



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

## OPTIMALIZACE KOAGULAČNÍHO POSTUPU PŘI ČIŠTĚNÍ ODPADNÍ VODY

OPTIMIZATION OF THE COAGULATION PROCEDURE FOR WASTEWATER TREATMENT

### BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Martina Švábová

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. Martina Repková, Ph.D.

BRNO 2019

## Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1318/2018 Akademický rok: 2018/19  
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí  
Studentka: **Martina Švábová**  
Studijní program: Chemie a chemické technologie  
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí  
Vedoucí práce: **Mgr. Martina Repková, Ph.D.**

### Název bakalářské práce:

Optimalizace koagulačního postupu při čištění odpadní vody

### Zadání bakalářské práce:

1. Zpracování literární rešerše na téma koagulace a její využití při čištění odpadních vod.
2. Optimalizace postupu pro měření CHSK odpadní vody.
3. Ověření optimální dávky koagulantu zadané externí firmou. Provedení laboratorního měření s využitím spektrofotometrické metody.
4. Analýza a vyhodnocení dat, interpretace výsledků.
5. Shrnutí dosažených výsledků

### Termín odevzdání bakalářské práce: 24.5.2019:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

-----  
Martina Švábová  
student(ka)

-----  
Mgr. Martina Repková, Ph.D.  
vedoucí práce

-----  
doc. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## **ABSTRAKT**

Bakalářská práce se zabývá optimalizací stanovení chemické spotřeby kyslíku metodou ve zkumavkách a optimalizací koagulačního procesu pro danou externí firmu. CHSK je jedním ze základních rozborů všech druhů vod, i když ve svém standardním provedení produkuje velké množství ekologicky závadných činidel. Proto bylo využito alternativního stanovení metodou ve zkumavkách, jehož postup z normy ČSN ISO 15705 byl upraven a nyní je dostupný pro veřejnost. Cílem byla také optimalizace koagulačního procesu při čištění odpadní vody z průmyslové lakovny. Byla vyvrácena minimální dávka koagulačního činidla uvedená v provozním návodu firmy a stanovena hodnota pH, při které měl síran hlinitý jako použité koagulační činidlo nejlepší účinnost.

## **ABSTRACT**

This bachelor thesis deals with the optimization of the determination of the chemical oxygen demand in the test tubes and the optimization of the coagulation process for the external company. COD is one of the basic analysis for all types of water, although there are numerous environmentally-unfriendly agents in case of using a standard version produced. Therefore, an alternative method of using the test tubes was used, the procedure of which has been modified from ČSN ISO 15705 and is now available to the public. The aim was also to optimize the coagulation process in the treatment of wastewater from an industrial paintshop. The minimum dose of coagulating agent occurring in the instructions for usage was disproved and the pH value at which aluminium sulfate as a coagulating agent was proposed.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

čištění odpadní vody, průmyslová odpadní voda, CHSK, koagulace, koagulant, flokulace

## **KEYWORDS**

Wastewater Treatment, Industrial Wastewater, COD, Coagulation, Coagulant, Flocculation

ŠVÁBOVÁ, Martina. *Optimalizace koagulačního postupu při čištění odpadní vody*. Brno, 2019. 43 s. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/113498>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí práce Martina Repková.

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

## **PODĚKOVÁNÍ**

Ráda bych zde upřímně poděkovala vedoucí této bakalářské práce, paní Mgr. Martině Repkové Ph.D., za velice vstřícný přístup, odborné vedení, spoustu cenných rad a připomínek v průběhu řešení celé bakalářské práce.

## OBSAH

1	ÚVOD .....	7
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	8
2.1	Odpadní vody .....	8
2.1.1	Průmyslové odpadní vody .....	8
2.1.2	Vybrané ukazatele přípustného znečištění odpadních vod.....	9
2.1.2.1	Veškeré, rozpuštěné a nerozpuštěné látky .....	9
2.1.2.2	Chemická spotřeba kyslíku .....	9
2.1.2.3	Celkový obsah fosforu .....	9
2.1.2.4	Celkový obsah dusíku .....	10
2.2	Chemická spotřeba kyslíku.....	10
2.2.1	Standardní metoda stanovení CHSK.....	10
2.2.2	Alternativní metody stanovení CHSK.....	10
2.2.2.1	Metoda ve zkumavkách / Semimikrometoda.....	11
2.2.2.2	Metoda s využitím mikrovlnného ohřevu .....	11
2.2.2.3	Mokrý metoda .....	11
2.3	Koagulace .....	11
2.3.1	Mechanismus koagulace .....	11
2.3.2	Stabilita suspenzí a koloidů.....	12
2.3.2.1	Stabilizace elektrickou dvojvrstvou .....	12
2.3.2.2	Stabilizace hydratačním obalem .....	13
2.3.3	Destabilizace suspenzí a koloidů.....	14
2.3.4	Faktory ovlivňující průběh koagulace.....	14
2.3.5	Koagulační činidla.....	15
2.3.5.1	Anorganické koagulanty na bázi železa a hliníku.....	15
2.3.5.2	Chitosan .....	16
2.3.5.3	Rostlinné koagulanty .....	17
2.3.6	Porovnání různých koagulačních činidel .....	18
2.3.7	Intenzifikace procesu.....	18
2.3.7.1	Použití aktivované kyseliny křemičité .....	19
2.3.7.2	Použití zatěžkávad.....	19
2.3.7.3	Použití vysokomolekulárních organických látek .....	19
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	21

3.1	Použité chemikálie, přístroje a pomůcky .....	21
3.2	Optimalizace stanovení chemické spotřeby kyslíku – metoda ve zkumavkách .....	21
3.2.1	Předem připravené činidlo .....	21
3.2.1.1	Kalibrační roztok dichromanu draselného, $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,10 \text{ mol/l}$ .....	21
3.2.1.2	Síran rtuťnatý, roztok, $c(\text{HgSO}_4) = 1,35 \text{ mol/l}$ .....	22
3.2.1.3	Síran stříbrný, roztok v kyselině sírové, $c(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 0,0385 \text{ mol/l}$ .....	22
3.2.2	Kalibrace metody .....	22
3.2.2.1	Zásobní kalibrační roztok hydrogenftalanu draselného, $\text{CHSK}_{\text{Cr}} = 10\,000 \text{ mg/l}$ .....	22
3.2.2.2	Pracovní kalibrační roztok, $\text{CHSK}_{\text{Cr}} = 200 \text{ mg/l}, 400 \text{ mg/l}, 600 \text{ mg/l}, 800 \text{ mg/l}, 1\,000 \text{ mg/l}$ .....	22
3.2.2.3	Kalibrace zařízení .....	22
3.2.3	Postup zkoušky .....	22
3.2.3.1	Mineralizace .....	22
3.2.3.2	Fotometrické stanovení .....	23
3.2.4	Vliv chloridů .....	23
3.3	Charakterizace externí firmy .....	24
3.4	Optimalizace procesu koagulace .....	25
3.4.1	Stanovení obsahu železa .....	25
3.4.2	Stanovení obsahu fosfátů .....	25
3.4.3	Dodržení minimální dávky koagulantu k odstranění fosfátů .....	25
3.4.4	Vliv alkalizace vzorku .....	26
3.4.5	Optimalizace dávky koagulantu .....	26
4	VÝSLEDKY A DISKUZE .....	27
4.1	Optimalizace stanovení chemické spotřeby kyslíku – metoda ve zkumavkách .....	27
4.2	Optimalizace koagulačního procesu při čištění odpadní vody z externí firmy .....	29
5	ZÁVĚR .....	33
6	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....	35
7	SEZNAM ZKRATEK .....	39
8	SEZNAM PŘÍLOH .....	40
9	PŘÍLOHY .....	41

