***Porovnání výsledků z 1. měření***

Počáteční koncentrace volného chloru v těchto měření byly téměř totožné, jednalo se o hodnoty 1,53 mg/l pro teplotu 11,9°C a 1,51 mg/l pro teplotu 16,4°C. Počáteční koncentrace volného chloru, z kterých se vycházelo při výpočtech rychlostního koeficientu rozpadu chloru, jsou 1,25 mg/l pro teplotu 11,9°C a 1,20 mg/l pro teplotu 16,4°C. PH odebrané vody z vodojemu bylo 7,7 a pH kontrolních vzorků 7,0.

Při porovnání těchto dvou měření při teplotách 11,9°C a 16,4°C je patrné, že pokles koncentrace chloru při nižší teplotě je menší a pomalejší, než při teplotě vyšší. To je způsobeno pomalejšími reakcemi chloru s okolím. Při porovnání výsledků z těchto dvou měření je srovnán rozdíl jejich počátečních a koncových hodnot. Pro nižší teplotu je rozdíl koncentrací volného chloru mezi počátečním měřením a měřením koncovým 0,71 mg/l, u vyšší teploty je tento rozdíl 0,79 mg/l. Rozdíl mezi těmito výsledky není nikterak markantní. Měření při 16,4°C probíhalo zhruba o 2 hodiny déle, tudíž se dá předpokládat, že výsledný pokles koncentrace při teplotě 11,9°C, při prodloužení měření, by byl ještě větší. Zvětšení rozdílu by se však pohybovalo v řádu tisícín, možná setin. Stejně tak je ale patrné, že sklon křivky, kterou jsou měřené hodnoty při vyšší teplotě proloženy je větší, než sklon, v jakém klesají hodnoty koncentrací u teploty nižší. Tento fakt je možné dokázat i matematicky, a to dosazením hodnot  $k_b$  do rovnice reakce prvního řádu. Čím větší je hodnota  $k_b$ , tím menší je pak hodnota koncentrace chloru v daný čas  $t$ . Dopočtené koeficient  $k_b$  0,372 (11,9°C) a 0,428 (16,4°C) toto tvrzení potvrzují. Ty však byly stanoveny z rozdílů koncentrací 0,43 mg/l pro teplotu 11,9°C a 0,48mg/l při 16,9°C, získání hodnot koncentrací je popsáno v předchozím textu.

V grafech lze vidět, že naměřené hodnoty vykazují jisté nepravidelné schodovité ubývání koncentrace chloru. Např. při teplotě 16,4°C, konkrétně mezi 5-8 měřeními je patrné, že mezi hodnotami 5. a 6. měření je větší skok v úbytku volného chloru, stejně tak pak mezi měřeními 7. a 8. Naopak mezi 6. a 7. měřeními je pokles koncentrace volného chloru minimální. Je možné, že tento „schod“ v naměřených hodnotách mohl být způsoben reakcí chloru s látkou,

kteřá k reakci potřebovala více času, což by mohlo být způsobeno špatně vymytou reagenční lahví.

Výsledné hodnoty udávající rychlostní koeficienty rozpadu chloru v kontrolních vzorcích jsou skoro nulové. To znamená, že proložením naměřených bodů křivkou stanovenou na základě bodů dopočtených z rovnice pro reakci chloru prvního řádu, jsme dosáhli téměř vodorovné, neklesající křivky. Zaznamenané výkyvy naměřených hodnot mohl být způsobeny několika důvody – špatně vymytými reagenčními lahvemi, vznikem vzduchových bublin, chybou měření, či nedostatečně rozmíchaným přidaným chlorem. Ve výsledku tyto chyby nikterak zásadně neovlivní získané hodnoty a stanovené závěry měření.