# 1 ÚVOD

Voda spolu se vzduchem tvoří základní podmínky pro existenci života na Zemi. Znečištění vody je jeden z největších problémů současného světa, neboť toto znečištění omezuje přístup určité části lidské populace k pitné vodě. Jedná se o celosvětový problém, který je hlavní příčinou nemocí a úmrtí.

Neustálý růst populace má za následek zvyšující se využívání přírodních zdrojů, s čímž je spojeno stále větší znečišťování vody. Organické znečištění patří mezi nejvíce postihující. Široká škála organických látek má za následek, že jejich jednotlivé kvantitativní stanovení je zcela neefektivní. Z tohoto důvodu se jako prostředek k hodnocení celkového organického znečištění vody využívá chemické spotřeby kyslíku. Stanovení chemické spotřeby kyslíku je nedílnou součástí každého rozboru všech druhů vod. Jedná se o parametr využívaný po celém světě [7-9].

Spotřeba činidel při stanovení CHSK je však s ohledem na jejich ekologickou závadnost poměrně vysoká. Jedná se především o produkci nebezpečných odpadů obsahujících Hg (II) a Cr (III). Z tohoto důvodu je již delší dobu velká poptávka po alternativních metodách stanovení CHSK. Mezi tyto alternativní metody patří zejména metody snižující objemy použitých činidel, ale i metody, které fungují na zcela jiných principech [9,11,12].

Čiření patří mezi tradiční technologické procesy, které se využívají jak při úpravách povrchových vod na vody pitné, ale i při čištění odpadních vod, zejména vod průmyslových. Jedná se o velice komplexní děj, zahrnující chemické, fyzikálně-chemické i hydraulické procesy. Podstatou tohoto procesu je koagulace a flokulace, což jsou běžně používané termíny [4,13].

Koagulace a flokulace jsou jedny z nejrozšířenějších způsobů separace pevných látek a kapalin pro odstraňování rozpuštěných, koloidních i suspendovaných pevných látek a také anorganických látek ve vodě. Během těchto procesů dochází po přidavku koagulačního a/nebo flokulačního činidla k aglomeraci jemně rozptýlených nebo dispergovaných částic. Vznikají tak větší částice (vločky), které díky jejich velikosti sedimentují a způsobují vyčiření systému [38].

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Odpadní vody

Odpadní vody jsou vody použité v obytných, průmyslových, zemědělských, zdravotnických a jiných stavbách, zařízeních nebo dopravních prostředcích, pokud mají po použití změněnou jakost – složení nebo teplotu. Stejně tak patří do této kategorie i jiné vody z nich odtékající, pokud mohou ohrozit jakost povrchových nebo podzemních vod.

Odpadní vody se dělí na tři základní skupiny:

- splaškové vody,
- městské vody,
- průmyslové vody.

Podskupinu tvoří odpadní vody ze zemědělství a chovu zvířat [1].

Látky způsobující znečištění odpadních vod mohou být rozděleny podle velikosti částic, jak je uvedeno v *Tabulce 1*.

*Tabulka 1 Dělení znečišťujících látek podle velikosti částic [2].*

Látky	Rozpuštěné	Koloidní	Suspendované	Usaditelné suspendované
Velikost částic [μm]	≤ 0,001	0,001 – 1,0	1 – 100	≥ 100

Jinou formou klasifikace je rozdělení látek podle původu na organické a anorganické. Skupina organických látek je v odpadních vodách obvykle tvořena po jedné třetině látkami rozpuštěnými, koloidními a suspendovanými. Anorganické látky jsou obvykle přítomny hlavně ve formě rozpuštěné [2].

#### 2.1.1 Průmyslové odpadní vody

Průmyslové odpadní vody mají velice rozmanitý charakter. Jejich složení se liší podle toho, z jakého průmyslu pocházejí, k jakému účelu jsou v daném podniku využity a také se odvíjí od velikosti daného podniku. Některé vody mohou být čištěny společně se splaškovými, jiné vyžadují oddělené a specifické čištění. V posledních letech je tendence recyklovat vodu již v samotném procesu, a tak snižovat a minimalizovat zátěž odpadních vod [1,3].

Můžeme je rozdělit na následující skupiny, které se navzájem liší svými vlastnostmi:

- odpadní vody od zaměstnanců včetně odpadních vod z kuchyní a jídelen – svým složením se podobají vodám splaškovým,
- odpadní vody srážkové, odváděné z areálu závodu,



- odpadní vody chladicí – většinou málo znečištěné, a proto je tendence je znovu využívat,
- odpadní vody technologické – složení je závislé od daného technologického postupu, tvoří nejvýznamnější složku z celkového znečištění [4].

Při návrhu stokové sítě pro daný průmyslový podnik stejně jako pro návrh čistírny je nutné znát chemické, respektive fyzikální vlastnosti odpadní vody, aby bylo možné posoudit její budoucí účinek na navrhovaný materiál [5].

## **2.1.2 Vybrané ukazatele přípustného znečištění odpadních vod**

Vzhledem k různým technologickým procesům průmyslových výroby nelze podat u průmyslových odpadních vod obecnou charakteristiku jejich kvality. U průmyslových odpadních vod je třeba vždy posoudit, zda neobsahují v nepřipustných koncentracích látky toxické, hořlavé, výbušné a jinak škodlivé pro provoz kanalizace a čistírny. Povolené množství a kvalitu průmyslových odpadních vod vypouštěných do veřejných kanalizací stanovuje její správce v kanalizačním řádu [6].

### **2.1.2.1 Veškeré, rozpuštěné a nerozpuštěné látky**

Složky vody, přítomné ve vzorku, můžeme z fyzikálního hlediska rozdělit na látky rozpuštěné a nerozpuštěné. Součtem těchto dvou skupin jsou látky veškeré. V případě odpadních vod patří stanovení obsahu rozpuštěných a nerozpuštěných látek mezi základní ukazatele chemického složení vod. Ukazatel rozpuštěné anorganické soli (RAS) a nerozpuštěné látky (NL) jsou podle zákona č. 254/2001 Sb. zpoplatněny. U odpadních vod je pro oddělení rozpuštěných látek určen filtr ze skleněných vláken s velikostí pórů  $1,0 \mu\text{m} \pm 0,3 \mu\text{m}$  [7].

### **2.1.2.2 Chemická spotřeba kyslíku**

Chemická spotřeba kyslíku neboli CHSK je definována jako hmotnostní koncentrace kyslíku, která je ekvivalentní hmotnosti silného oxidačního činidla spotřebovaného, za přesně vymezených reakčních podmínek zpracování vzorku vody, na oxidaci oxidovatelných látek obsažených v 1 litru vody. Hlavní skupinu těchto „oxidovatelných“ látek ve vodě tvoří organické látky. CHSK tedy patří mezi nespecifické ukazatele vody a jeho hodnota slouží k odhadu organického znečištění vody. Hodnota CHSK je nedílnou součástí každého rozboru všech druhů vod. Při vypouštění splaškových, městských odpadních a průmyslových vod je jedním z ukazatelů, které jsou u odpadních vod zpoplatněny [7].

### **2.1.2.3 Celkový obsah fosforu**

Fosfor se v odpadních vodách vyskytuje jak organicky vázaný, tak ve formě anorganických polyfosfátů a orthofosfátů. Při sledování koncentrací fosforu v odpadních vodách se stanovuje koncentrace celkového fosforu ( $P_{\text{celk}}$ ) v nefiltrovaném vzorku. Hlavním zdrojem solí fosforu jsou lidské výkaly, moč a prací prostředky. Principem stanovení fosforu je převedení jednotlivých forem na orthofosforečnany vhodnou předúpravou vzorku. Pro vlastní stanovení

–orthofosforečnanů se uplatnila především spektrofotometrická metoda s molybdenanem amonným [2,7].

#### **2.1.2.4 Celkový obsah dusíku**

Dusík je v odpadních vodách přítomen jak ve formě organických sloučenin, tak v anorganických formách, a to amoniakové ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_3$ ), dusitanové ( $\text{NO}_2^-$ ) a dusičnanové ( $\text{NO}_3^-$ ) formě. Množství dusíku v odpadních vodách se vyjadřuje v mg/l celkového dusíku ( $N_{\text{celk}}$ ), který je dán součtem koncentrací dusíku organického a všech forem anorganických [2].

## **2.2 Chemická spotřeba kyslíku**

Neustálý růst populace má za následek zvyšující se využívání přírodních zdrojů, s čímž je spojeno stále větší znečišťování vody. Organické znečištění patří mezi nejvíce postihující a nejrychleji rostoucí znečištění vod. Kvůli velké rozmanitosti organických polutantů je kvantitativní analýza každého z nich jednak neefektivní, ale i málo významná. Proto se při detekci jakosti vody využívá chemické spotřeby kyslíku jako komplexního statistického indexu, který odráží úroveň znečištění všech organických látek ve vodě. Tento parametr je využíván po celém světě a je součástí mnoha směrnic zabývajících se kvalitou vody [8,9].

### **2.2.1 Standardní metoda stanovení CHSK**

Při této metodě se organické látky přítomné ve vodě oxidují pomocí dichromanu draselného za přítomnosti síranu stříbrného jako katalyzátoru při teplotě 150 °C po dobu 2 hodin. Stříbro působí jako katalyzátor pro oxidaci odolnějších organických látek. Přítomnost chloridových iontů v odpadních vodách přináší značné nepřesnosti v této metodě, neboť tyto ionty mohou být oxidovány a tím zvyšovat spotřebu dichromanu draselného. Při standardním způsobu stanovení chemické spotřeby kyslíku se tato interference sníží přidáním síranu rtuťnatého, který chloridové ionty maskuje vytvořením komplexu. Tato metoda je zpracovaná normou ČSN ISO 6060 [9,10].

### **2.2.2 Alternativní metody stanovení CHSK**

Přestože je CHSK důležitým parametrem pro životní prostředí, produkuje poměrně velké množství nebezpečných odpadů obsahujících Hg (II) a Cr (IV). Rtuť a její sloučeniny jsou Evropskou unií klasifikovány jako „prioritní polutanty“. Chrom (IV) je silný karcinogen a jeho použití by mělo být zakázáno úplně. Proto existuje vysoká poptávka po vývoji alternativních metod stanovení CHSK bez těchto nebezpečných chemikálií nebo alespoň s použitím jejich menších objemů [9].

Dnes již existuje celá řada studií zabývajících se tímto problémem a máme na výběr z velké škály různých metod. V následujícím textu jsou uvedeny pouze tři z nich. První si bere za cíl zmenšení objemů nebezpečných látek. Druhá metoda se zakládá především na zkrácení pracovní doby a zmenšení objemů. Třetí metoda využívá zcela jiných chemikálií.

### **2.2.2.1 Metoda ve zkumavkách / Semimikrometoda**

Tato metoda je založena na stejném principu jako standardní metoda dle ISO 6060. Její výhodou je však práce s menšími objemy jednotlivých reagensů a v tomto důsledku menší produkci nebezpečných odpadů. Množství dichromanu spotřebovaného pro oxidaci vzorku se stanoví měřením absorbance vzniklého Cr (III) při vlnové délce  $600 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$  v koncentračním rozmezí  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  až do  $1000 \text{ mg/l}$ .

Podrobné zkoušení této metody ukázalo dobrou reprodukovatelnost a porovnatelnost se standardní metodou dle ISO 6060. Nemělo by se však předpokládat, že je tato metoda ve všech případech srovnatelná s metodou dle ISO 6060 bez ověření. Toto ověření je nutné, zejména pokud je problém se získáním 2 ml reprezentativního vzorku (např. u vzorků s velkou koncentrací nerozpuštěných látek) [11].

### **2.2.2.2 Metoda s využitím mikrovlnného ohřevu**

První zpráva o použití mikrovlnné metody byla publikována již v roce 1989. Tato metoda se primárně zaměřuje na zkrácení pracovní doby a na nižší spotřebu chemikálií. Ušetření času je možné díky vysokému výkonu (550 W) mikrovlnného karuselu, kterému je vystaven vzorek po dobu 2 minut. Po 10 minutách chlazení karuselu v ledové lázni se roztok zředí destilovanou vodou a přebytečný dichroman se titruje síranem diamonno-železnatým na feroin [12].