Tabulka 4.2.4-1 Výsledky 1. měření – Kateřinice – teplota 11,9°C

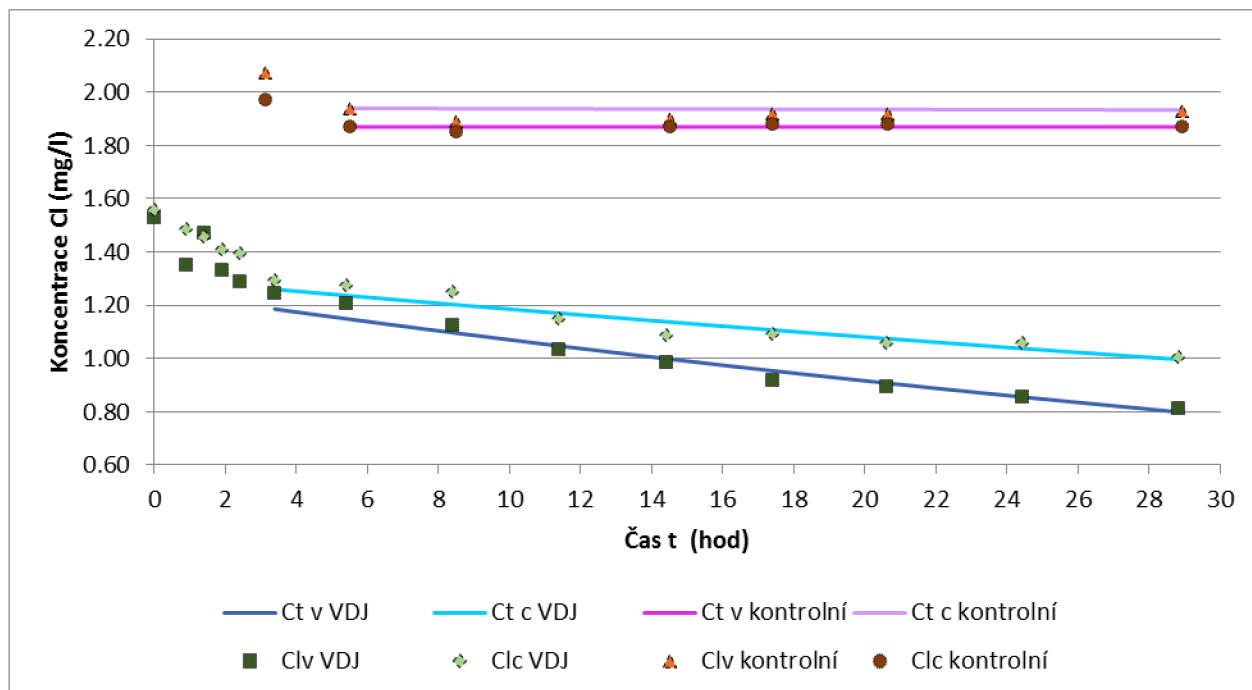
| Průměrná teplota vzorku 11,9°C (Termostat nastaven na teplotu 10,0°C) |  |      |                           |                           |                           |                           |                           |                           |                           |                           |      |      |      |
|---|--|------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|------|------|------|
| n   | Průměrná teplota vzorků v daný čas<br>T (°C) | hod  | Naměřené hodnoty          |                           |                           |                           | Vypočtené hodnoty         |                           |                           |                           |      |      |      |
|   |  |      | Vzorky VDI                |                           | Kontrolní vzorek          |                           | Vzorky VDI                |                           | Kontrolní vzorek          |                           |      |      |      |
|   |  |      | $C_{IV}$ (mg/l)<br>průměr | $C_{IC}$ (mg/l)<br>průměr | $C_{IV}$ (mg/l)<br>průměr | $C_{IC}$ (mg/l)<br>průměr | $C_{IV}$ (mg/l)<br>průměr | $C_{IC}$ (mg/l)<br>průměr | $C_{IV}$ (mg/l)<br>průměr | $C_{IC}$ (mg/l)<br>průměr |      |      |      |
| 1   | 14.1   | -    | 1.53                      | 1.56                      | -                         | -                         | -                         | -                         | -                         | -                         | -    | -    | -    |
| 2   | 14.3   | 0:53 | 1.35                      | 1.49                      | -                         | -                         | -                         | -                         | -                         | -                         | -    | -    | -    |
| 3   | 14.5   | 0:30 | 1.47                      | 1.46                      | -                         | -                         | -                         | -                         | -                         | -                         | -    | -    | -    |
| 4   | 13.4   | 0:30 | 1.34                      | 1.41                      | -                         | -                         | -                         | -                         | -                         | -                         | -    | -    | -    |
| 5   | 14.6   | 0:30 | 1.29                      | 1.40                      | -                         | 1.97                      | 2.075                     | -                         | -                         | -                         | -    | -    | -    |
| 6   | 12.7   | 1:00 | 1.25                      | 1.30                      | -                         | -                         | -                         | 1.19                      | 1.26                      | -                         | -    | -    | -    |
| 7   | 12.6   | 2:00 | 1.21                      | 1.28                      | 2:22                      | 1.87                      | 1.94                      | 1.15                      | 1.24                      | 1.87                      | 1.87 | 1.94 | 1.94 |
| 8   | 12.8   | 3:00 | 1.13                      | 1.25                      | 3:00                      | 1.83                      | 1.83                      | 1.10                      | 1.20                      | 1.87                      | 1.87 | 1.94 | 1.94 |
| 9   | 12.4   | 3:00 | 1.04                      | 1.15                      | -                         | -                         | -                         | 1.05                      | 1.17                      | -                         | -    | -    | -    |
| 10  | 12.4   | 3:00 | 0.99                      | 1.09                      | 6:00                      | 1.88                      | 1.88                      | 1.00                      | 1.14                      | 1.87                      | 1.87 | 1.94 | 1.94 |
| 11  | 11   | 3:00 | 0.92                      | 1.10                      | 2:53                      | 1.92                      | 1.93                      | 0.95                      | 1.11                      | 1.87                      | 1.87 | 1.94 | 1.94 |
| 12  | 11.7   | 3:14 | 0.90                      | 1.06                      | 3:16                      | 1.88                      | 1.92                      | 0.91                      | 1.08                      | 1.87                      | 1.87 | 1.94 | 1.94 |
| 13  | 11.7   | 3:48 | 0.86                      | 1.06                      | -                         | -                         | -                         | 0.86                      | 1.04                      | -                         | -    | -    | -    |
| 14  | 11.5   | 4:24 | 0.82                      | 1.01                      | 8:17                      | 1.87                      | 2.00                      | 0.80                      | 1.00                      | 1.87                      | 1.87 | 1.93 | 1.93 |
|   |  |      | $C_0$ (mg/l)              |                           |                           |                           | $\Delta c$ (mg/l)         |                           |                           |                           |      |      |      |
|   |  |      | 1.25                      | 1.3                       | 1.87                      | 1.94                      | 0.01                      | 0.01                      | 0.00                      | 0.02                      |      |      |      |
|   |  |      | $k_0$ (-)                 |                           |                           |                           | $k_0$ (-)                 |                           |                           |                           |      |      |      |
|   |  |      | 0.372                     | 0.221                     | 0.000                     | 0.003                     |                           |                           |                           |                           |      |      |      |