### **2.2.2.3 Mokrý metoda**

Při vývoji této metody byly dodrženy tři hlavní zásady: nahrazení rtuti alternativní procedurou pro odstranění interference chloridů, substituce Cr (IV) za použití alternativního neškodného oxidačního činidla a za třetí kombinování těchto dvou kroků – eliminace chloridů a alternativní oxidace na jeden jednotný reakční systém. K maskování chloridových iontů bylo využito jejich srážení s ionty stříbrnými a jako alternativní oxidační činidlo použit Mn (III). Výsledkem této metody je vysoká korelace se standardní metodou a také vysoká reprodukovatelnost [9].

## **2.3 Koagulace**

Čiření je jedním ze základních technologických procesů při úpravách povrchových vod na vody pitné. V některých případech se tohoto postupu využívá i při čištění odpadních vod, a to zejména průmyslových. Čiření je komplexní proces, zahrnující jak chemické reakce, tak fyzikálně-chemické a hydraulické procesy. Podstatou čiření je koagulace. Proto se velmi často v souvislosti s čiřením hovoří o koagulaci [4,13].

### **2.3.1 Mechanismus koagulace**

Proces koagulace spočívá v dávkování hydrolyzujících solí, např. železitých nebo hlinitých, které reakcí s vodou poskytují příslušné hydroxidy. Hydrolýzou vyloučené  $\text{H}^+$  ionty rychle

reagují s  $\text{HCO}_3^-$  ionty přítomnými ve vodě. Čím větší je dávka koagulantu, tím více  $\text{H}^+$  vznikne, a tím větší koncentrace  $\text{HCO}_3^-$  (alkalita) bude potřeba na jejich neutralizaci. Pokud je koncentrace  $\text{HCO}_3^-$  příliš nízká, nebo dávky koagulantu příliš vysoké, použije se k neutralizaci uvolněných  $\text{H}^+$  iontů  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Na částicích vytvořeného hydroxidu se adsorbují ionty, a to tím více, čím větší je jejich koncentrace a čím vyšší je jejich mocnost. Například na  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  se přednostně adsorbují ionty  $\text{Fe}^{3+}$  a produkty jejich částečné hydrolyzy, z aniontů především  $\text{SO}_4^{2-}$ , méně pak ionty  $\text{HCO}_3^-$  a  $\text{Cl}^-$ . Adsorpce iontů probíhá velmi rychle. Poněvadž za podmínek čiření (zejména v kyselé oblasti) se přednostně sorbují kladně nabitě vícemocné ionty, jsou vzniklé částice hydroxidu většinou kladně nabité. Tyto částice hydroxidů koagulují, popřípadě reagují s částicemi nečistot koloidní povahy, nesoucími záporný elektrický náboj a vytvářejí částice (vločky) separovatelné sedimentací, ve vločkovacím mraku nebo filtrací [6,13,14].

Vlastní koagulační proces, který následuje po destabilizaci částic lze rozdělit na dvě stádia:

- perikinetické
- ortokinetické.

V perikinetickém stádiu dochází k agregaci částic vlivem Brownova pohybu, čehož je docíleno rychlým smícháním koagulantu a vody. Tato fáze trvá pouze několik sekund a tvoří se mikrovločky (velikost do 5  $\mu\text{m}$ ). Ortokinetická fáze probíhá při pomalém míchání a tvoří se makro vločky (velikost 0,5 až 0,6 mm). Tento proces, při kterém vznikají mechanicky separovatelné částice se nazývá flokulace. Flokulace obvykle trvá v rozmezí od 15 do 45 minut. Čas se odvíjí především od chemického složení vody, její teplotě a intenzitě míchání. Za účelem zrychlení tvorby a pevnosti vzniklých vloček se přidávají pomocné flokulanty [14,16].

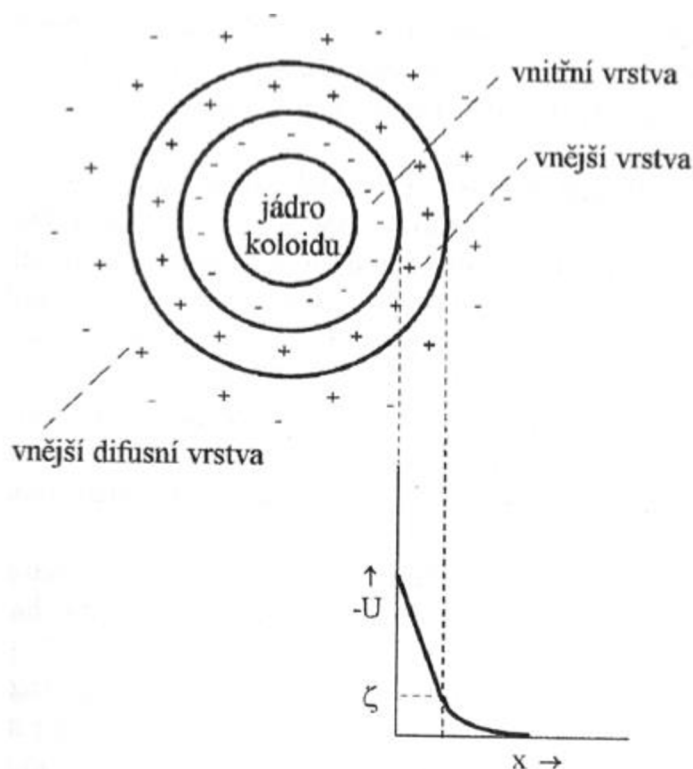
### **2.3.2 Stabilita suspenzí a koloidů**

Samovolnému shlukování znečišťujících látek do větších celků brání různé stabilizační mechanismy. Hlavní stabilizační mechanismy jsou dva: elektrická dvojvrstva a hydratační obal. První z nich se uplatňuje především u nerozpuštěných koloidních látek, druhý u rozpuštěných makromolekulárních organických látek [17].

#### **2.3.2.1 Stabilizace elektrickou dvojvrstvou**

Koloidní částice se skládá z elektroneutrálního jádra, vnitřní a vnější vrstvy. Vnitřní vrstva se sorbuje na jádro micely a pevně na něm ulpívá. Tato vnitřní vrstva přitahuje elektrostatickými silami z roztoku částice nabitě opačnými, které tvoří vrstvu vnější. Vnější vrstva však plně nekompensuje náboj vnitřní vrstvy. Část náboje vnitřní vrstvy je kompenzována až ve vnější difuzní vrstvě. V difuzní vrstvě staticky převládají ionty se stejným nábojem, jako je náboj vrstvy vnější. Ionty z vnitřní a částečně i opačně nabitě ionty z vnější vrstvy ulpívají na koloidní částici poměrně pevně a s ní se také pohybují. Tvoří tzv. adsorpční vrstvu. Ionty z vnější difuzní vrstvy, nejsou k částici vázány tak pevně a pohybují se s kapalinou. Na

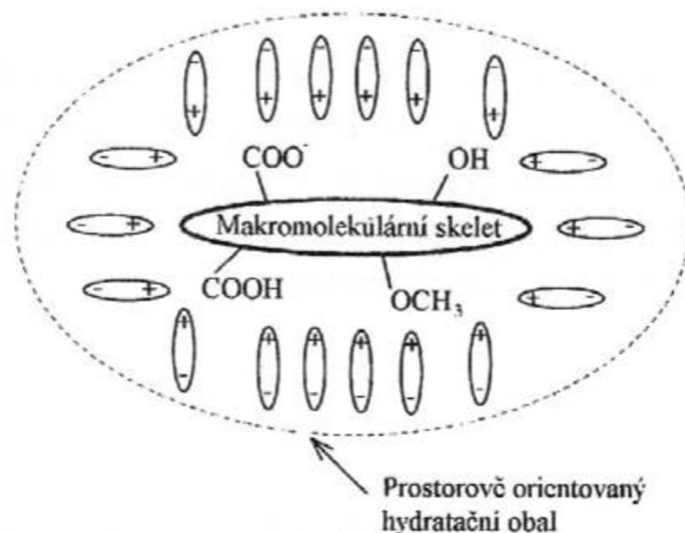
pohyblivém rozhraní mezi adsorpční a difuzní vrstvou vzniká potenciálový rozdíl, nazývaný potenciál zeta ( $\zeta$ -potenciál) [4,13,17].



Obrázek 1 Elektrická dvojvrstva. Stabilizační mechanismus bránící nerozpuštěným koloidním částicím samovolnému shlukování do větších celků [17].

### 2.3.2.2 Stabilizace hydratačním obalem

Rozpuštěné makromolekulární organické látky se v odpadních vodách nejčastěji vyskytují ve formě bílkovin, škrobů, sacharidů a ve formě huminových látek. Jedná se tedy o hydrofilní koloidní částice, které se navzájem odpuzují a dávají přednost vazbě s molekulami vody před vazbou vzájemnou. Koagulace může být ovlivněna pouze změnou vlastností povrchu molekul a částic, která může být vyvolána výraznou změnou teploty nebo přidávkem velkého množství solí [2].



Obrázek 2 Hydratační obal. Stabilizační mechanismus bránící rozpuštěným makromolekulárním látkám samovolnému shlukování do větších celků [17].

V důsledku přítomnosti hydrofilních silně polárních skupin těchto sloučenin, se dipóly molekuly vody, jakožto silně polárního rozpouštědla, prostorově orientují a vytváří kolem organické molekuly hydratační obal. Díky tomuto hydratačnímu obalu se makromolekuly navzájem odpuzují a nekoagulují samovolně do větších celků [17].

### 2.3.3 Destabilizace suspenzí a koloidů

K dosažení koagulace znečišťujících látek do větších celků a jejich další separovatelnosti z vody je nutné potlačení výše uvedených stabilizačních mechanismů. K tomuto účelu slouží velká řada prostředků, v praxi se však používá pouze některých z nich.

Prvním z prostředků je využití vlivu pH. Cílem je převést disociované funkční skupiny na nedisociovanou formu, nebo alespoň disociaci potlačit. Tím se původně disociovaná funkční skupina převede doméně polární nedisociované formy. V tomto důsledku se vytvoří tenčí hydratační obal a tím se omezí agregátní stabilita molekuly. U přírodních vod, kde znečišťující látky mají převážně kyselý charakter, se hydratační obal omezí okyselením vody. U bazických látek by bylo naopak třeba pH zvýšit a koagulaci provádět v bazické oblasti. Pro elektroneutrální nedisociované látky nemá vliv pH takový význam.

Dalším způsobem je využití přídavku koloidu s opačným nábojem. Pokud přidáme do daného disperzního systému koloid s opačným znaménkem  $\zeta$ -potenciálu, dojde k nábojovému vyrovnání původně přítomných částic nečistot a přidaného koloidu. Tímto způsobem vzniknou elektroneutrální agregáty těchto dvou druhů částic, které se již mohou dále spojit do větších celků, schopných mechanické separace [4,13,17].

### 2.3.4 Faktory ovlivňující průběh koagulace

Koagulace je komplexní děj, složený z řady dílčích procesů, které jsou na sobě vzájemně závislé. Tyto dílčí procesy jsou závislé na pH, iontové síle, teplotě, oxidačně-redukčním

potenciálu vody a koncentraci separovaných částic. Závislost hydrolyzy na pH, teplotě, a iontové síle vody je značná. Poměrně značně závisejí na uvedených parametrech destabilizační procesy, ať již chemické reakce separovaných složek, anebo adsorpce produktů částečné hydrolyzy a nehydrolyzovaných iontů na částicích koloidů. Například disociace charakteristických skupin separovaných látek a pomocných flokulantů se s rostoucí hodnotou pH, teplotou a iontovou silou obvykle zvyšuje. U separovaných látek huminového charakteru je významná závislost na oxidačně-redukčním potenciálu. Naopak sorpce produktů částečné hydrolyzy a nehydrolyzovaných iontů a adsorpce molekul pomocných flokulantů na částicích hydroxidů železa či hliníku se většinou snižuje s rostoucí hodnotou pH. Značný vliv na průběh koagulace, zvláště na její ortokinetické stádium, má i intenzita a doba míchání. Při optimálních hodnotách rychlostního gradientu dochází k agregaci částic, kdežto při překročení přípustné meze gradientu dochází k rozbíjení vytvořených vloček a jejich separace je pak mnohonásobně obtížnější [13,14].

### 2.3.5 Koagulační činidla

Účinnost koagulace závisí do značné míry na vybraném koagulačním činidle. Různá koagulační činidla vykazují různé koagulační vlastnosti kvůli svým odlišným vlastnostem. Jedná se například o velikost náboje, iontové vlastnosti, funkční skupiny a molární hmotnost [18].