Tabulka 4.2.4-2 Výsledky 1. měření – Kateřinice – teplota 16,4°C

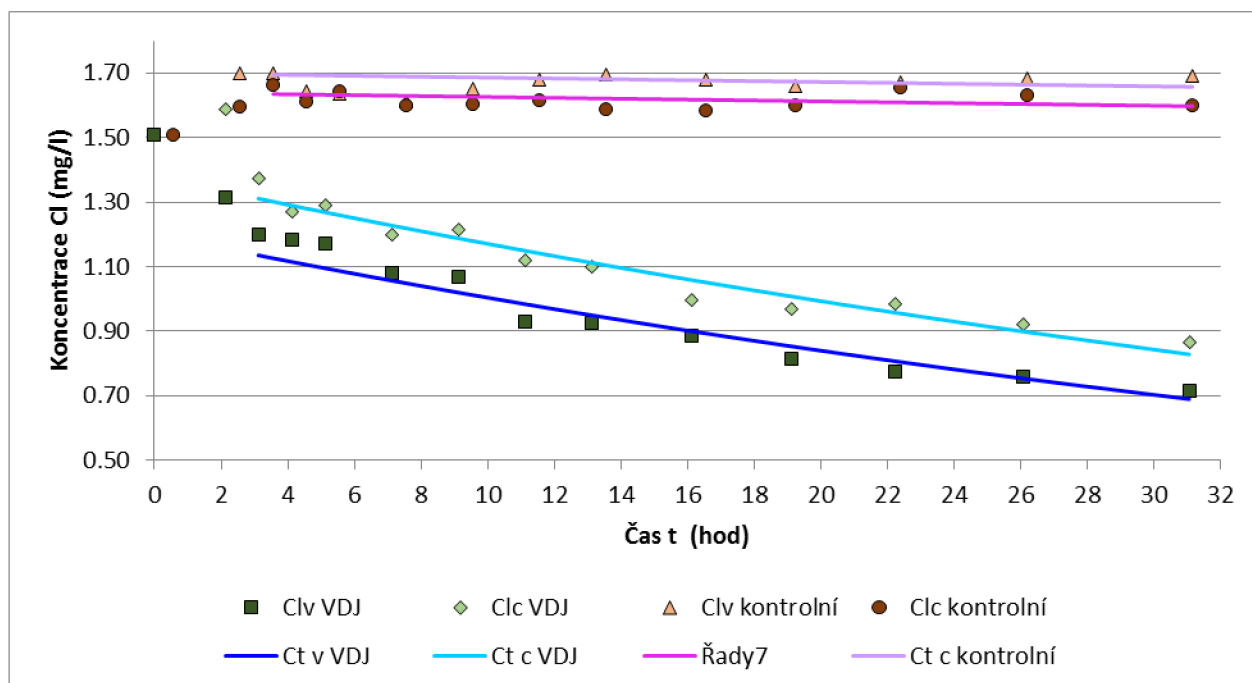
| Průměrná teplota vzorku 16,4°C (Termostat nastaven na teplotu 15,0°C) |                                    |                          |                           |                           |                          |                           |                           |                           |                           |                           |                           |      |      |
|---|------------------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|------|------|
| n   | Průměrná teplota vzorků v daný čas | Naměřené hodnoty         |                           |                           |                          |                           |                           | Vypočtené hodnoty         |                           |                           |                           |      |      |
|   |                                    | Vzorky VDI               |                           |                           | Kontrolní vzorek         |                           |                           | Vzorky VDI                |                           |                           | Kontrolní vzorek          |      |      |
|   |                                    | $t_{\text{reak}}$<br>hod | $C_{IV}$ (mg/l)<br>průměr | $C_{IC}$ (mg/l)<br>průměr | $t_{\text{reak}}$<br>hod | $C_{IV}$ (mg/l)<br>průměr | $C_{IC}$ (mg/l)<br>průměr | $C_{IV}$ (mg/l)<br>průměr | $C_{IC}$ (mg/l)<br>průměr | $C_{IV}$ (mg/l)<br>průměr | $C_{IC}$ (mg/l)<br>průměr |      |      |
| 1   | 18.6                               | -                        | 1.51                      | -                         | -                        | -                         | -                         | -                         | -                         | -                         | -                         | -    | -    |
| 2   | 17.8                               | 2:07                     | 1.31                      | 1.59                      | 2:01                     | 1.60                      | 1.70                      | -                         | -                         | -                         | -                         | -    | -    |
| 3   | 16.6                               | 1:00                     | 1.20                      | 1.38                      | 1:00                     | 1.64                      | 1.70                      | 1.14                      | 1.31                      | 1.64                      | 1.64                      | 1.70 | 1.70 |
| 4   | 17.5                               | 1:00                     | 1.19                      | 1.27                      | 1:00                     | 1.61                      | 1.65                      | 1.11                      | 1.29                      | 1.63                      | 1.63                      | 1.69 | 1.69 |
| 5   | 16.9                               | 1:00                     | 1.17                      | 1.29                      | 1:00                     | 1.65                      | 1.64                      | 1.10                      | 1.27                      | 1.63                      | 1.63                      | 1.69 | 1.69 |
| 6   | 16.5                               | 2:00                     | 1.08                      | 1.20                      | 2:00                     | 1.60                      | 1.61                      | 1.06                      | 1.23                      | 1.63                      | 1.63                      | 1.69 | 1.69 |
| 7   | 16.6                               | 2:00                     | 1.07                      | 1.22                      | 2:00                     | 1.61                      | 1.65                      | 1.02                      | 1.19                      | 1.63                      | 1.63                      | 1.69 | 1.69 |
| 8   | 16.8                               | 2:00                     | 0.93                      | 1.12                      | 2:00                     | 1.62                      | 1.68                      | 0.98                      | 1.15                      | 1.62                      | 1.62                      | 1.68 | 1.68 |
| 9   | 16.4                               | 2:00                     | 0.93                      | 1.10                      | 2:00                     | 1.59                      | 1.70                      | 0.95                      | 1.11                      | 1.62                      | 1.62                      | 1.68 | 1.68 |
| 10  | 16.3                               | 3:00                     | 0.89                      | 1.00                      | 3:00                     | 1.59                      | 1.68                      | 0.90                      | 1.06                      | 1.62                      | 1.62                      | 1.68 | 1.68 |
| 11  | 16.7                               | 3:00                     | 0.82                      | 0.97                      | 2:40                     | 1.60                      | 1.66                      | 0.85                      | 1.01                      | 1.61                      | 1.61                      | 1.67 | 1.67 |
| 12  | 16.5                               | 3:07                     | 0.78                      | 0.99                      | 3:09                     | 1.66                      | 1.67                      | 0.81                      | 0.96                      | 1.61                      | 1.61                      | 1.67 | 1.67 |
| 13  | 17                                 | 3:51                     | 0.76                      | 0.92                      | 3:49                     | 1.63                      | 1.69                      | 0.75                      | 0.90                      | 1.60                      | 1.60                      | 1.66 | 1.66 |
| 14  | 15.8                               | 4:59                     | 0.72                      | 0.87                      | 4:58                     | 1.60                      | 1.69                      | 0.69                      | 0.83                      | 1.60                      | 1.60                      | 1.66 | 1.66 |

| $C_0$ (mg/l) |       |       |       | $\Delta C$ (mg/l) |      |      |      |
|--------------|-------|-------|-------|-------------------|------|------|------|
| 1.20         | 1.38  | 1.64  | 1.70  | 0.03              | 0.02 | 0.01 | 0.02 |
| $K_5$ (-)    |       |       |       |                   |      |      |      |
| 0.428        | 0.395 | 0.020 | 0.020 |                   |      |      |      |



Graf 2 Průběh koncentrace chloru při teplotě 11,9°C



Graf 3 Průběh koncentrace chloru při teplotě 16,4°C

## 2. Měření - 11,7°C

Současně s prvním měřením probíhající v Kateřinicích probíhalo i měření druhé, které bylo časově kratší a mělo nižší počáteční koncentraci volného chloru. Toto měření s teplotou termostatu 10°C a průměrnou teplotou vzorku 11,7°C, přesáhlo dobrou trvání 20 hodin. Hodnota pH testované vody z vodojemu bylo shodné s pH naměřeným při 1. měření a dosáhlo hodnoty 7,7. Prvotní okamžité reakce a následné nejrychlejší reakce zapříčiňující největší pokles chloru proběhly během necelých prvních pěti hodin od stanoveného času 0. Rychlostní koeficient  $k_b$  byl stanoven na základě devíti hodnot naměřených v průběhu cca 15 hodin. Počáteční koncentrace volného chloru v čase  $t=0$  byla oproti prvnímu měření víc než poloviční, její hodnota byla 0,65 mg/l. Pro stanovení hodnoty  $k_b$  byla zvolena jako počáteční koncentrace volného chloru hodnota 0,45 mg/l, která nastala v čase 4 hodiny a 59 minut od počátečního měření. Během následujících cca 15 hodin hodnota koncentrace volného chloru klesla na 0,26 mg/l. Rozdíl mezi počáteční koncentrací volného chloru, stanovující začátek hodnot sloužících k stanovení konstanty  $k_b$ , a konečnou koncentrací volného chloru je 0,19 mg/l. Měřené koncentrace celkového chloru odpovídají průběhu koncentrací chloru volného s výjimkou v sedmém kroku měření ( $n=7$ ). Z toho důvodu byly dopočtené hodnoty koncentrací taktéž stanoveny až po cca 5 hodinách od počátku měření. Jako počáteční koncentrace volného chloru, koncentrace v čase  $t$  rovno 4 hodiny a 59 minut, byla uvažována hodnota 0,57 mg/l a poslední měření koncentrace nabylo hodnoty 0,38 mg/l.

Kontrolní měření neprobíhalo.

Hodnoty  $C_t$  jsou takové, že výsledná odchylka chyb  $\Delta c$  je 0,01 mg/l u koncentrací volného chloru. Pro celkový chlor byla tato hodnota rovna nule.

Stojí za připomenutí, že se jednalo o vodu, která přišla do kontaktu s chlorem poprvé (na vodojemu nefungovalo dávkování chloru).

Hodnota rychlostního koeficientu  $k_b$  při teplotě 11,7°C je rovna 0,60. Grafické zobrazení všech naměřených hodnot a jejich proložení křivkami stanovenými na základě hodnot dopočtených je vidět v grafu č. 4.

## 2. Měření – 16,1°C

Z vody o stejné počáteční koncentraci se udělaly i vzorky, které byly uloženy v termostatu nastaveném na 15°C. Při této teplotě nabyly vzorky průměrné teploty 16,1°C. Měření trvalo zhruba 20,5 hodiny. Jelikož se jedná o tutéž vodu jako při ostatních měření, hodnota pH je tatáž, tudíž 7,7. Aby se zanedbal vliv okamžitých nejrychlejších reakcí, první uvažované hodnoty sloužící k výpočtu a vyobrazení prokládající křivky, jsou hodnoty v čase 5 hodin a 8 minut. Následně trvalo měření ještě 15,5 hodiny. Počáteční koncentrace volného chloru v čase  $t=0$  byla stejná jako pro teplotu 11,7°C, její hodnota byla 0,65 mg/l. Pro stanovení

hodnoty  $k_b$  byla zvolena jako počáteční koncentrace volného chloru hodnota 0,41 mg/l, která nastala v čase 5 hodin a 8 minut od počátečního měření. Během následujících 15,5 hodin hodnota koncentrace volného chloru klesla na 0,17 mg/l. Rozdíl mezi počáteční koncentrací volného chloru, stanovující začátek hodnot sloužících k stanovení konstanty  $k_b$ , a konečnou koncentrací volného chloru je 0,24 mg/l. Vykreslení křivky prokládající celkový chlor je taktéž započato až od 5. hodiny od času „nula“. Jako počáteční koncentrace volného chloru, koncentrace v čase  $t$  rovno 5 hodiny a 8 minut, byla uvažována hodnota 0,51 mg/l a poslední měření koncentrace nabylo hodnoty 0,26 mg/l.

Kontrolní měření opět neprobíhalo.

Vypočtené hodnoty  $C_t$  jsou takové, že výsledná odchylka chyb  $\Delta c$  je 0,01 mg/l jak pro volný, tak pro celkový chlor.

Stojí za připomenutí, že se jednalo o vodu, která přišla do kontaktu s chlorem poprvé (na vodojemu nefungovalo dávkování chloru).

Konečná hodnota  $k_b$  při teplotě 16,1°C je rovna 0,895. Všechny naměřené hodnoty a jejich proložení křivkami stanovenými na základě hodnot dopočtených je vidět v grafu č. 5.

### ***Porovnání výsledků z 2. měření***

V tomto měření byly počáteční koncentrace volného chloru totožné, v obou případech byla tato hodnota 0,65 mg/l. Počáteční koncentrace volného chloru, ze kterých se vycházelo při výpočtech rychlostního koeficientu rozpadu chloru, jsou 0,41 mg/l pro teplotu 11,7°C a 0,41 mg/l pro teplotu 16,1°C. Testovaná voda měla pH 7,7.

Při vyšší teplotě byl pokles koncentrací volného chloru rychlejší. Pro teplotu 11,7 °C je rozdíl koncentrací volného chloru mezi počátečním měřením a měřením koncovým 0,39 mg/l, u vyšší teploty – 16,1°C je tento rozdíl 0,48 mg/l. V grafu č. 6 lze vidět rozdílný pokles koncentrací z původní shodné počáteční koncentrace pro obě teploty.

Dopočtené rychlostní koeficienty  $k_b$  dosahují hodnot 0,600 pro teplotu 11,7°C a 0,895 pro teplotu 16,1°C. Hodnoty potvrzují fakt, že s vyšší hodnotou  $k_b$  je menší hodnota koncentrace chloru v daný čas  $t$ . Koeficienty  $k_b$  byly opět stanoveny z rozdílů koncentrací 0,19 mg/l pro teplotu 11,7°C a 0,24 mg/l při 16,1°C, získání hodnot koncentrací, oproti koncentracím 0,39 mg/l a 0,48 mg/l, je popsáno v předchozím textu.

V porovnání s výsledky z prvního měření je též potvrzený fakt z literatury (popsaný dříve), který říká, že čím vyšší je počáteční koncentrace, tím nižší je hodnota  $k_b$  a naopak.



Tabulka 4.2.4-3 Výsledky 2. měření – Kateřinice – teplota 11,7°C

| Průměrná teplota vzorku 11,7°C (Termostat nastaven na teplotu 10,0°C) |                                    |                   |               |               |                    |               |
|---|------------------------------------|-------------------|---------------|---------------|--------------------|---------------|
| n   | Průměrná teplota vzorků v daný čas | Naměřené hodnoty  |               |               | Vypočítané hodnoty |               |
|   |                                    | Vzorky VDJ        |               |               | Vzorky VDJ         |               |
|   |                                    | $t_{\text{krok}}$ | $Cl_v$ (mg/l) | $Cl_c$ (mg/l) | $Ct_v$ (mg/l)      | $Ct_c$ (mg/l) |
|   |                                    | T (°C)            | hod           | průměr        | průměr             | průměr        |
| 1   | 21                                 | -                 | 0.65          | 0.83          |                    |               |
| 2   | 13.5                               | 2:29              | 0.48          | 0.64          |                    |               |
| 3   | 15                                 | 2:30              | 0.45          | 0.57          | 0.40               | 0.52          |
| 4   | 11.7                               | 1:05              | 0.43          | 0.56          | 0.39               | 0.51          |
| 5   | 11.9                               | 1:15              | 0.36          | 0.51          | 0.38               | 0.50          |
| 6   | 11.3                               | 1:30              | 0.35          | 0.49          | 0.36               | 0.48          |
| 7   | 12.3                               | 3:12              | 0.38          | 0.43          | 0.34               | 0.46          |
| 8   | 11.3                               | 3:43              | 0.32          | 0.42          | 0.31               | 0.42          |
| 9   | 10.9                               | 1:55              | 0.28          | 0.41          | 0.29               | 0.41          |
| 10  | 11.3                               | 1:00              | 0.26          | 0.39          | 0.28               | 0.40          |
| 11  | 11.7                               | 1:55              | 0.26          | 0.38          | 0.27               | 0.39          |