Vzhledem k tomu, že většina nerozpustných suspendovaných pevných látek ve vodě obsahuje záporný povrchový náboj, patří mezi tradiční koagulační činidla anorganické soli trojmocných kovů, aby se dosáhlo vysokých neutralizačních účinků náboje na základě teorie elektrické dvojvrstvy a teorie stability hydrofobních systému [19].

Dobrý koagulant by však měl splňovat následující vlastnosti:

- malá spotřeba,
- tvorba účinných, kompaktních a dobře sedimentujících vloček,
- jednoduchá příprava roztoku,
- běžně dostupný,
- nízká cena,
- nezvyšovat problémy související se zpracováním kalu,
- nesnižovat bezpečnost provozu [20].

#### 2.3.5.1 Anorganické koagulanty na bázi železa a hliníku

- Síran hlinitý  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$   
Technický produkt obsahuje 4% volné  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , je agresivní vůči betonu a kovům, a proto musí být skladován v plastu, epoxidové nebo nerezové oceli. Práce s ním je pohodlnější než se soli železitými. Amfoterní charakter  $\text{Al}(\text{OH})_3$  je příčinou úzkého rozpětí optimálního pH, v němž je třeba provést koagulaci, u některých vod je to pouze několik desetin stupnice pH.

- Hlinitan sodný bezvodý  $\text{NaAlO}_2$   
Dodává se jako viskózní, jedná se o silně alkalickou a korozivní kapalinu. Pokyny pro manipulaci s touto látkou jsou podobné jako při manipulaci s hydroxidem sodným. Skladovací materiály mohou být z nerezové oceli, oceli potažené pryží, skla nebo plastů. Užívá se většinou v kombinaci se síranem hlinitým [4,6,18].
- Síran železitý  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$   
Jedná se o nejčastěji používanou sůl železa. Je dostupný v pevné nebo kapalně formě. Mezi doporučené manipulační a skladovací materiály patří PVC, nerezová ocel, sklo atd. Obecně se všechny železité koagulanty používají v širokém rozmezí pH od 4 do 11. Síran železitý je zvláště užitečný při odstraňování barvy při nízkých hodnotách pH, ale také pro vysokých hodnotách pH, kde se používá pro odstraňování železa a manganu.
- Chlorid železitý  $\text{FeCl}_3$   
Bezvodý chlorid železitý  $\text{FeCl}_3$  není navlhavý oproti hydratované soli  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , která je silně hygroskopická a na vzduchu se roztéká. Kapalná forma vykazuje extrémní korozivní účinky a musí se s ní zacházet podobně jako s kyselinou chlorovodíkovou. Manipulační a skladovací materiály by měly být z PVC, PP, PE, pryže, skla atd.
- Síran železnatý  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   
Od použití tohoto koagulantu se v dnešní době již upouští i přes jeho nízkou cenu a to z následujícího důvodu. Při koagulaci vzniká  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , který je ale relativně rozpustný a musí být oxidován na  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Oxidace proběhne po přidavku oxidačního činidla, např. chloru. Avšak dávkování chloru do vod s poměrně vysokými koncentracemi organických látek může mít za následek vznik různých chlorovaných derivátů (THM aj.), které jsou velice toxické [4,6].
- Železnany  $(\text{FeO}_4)^{2-}$   
U těchto sloučenin se železo vykytuje v oxidačním čísle VI, což má za následek jeho velké oxidační schopnosti. Díky těmto vlastnostem se využívá zejména k oxidaci a desinfekci, ale protože se při těchto procesech redukuje na  $\text{Fe}^{3+}$ , je možné je využít i při koagulaci. Jedná se o relativně nově se využívající sloučeniny, ale jejich potenciál pro čištění odpadních vod je velký – odstraňují např. těžké kovy, farmaka a mají antibakteriální účinky [21].

### 2.3.5.2 Chitosan

Jednou z dalších možností koagulačního činidla je organický biopolymer chitosan. Jedná se o přírodní polymer, který se připravuje deacetylací chitinu, což je jeden z nejrozšířenějších polysacharidů v přírodě. Chitin se v přírodě vyskytuje jako stavební jednotka exoskeletu hmyzu, koryšů, plžů a také v buněčných stěnách hub a kvasinek. Chitin a chitosan se vyrábí



z odpadních produktů, které vznikají při zpracování mořských živočichů. Tento proces představuje výrobu šetrnou k životnímu prostředí. Polysacharid chitin a chitosan jsou biodegradabilní [22,23].

Díky svým fyzikálně-chemickým vlastnostem může být chitosan využit jako koagulant i flokulant. Nicméně jedním z problémů jeho využití v praxi je to, že je komerčně dostupný v širokém rozsahu molekulových hmotností a v různém stupni deacetylace. Nejlépe funguje v rozmezí pH 6-8 a obecně neovlivňuje pH upravované vody, čímž se eliminuje potřeba další úpravy pH vody [24-26].

### 2.3.5.3 Rostlinné koagulanty

Koagulační činidla na bázi rostlin jsou nová, neškodná a rozložitelná alternativa k běžným koagulátům na bázi kovů. Jedná se většinou o polysacharidy nebo proteiny, odvozené z různých částí rostlin. Tyto přírodní, ve vodě rozpustné látky se dělí na několik typů podle jejich vlastností, a to na koagulanty kationové, aniontové (souhrnně nazývané jako polyelektrolyty) a neiontové. Koagulační činidla na bázi rostlin fungují mechanismem adsorpce, neutralizace náboje a přemostění mezi částicemi. Díky strukturám s dlouhými řetězci (zejména polymery s vysokou molekulovou hmotností) značně zvyšují počet neobsazených adsorpčních míst. Vločky s makroskopickou velikostí se mohou snadno odstranit sedimentací, zatímco mikro vločky se dále podrobují flokulaci nebo filtraci [27-29].

Od konce 70. let bylo testováno velké množství koagulačních činidel na bázi rostlin. Většina testovaných koagulantů patří do čeledi bobovitých a je extrahována ze semen nebo listů. Nejrozšířenějším koagulantem na bázi rostlin je protein ze semen rostliny moringy olejodárné z čeledi moringovitých [27].

Tabulka 2 Vybrání zástupci koagulačních činidel na bázi rostlin [27].