| $c_0$ (mg/l) |      | $\Delta c$ (mg/l) |      |
|--------------|------|-------------------|------|
| 0.45         | 0.57 | 0.01              | 0.00 |

| $k_b$ (-) |       |
|-----------|-------|
| 0.600     | 0.463 |

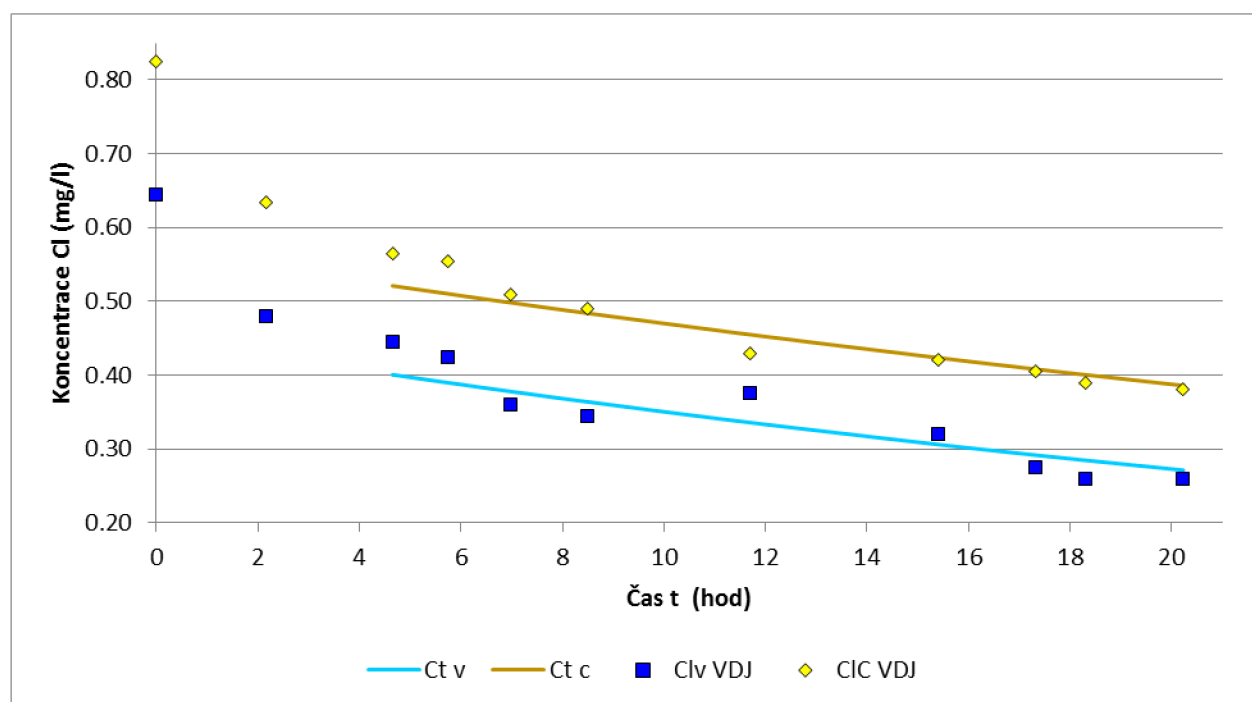
Tabulka 4.2.4-4 Výsledky 2. měření – Kateřinice – teplota 16,1°C

| Průměrná teplota vzorku 16,1°C (Termostat nastaven na teplotu 15,0°C) |     |                                    |                   |               |               |                    |               |
|---|-----|------------------------------------|-------------------|---------------|---------------|--------------------|---------------|
| n   | pH  | Průměrná teplota vzorků v daný čas | Naměřené hodnoty  |               |               | Vypočítané hodnoty |               |
|   |     |                                    | Vzorky VDJ        |               |               | Vzorky VDJ         |               |
|   |     |                                    | $t_{\text{krok}}$ | $Cl_v$ (mg/l) | $Cl_c$ (mg/l) | $Ct_v$ (mg/l)      | $Ct_c$ (mg/l) |
|   |     |                                    | T (°C)            | hod           | průměr        | průměr             | průměr        |
| 1   | 7.8 | 21                                 | -                 | 0.65          | 0.83          |                    |               |
| 2   | 7.8 | 16.5                               | 2:38              | 0.49          | 0.59          |                    |               |
| 3   | -   | 15.8                               | 2:30              | 0.41          | 0.51          | 0.34               | 0.45          |

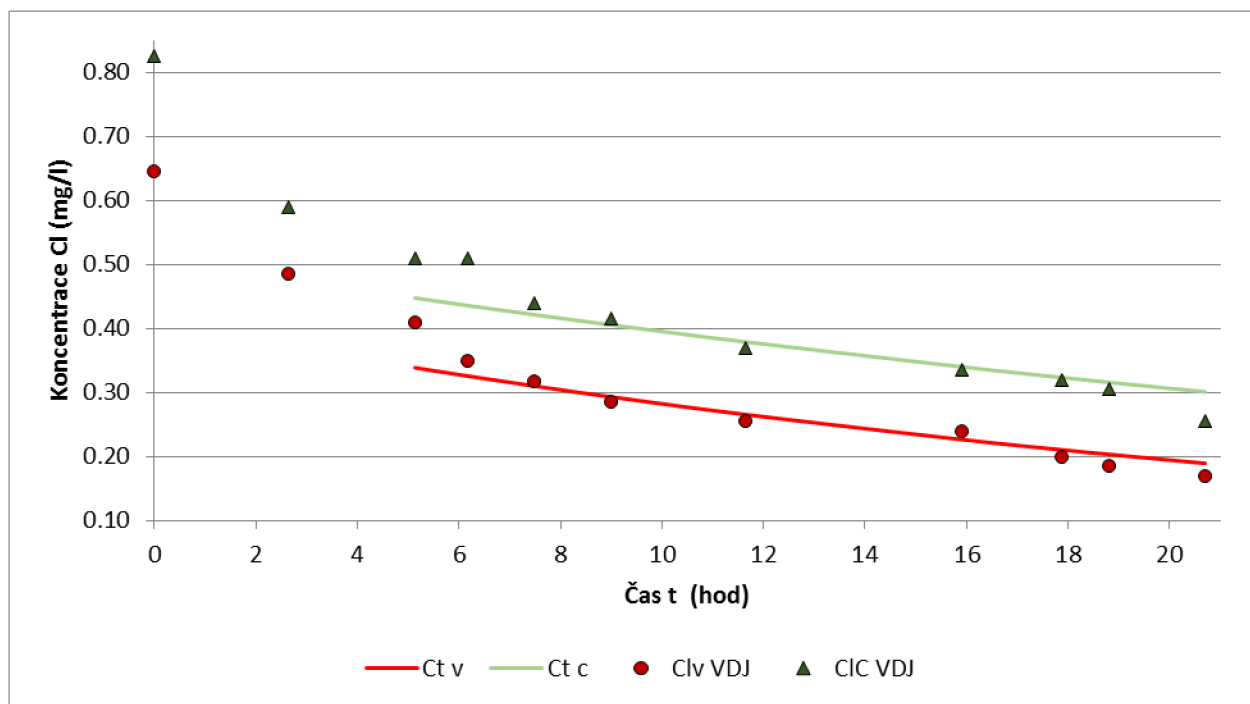
|    |      |      |      |      |      |      |      |
|----|------|------|------|------|------|------|------|
| 4  | -    | 15.5 | 1:02 | 0.35 | 0.51 | 0.33 | 0.44 |
| 5  | -    | 16.2 | 1:19 | 0.32 | 0.44 | 0.31 | 0.42 |
| 6  | -    | 16.5 | 1:30 | 0.29 | 0.42 | 0.29 | 0.41 |
| 7  | -    | 16.3 | 2:39 | 0.26 | 0.37 | 0.27 | 0.38 |
| 8  | -    | 15.8 | 4:17 | 0.24 | 0.34 | 0.23 | 0.34 |
| 9  | -    | 15.7 | 1:58 | 0.20 | 0.32 | 0.21 | 0.32 |
| 10 | 7.92 | 16.2 | 0:56 | 0.19 | 0.31 | 0.20 | 0.32 |
| 11 | 7.93 | 16.5 | 1:53 | 0.17 | 0.26 | 0.19 | 0.30 |

| c0 (mg/l) |      | $\Delta c$ (mg/l) |      |
|-----------|------|-------------------|------|
| 0.41      | 0.51 | 0.01              | 0.01 |

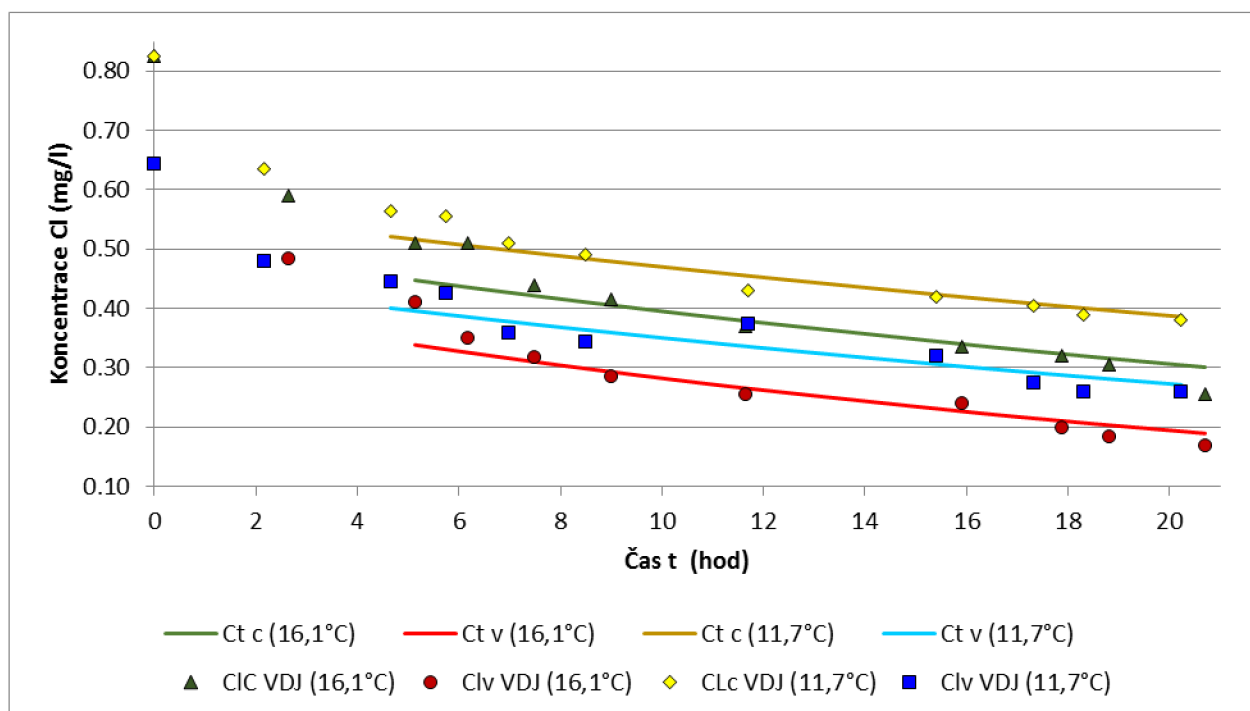
| $k_b$ (-) |       |
|-----------|-------|
| 0.895     | 0.612 |



Graf 4 Průběh koncentrace chloru při teplotě 11,7°C



Graf 5 Průběh koncentrace chloru při teplotě 16,1°C



Graf 6 Srovnání průběhů změny koncentrace chloru při teplotě 16,1°C a 11,7°C

## 5 ZÁVĚR

Zkoumání úbytku chloru ve vodě pomocí bottle testu se dělá po celém světě a každé provedení se v přípravě a postupu trochu liší. Většina autorů měření však vychází z postupu zpracovaném v článku Factors which control bulk chlorine decay rates, James C. Powell a další z roku 1999.

U jednotlivých pokusů se vyskytl rozdíl v nádobách, ve kterých je voda uskladněna (reagenční lahve, kyslíkovky, kolorimetrické zkumavky, jiné), způsobech jejich přípravy na test, délce testu, intervalech měření na jednotlivých vzorcích, teplotách testované vody.

Nádoby jsou vždy předem vymyté, ať už tím, že se nechají přes noc naplněny roztokem vody s chlorem, nebo jen jejich vymytím. Následně vždy dochází k vymytí destilovanou vodou. Zatmavení je dosaženo tmavými lahvemi, nebo termostatem do kterého nevniká světlo, případně zatmavením jednotlivých lahví (např. zabalením do vhodného materiálu, jako je alobal). Liší se též doba měření a intervaly, ve kterých se měření provádí. Ty jsou ovlivněny dobou zdržení vody v síti a počátečními okamžitými reakcemi a jejich trváním.

Zbytek měření je stejný nebo podobný.