Rostlina	Čeď	Část rostliny	Typ koagulantu
moringa olejodárná	moringovité	semena	kationový
parkinsonie pichlavá	bobovité	semena	kationový
tamarind indický	bobovité	semena	neutrální
opuncie mexická	kaktusovité	sliz	neutrální aniontový
inga jedlá	bobovité	listy	neznámý
kukuřice setá	lipnicovité	zrno	neutrální

### 2.3.6 Porovnání různých koagulačních činidel

Soli železité oproti solím hlinitým jsou všeobecně více využívány pro jejich použití v širokém rozmezí pH. To je možné díky nerozpustnosti hydroxidů železa při vysokých hodnotách pH. Velký potenciál z anorganických koagulantů mají především železnany. Studie ukázaly, že tyto sloučeniny mohou zlikvidovat velké množství mikroorganismů, částečně rozložit a/nebo oxidovat organické a anorganické nečistoty, odstranit koloidní i suspendované částice a významně snížit koncentrace fosfátů ve vodách. Také množství vyprodukovaného kalu bylo při použití  $K_2FeO_4$  mnohonásobně menší než v případě  $FeSO_4$ ,  $FeCl_3$  a  $Al_2(SO_4)_3$ . Další výhodou oproti klasickým kovovým koagulantům je fakt, že po přidání do upravované vody, dokáží destabilizovat částice méně než za 1 minutu. Jednou z nevýhod je však jejich vyšší cena [18,21,30].

Použití solí železa a hliníku s sebou přináší jisté problémy. Nadměrné používání těchto koagulantů může vést k problémům s korozi a k produkci vysokých koncentrací těchto kovových koagulantů, u nichž je prokázán negativní účinek na lidské zdraví. Například použití síranu hlinitého se spojuje s potenciálním příspěvkem k Alzheimerově chorobě. Další nevýhodou těchto koagulantů je tvorba velkého množství kalu, který je biologicky nerozložitelný a vyvstává tedy problém s jeho likvidací [24,31].

Přírodní koagulanty jako chitosan, rostlina moringa olejodárná, extrakt ze semen rostlin dávivce černého, nimrali, kaštanu a žaludu byly použity jako vhodná alternativa k běžným koagulantům při odstraňování přírodních organických látek a turbidity vody. Bylo také zjištěno, že produkují až pětkrát méně kalu a tento kal má také vyšší nutriční hodnoty. Nicméně běžnému používání těchto přírodních koagulantů brání následující limitace. Například extrakt semen dávivce černého poskytuje přijatelné výsledky, pokud upravovaná voda vykazuje značně kyselé vlastnosti a její pH je nižší než 4. Extrakty ze semen kaštanu a žaludu naopak pracují nejlépe při pH 9. Většina zdrojů vody má pH kolem 7, což znamená, že je potřeba provést úpravu pH, aby se dosáhlo co nejlepšího účinku těchto koagulantů. Produkce koagulantů na bázi rostlin by také mohla konkurovat jiné zemědělské činnosti s ohledem na využití půdy a také by mohli nastat problémy se sklizní v důsledku změn počasí, případně sezónních změn. Avšak na druhou stranu mohou být použity jako funkční náhrady chemikálií a jakožto průmyslové plodiny mohou nabízet hospodářský rozvoj pro venkovské oblasti a tím zvyšovat HDP země [27,31,32].

### 2.3.7 Intenzifikace procesu

Celý proces lze intenzifikovat jednak použitím účinnějších základních koagulantů, jako jsou například směsné koagulanty, koagulanty na bázi manganu, kombinace koagulantů s kyselinami nebo alkalizačními prostředky. Dalším způsobem je použití pomocných koagulačních prostředků, které můžeme rozdělit do následujících skupin:

- aktivovaná kyseliny křemičitá

- zatěžkávadla (bentonity, kaolíny, práškové aktivní uhlí, jemně mletý vápenec, jemný křemičitý písek)
- organické vysokomolekulární látky (organické flokulanty nebo koagulanty) [13].

#### **2.3.7.1 Použití aktivované kyseliny křemičité**

Kyselina křemičitá se jako pomocný koagulant využívá již řadu let. Připravuje se neutralizací roztoku vodního skla (křemičitan sodný) kyselinou sírovou, kyselinou chlorovodíkovou, oxidem uhličitým, chlorem atd. Kyselina křemičitá adsorbuje křemičitanové ionty. Vytvořený sol má tedy záporný náboj a neutralizuje kladný náboj soli hydroxidu železitého nebo hlinitého, čímž urychluje vylučování srážedla. Mimo to mohou vznikat z kyseliny křemičité a částic koagulantu a kyseliny křemičité řetězce a polymerní ionty. Tvoří se tak agregáty, jejichž primární částice jsou poutány mnohem většími silami než v agregátech bez kyseliny křemičité. Koagulace probíhá i při nižších teplotách, rozšiřuje se oblast pH při srážení hlinitých/železitých hydroxidů a snižují se dávky primárního koagulantu [4,13].

#### **2.3.7.2 Použití zatěžkávadla**

Pro urychlení sedimentace a zvýšení vzestupné rychlosti ve vložkovém mraku se používají tzv. zatěžkávadla, která nacházejí uplatnění při úpravě povrchových i odpadních vod. Nejčastěji se jedná o dávkování bentonitu, kaolínu či jiných hlinitokřemičitanů a křemičitanů, jemného křemičitého písku nebo montmorillonitu, ke zvýšení hustoty a velikosti vloček. Tento název však úplně nekoresponduje s podstatou procesu, neboť funkci zatěžkávadla může plnit i látka s poměrně malou hustotou, jako je například práškové aktivní uhlí. I v tomto případě se uplatňuje zvýšení kohezních sil mezi jednotlivými částicemi [13,33].

Přestože se jedná o hojně využívanou metodu, nebyl dlouhou dobu navržen žádný systematický přístup k porovnávání a výběru vhodného zatěžkávadla. Účinnost separace a kvalita flokulace byla hodnocena pouze nepřímo pomocí měření počtu částic nebo turbidity v usazených vodách. Avšak hustota vločky, velikost a tvar jsou nezbytné parametry pro stanovení rychlosti usazování vloček, potřebné k odstranění částic, a tím se nynější studie zabývají [34].

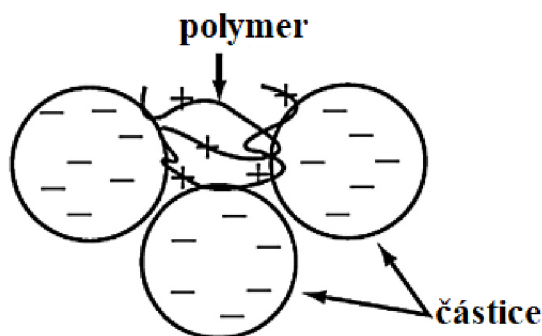
#### **2.3.7.3 Použití vysokomolekulárních organických látek**

Pro urychlení agregace částic a zlepšení efektivity usazování se někdy využívá organických flokulantů. Jedná se o lineární nebo rozvětvené polymery rozpustné ve vodě, jež nesou charakteristické skupiny na vláknitých molekulách [34,35].