### Brno

Měření v Brně probíhalo zhruba 30 hodin na vzorcích uskladněných při teplotě 6 °C. Ačkoli se jednalo o vodu z kohoutku, po přidání chloru proběhly okamžité reakce a výkyvy koncentrace chloru. Hodnoty pro výpočet  $k_b$  jsou uvažované až po 3,5 hodinách od prvního měření. Během následujících 26,5 hodin bylo naměřeno dalších 8 hodnot. Pokles volného chloru ve vzorcích během 26,5 hodin byl 0,03 mg/l a poslední naměřená hodnota byla 1,68 mg/l. Nízký pokles koncentrace chloru je způsoben faktem, že voda již jednou dezinfikována byla. Rychlost poklesu koncentrace taky ovlivnila nízká teplota uskladnění vzorků a vyšší počáteční koncentrace volného chloru. V rámci testu nebylo změřeno pH. Jelikož se jedná o pitnou vodu z kohoutku, můžeme předpokládat, že se pohybovalo okolo čísla 7.

Naměřené hodnoty v kyslíkových lahvích ukázaly, že láhev nemá na měření zásadní vliv. Hledaná hodnota koeficientu  $k_b$  pro volný chlor vody ze sítě při teplotě 6,0°C je rovna 0,010.

### Kateřinice – 1. měření

Počáteční koncentrace volného chloru v těchto měřeních byly téměř totožné, jednalo se o hodnoty 1,53 mg/l pro teplotu 11,9°C a 1,51 mg/l pro teplotu 16,4°C. Počáteční koncentrace volného chloru, z kterých se vycházelo při výpočtech rychlostního koeficientu rozpadu chloru, jsou 1,25 mg/l pro teplotu 11,9°C a 1,20 mg/l pro teplotu 16,4°C. PH odebrané vody z vodojemu bylo 7,7.

Při porovnání těchto dvou měření při teplotách 11,9°C a 16,4°C je patrné, že pokles koncentrace chloru při nižší teplotě je menší a pomalejší, než při teplotě vyšší. Rychlostní koeficienty  $k_b$  nabývají hodnot 0,372 (11,9°C) a 0,428 (16,4°C) při stejné délce měření.

V grafech lze vidět, že naměřené hodnoty vykazují jisté nepravidelné schodovité ubývání koncentrace chloru. Je možné, že schodovitost naměřených hodnot mohla být způsobena reakcí chloru s látkou, která k reakci potřebovala více času, což by mohlo být způsobeno špatně vymytou reagenční lahví.

### Kateřinice – 2. měření

V tomto měření byly počáteční koncentrace volného chloru totožné, a to 0,65 mg/l. Počáteční koncentrace volného chloru, ze kterých se vycházelo při výpočtech rychlostního koeficientu úbytku chloru, jsou 0,41 mg/l pro teplotu 11,7°C a 0,41 mg/l pro teplotu 16,1°C. Testovaná voda měla pH 7,7.

Při vyšší teplotě byl pokles koncentrací volného chloru rychlejší. Dypočtené rychlostní koeficienty  $k_b$  dosahují hodnot 0,600 pro teplotu 11,7°C a 0,895 pro teplotu 16,1°C. Hodnoty potvrzují fakt, že s vyšší hodnotou  $k_b$  je menší hodnota koncentrace chloru v daný čas  $t$ .

Porovnáním prvního a druhého měření na vodě z Kateřinic se utvrzuje fakt, že s vyšší počáteční koncentrací klesá hodnota  $k_b$  (neovlivněna okamžitými reakcemi chloru) a naopak.

### Shrnutí

Koeficient  $k_b$  je funkcí vody proudící v potrubí (vodojemu, zásobního řadu, odbočné větve...), ne funkcí objektu jako takového.

K odstranění vlivu okamžitých počátečních reakcí na  $k_b$  je potřeba vynechat prvních pár hodin měření. Lze pro ně stanovit samostatnou velikost  $k_b$ .

Ať je testovaná voda v reagenčních lahvích, nebo lahvích kyslíkových, láhev nemá na měření zásadní vliv.

Ačkoli v rámci brněnského měření dochází k větším výkyvům naměřených hodnot, v porovnání s vodou z Kateřinic dosahují rychlostní koeficienty řádově jiných výsledků. Tento poznatek odpovídá tomu, že hodnoty naměřené v Brně jsou získány měřením na vodě kohoutkové a výsledky naměřené v Kateřinicích jsou z vody, která přišla do styku s chlorem poprvé.

Závěrem lze říct, že měření potvrdilo fakta uváděná v literatuře.

- S vyšší teplotou dochází k rychlejším reakcím a vyšší hodnotě  $k_b$
- Vyšší počáteční koncentrace volného chloru zapříčiní nižší hodnotu  $k_b$

## 6 POUŽITÁ LITERATURA

[1] Dezinfekce chlorem a jeho sloučeninami. *VO-DA* [online]. [cit. 2018-12-25]. Dostupné z: <https://www.vo-da.cz/encyklopedie-wiki/dezinfekce-chlorem-a-jeho-slouceninami/>

[2] SÝKORA, V.; KUJALOVÁ H.; PITTER P., *Hydrochemie: pro studenty bakalářského studia*. Praha. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2016. ISBN 978-80-7080-949-5.

[3] PITTER, P., *Hydrochemie*. 3. Vydavatelství VŠCHT, Praha 6: UNITISK, 1999. ISBN 80-7080-340-1.

[4] VASCONCELOS, John J. et al. *Characterization and Modeling of Chlorine Decay in Distribution Systems*. U.S.A: AWWA Research Foundation, 1996. ISBN 0-89867-870-6

[5] SLAVÍČKOVÁ, K.; GRÜNWARD, A.; SLAVÍČEK, M., *Sledování změn obsahu volného aktivního chloru při dopravě pitné vody*. Katedra zdravotního inženýrství, Fakulta stavební, České vysoké učení technické v Praze, Thákurova 7, 166 29 Praha 6, 2016.

[6] VILJOEN, O., J., *The prediction of chlorine decay from potable water in pipeline systems*. Magister Ingenieriae in Civil Engineering, Rand Afrikaans University, 1996. Disertační práce. University of Johannesburg. Vedoucí práce J. Haarhoff.

[7] RAJNOCHOVÁ, M.; RUČKA, J., *Zásady získávání a přípravy dat pro kalibraci modelu jakosti pitné vody ve vodovodní síti, příspěvek na konferenci Juniorstav 2018*, ISBN 978-80-86433-69-1, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Brno, 2018

[8] POWELL, J. C., WEST, J., R., HALLAM, N. B., FORSTER, CH., F., SIMMS., J., *Performance of various kinetic models for chlorine decay*. In: *J. Water Resour. Plann. Manage.*. 126(1). 2000, s. 13-20.

[9] SYSTEMS, B., WALSKI, T. M., CHASE, D. V., SAVIC, D. A., GRAYMAN, W., BECKWITH, S., KOELLE, E.: *Advanced Water Distribution Modeling And Management*, First Edition, Bentley Institute Press, 2017, ISBN 978-1-934493-01-4

[10] POWELL, J. C., HALLAM, N. B., WEST, J. R., FORSTER, CH. F., SIMMS, J. (2000): *Factors which control bulk chlorine decay rates*, *Wat. Res.*, 34 (1), 117-126

[11] EL-AKLOUK, S. T.: *Evaluation and Simulation of Residual Chlorine as an Indicator of Microbial Contamination in Drinking Water Distribution Systems: Case Study: Middle Governorate of the Gaza Strip-Palestine*. Institute of Water and Environment, 2015. Deanship of Postgraduate Studies. Al-Azhar University-Gaza

[12] NAGATANI, T., YASUHARA, K., MURATA, K., TAKEDA, M., NAKAMURA, T., FUCHUGAMI, T., TERASHIMA, K. (2008): Residual Chlorine Decay Simulation in Water Distribution System, The 7th International Symposium on Water Supply Technology, Yokohama , Japan

[13] HUA, F., WEST, J. R., BARKER, R. A., FORSTER, C. F. (1999): Modelling of chlorine decay in municipal water supplies, *Wat. Res.*, 33 (12), 2735-2746

[14] *Aktualizace Plánu rozvoje vodovodů a kanalizací Jihomoravského kraje, územní celek Brno-město: A.2.5 Zásobování vodou v období "sucho"* [online]. In: . Jihomoravský kraj, 2016 [cit. 2019-01-01].

[15] Základní informace. Obec Kateřinice [online]. Kateřinice: Obec Kateřinice, 7.9.2011 [cit. 2019-01-02]. Dostupné z: <http://www.katerinice.cz/obec/zakladni-informace/>

## SEZNAM TABULEK

|   |    |
|---|----|
| Tabulka 2.2.3 Přehled možných matematických modelů.....               | 22 |
| Tabulka 4.1.4 Výsledky měření – Brno – teplota 6,0°C.....             | 44 |
| Tabulka 4.2.4-1 Výsledky 1. měření – Kateřinice – teplota 11,9°C..... | 60 |
| Tabulka 4.2.4-2 Výsledky 1. měření – Kateřinice – teplota 16,4°C..... | 61 |
| Tabulka 4.2.4-3 Výsledky 2. měření – Kateřinice – teplota 11,7°C..... | 65 |
| Tabulka 4.2.4-4 Výsledky 2. měření – Kateřinice – teplota 16,1°C..... | 65 |



## SEZNAM OBRÁZKŮ

|  |    |
|--|----|
| Obrázek 1 Předpoklad vzniku vzduchové bubliny. Levá polovina - reagenční lahve, pravá polovina - kyslíkové lahve ..... | 38 |
| Obrázek 2 Porovnání tvaru reagenční lahve (vlevo) a kyslíkové lahve (vpravo) .....                                     | 40 |
| Obrázek 3 Vzduchová bublina v kyslíkové lahvi.....   | 40 |
| Obrázek 4 Schéma horního tlakového pásma vodovodní sítě Kateřinice, zobrazení tlaků, dimenzí [7] .....                 | 46 |
| Obrázek 5 Vodojem v Kateřinicích.....  | 50 |
| Obrázek 6 Odebrání vody z vodojemu do kanystru a místního chlornanu sodného do 20ml injekce .....                      | 50 |
| Obrázek 7 Chlornan sodný sloužící k úpravě pitné vody na vodojemu v Kateřinicích .....                                 | 51 |
| Obrázek 8 Příprava - vymývání reagenčních lahví .....  | 51 |
| Obrázek 9 Dávkování chloru do destilované vody - vytvoření roztoku pro kontrolní vzorky                                | 52 |
| Obrázek 10 Míchání roztoku v plastové kádince skleněnou tyčinkou .....   | 52 |
| Obrázek 11 Způsob uzavírání reagenčních lahví - bez vzniku vzduchové bubliny .....                                     | 53 |
| Obrázek 12 Uskladnění vzorků .....   | 54 |
| Obrázek 13 Vzduchová bublina vzniklá v reagenční lahvi.....  | 54 |

## SEZNAM GRAFŮ

|  |    |
|--|----|
| Graf 1 Průběh koncentrace chloru při teplotě 6,0°C .....                           | 43 |
| Graf 2 Průběh koncentrace chloru při teplotě 11,9°C .....                          | 62 |
| Graf 3 Průběh koncentrace chloru při teplotě 16,4°C .....                          | 62 |
| Graf 4 Průběh koncentrace chloru při teplotě 11,7°C .....                          | 66 |
| Graf 5 Průběh koncentrace chloru při teplotě 16,1°C .....                          | 67 |
| Graf 6 Srovnání průběhů změny koncentrace chloru při teplotě 16,1°C a 11,7°C ..... | 67 |

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

$c$  ... koncentrace [mg/l]

$c_0$  ... počáteční koncentrace [mg/l]

$Cl_v$ ... naměřená koncentrace volného chloru [mg/l]

$Cl_c$ ... naměřená koncentrace celkového chloru [mg/l]

$Ct_v$  ... dopočtená koncentrace volného chloru [mg/l]

$Ct_c$  ... dopočtená koncentrace celkového chloru [mg/l]

$k$  ... rychlostní konstanta rozpadu chloru [ $\text{den}^{-1}$ ]

$k'$ ... rychlostní konstanta druhého řádu [ $\text{den}^{-1}$ ]

$k_b$  ... rychlostní konstanta rozpadu volného chloru v proudu vody [ $\text{den}^{-1}$ ]

$k_w$  ... rychlostní konstanta rozpadu chloru podél stěn potrubí [ $\text{den}^{-1}$ ]

$t$  ... čas [dny]

$T$  ... teplota [ $^{\circ}\text{C}$ ]

UV ... úpravna vody

VDJ... vodojem

## SUMMARY

Modeling of chlorine decay in drinking water supply systems is carried out worldwide, as well as the associated measurement of the individual velocity coefficients  $k_b$  and  $k_w$ . For this reason, the procedures for determining constants are known and relatively unified, differing only by small differences. These include containers in which water is stored, their preparation for the test, the duration of the test, the measurement intervals on the individual samples, the temperature of the test water.

The thesis deals with the determination of  $k_b$  for potable water, which enters the water supply network from two selected water reservoirs by means of the so-called bottle test. The tested water is from Brno-Židenice, and from the village of Kateřinice. The determination of the bottle test procedure has been determined according to various studies from around the world.

The results of the measurements are not surprising and confirm the data from the literature. Higher temperatures lead to faster reactions and higher  $k_b$ . Higher initial free chlorine concentrations result in lower  $k_b$ . Comparison of  $k_b$  coefficients from Brno and Kateřinice shows the difference of one order between water already once treated with chlorine and water that came into contact with chlorine for the first time.

In addition, the work briefly explains the reaction kinetics of chlorine and the modeling of chlorine decay in drinking water. The factors influencing coefficient  $k_w$  are also outlined.