Podle náboje rozlišujeme organické flokulanty na:

- elektroneutrální,
- elektronegativní (aniontové),
- elektropozitivní (kationtové),
- polyamfolity [13].

Tyto polymerní flokulanty působí jako můstky, které adsorbují a spojují různé koloidní částice ve vodě za vzniku velkých částic (vzniká komplex částice-polymer-částice), které mohou být účinněji odstraněny sedimentací. Dále může být uplatněn mechanismus neutralizace náboje částic přítomných v roztoku, čehož využívají hlavně kationtové flokulanty, které tedy mohou být využity i ke koagulaci [34-36].



*Obrázek 3 Schematické zobrazení mechanismu neutralizace náboje, který je hlavním mechanismem pro případ, kdy adsorpční místo a flokulant mají opačný náboj [38].*

Podle toho, z jaké výchozí suroviny se připravují, lze organické flokulanty rozdělit do tří skupin, a to na látky:

- na bázi škrobu nebo celulosy,
- na bázi polyakrylamidu,
- na bázi ostatních polymerů [13].

Problém organických polymerních flokulantů na bázi polyakrylamidu spočívá v toxicitě monomerů, které jsou v každém produktu v malé koncentraci obsaženy. Z tohoto důvodu byl podpořen vývoj přírodních polymerních flokulantů na bázi škrobu a celulózy a dále také chitosanu. Jejich výhodou spočívá především v široké dostupnosti, nízké ceně, netoxicitě a biologické rozložitelnosti [37].

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1 Použité chemikálie, přístroje a pomůcky

Chemikálie:

- Dichroman draselný, LACHEMA, ČR
- Kyselina sírová, PENTA s.r.o., ČR
- Síran rtuťnatý, PENTA s.r.o., ČR
- Síran stříbrný, PENTA s.r.o., ČR
- Hydrogenftalan draselný, PENTA s.r.o., ČR
- Chlorid sodný, PENTA s.r.o., ČR
- Síran železitý (Prefloc), EURO-Šarm, spol. s.r.o.
- Směsný sorbent SSQ 30, Q-technologie, s.r.o.
- Hydroxid vápenatý LACHEMA, ČR
- Destilovaná voda, FCH VUT

Přístroje a pomůcky:

- Předvážky
- Analytické váhy
- Mikropipeta
- Zkumavky s uzávěrem
- Běžné laboratorní sklo
- Přístroj ke koagulaci, FCH VUT
- pH metr, Oakton, USA
- Spektrofotometr SPECORD 40, Analytik Jena, DE
- Fotometr Spectroquant® NOVA 60, Merck spol. s.r.o., ČR
- Termostat Spectroquant® TR 620, Merck spol. s.r.o., ČR
- Souprava Spectroquant® pro stanovení železa, Merck spol. s.r.o., ČR
- Souprava Spectroquant® pro stanovení fosfátů, Merck spol. s.r.o., ČR

#### 3.2 Optimalizace stanovení chemické spotřeby kyslíku – metoda ve zkumavkách

##### 3.2.1 Předem připravené činidlo

Do každé zkumavky bylo odměřeno  $0,50 \text{ ml} \pm 0,01 \text{ ml}$  roztoku dichromanu draselného. Opatrně bylo přidáno  $0,15 \text{ ml} \pm 0,01 \text{ ml}$  síranu rtuťnatého a  $2,50 \text{ ml} \pm 0,01 \text{ ml}$  síranu stříbrného. Obsah byl promíchán kroužením a zkumavky byly uzavřeny. Obsah se nechal vychladnout a před každým použitím byl opatrně promíchán kroužením. Připravené činidlo je stále 12 měsíců, pokud je uchováno ve tmě a při laboratorní teplotě.

##### 3.2.1.1 Kalibrační roztok dichromanu draselného, $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,10 \text{ mol/l}$

Asi v 30 ml destilované vody v kádince bylo rozpuštěno 1,4709 g dichromanu draselného, který byl vysušen při  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 2 hodin. Bylo přidáno 8 ml koncentrované kyseliny

sírové. Roztok se nechal vychladnout a v odměrné baňce byl doplněn na 50 ml. Roztok je stálý 6 měsíců a je možné ho použít pro rozsah hodnot  $CHSK_{Cr}$  do 1 000 mg/l.

### **3.2.1.2 *Síran rtuťnatý, roztok, $c(HgSO_4) = 1,35 \text{ mol/l}$***

V 10 ml zředěné kyseliny sírové ( $c(H_2SO_4) = 1,35 \text{ mol/l}$ ) byly rozpuštěny 4 g síranu rtuťnatého. Zředěná kyselina sírová byla připravena smícháním 1 ml kyseliny sírové koncentrované s 9 ml destilované vody. Roztok je stálý 12 měsíců.

### **3.2.1.3 *Síran stříbrný, roztok v kyselině sírové, $c(Ag_2SO_4) = 0,0385 \text{ mol/l}$***

Ve 100 ml koncentrované kyseliny sírové bylo rozpuštěno 1,2 g síranu stříbrného. Směs byla protřepána, přes noc ponechána stát a další den znovu protřepána, aby byl rozpuštěn veškerý síran stříbrný. Roztok je stálý 12 měsíců.

## **3.2.2 Kalibrace metody**

### **3.2.2.1 *Zásobní kalibrační roztok hydrogenftalanu draselného, $CHSK_{Cr} = 10\,000 \text{ mg/l}$***

Asi v 350 ml destilované vody bylo rozpuštěno  $4,251 \text{ g} \pm 0,002 \text{ g}$  hydrogenftalanu draselného, který byl předem 2 hodiny sušen při  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ . Roztok byl v odměrné baňce doplněn destilovanou vodou na 500 ml. Roztok byl uchován v ledničce.

### **3.2.2.2 *Pracovní kalibrační roztok, $CHSK_{Cr} = 200 \text{ mg/l}, 400 \text{ mg/l}, 600 \text{ mg/l}, 800 \text{ mg/l}, 1\,000 \text{ mg/l}$***

Do odměrných baněk na 100 ml bylo jednotlivě odměřeno 2 ml, 4 ml, 6 ml, 8 ml a 10 ml zásobního kalibračního roztoku hydrogenftalanu draselného. Do každé odměrné baňky bylo přidáno 0,4 ml zředěné kyseliny sírové ( $c(H_2SO_4) = 4 \text{ mol/l}$ ) a roztok byl doplněn destilovanou vodou po rysku. Zředěná kyselina sírová byla připravena smícháním 2,2 ml koncentrované kyseliny sírové a 7,8 ml destilované vody.

### **3.2.2.3 *Kalibrace zařízení***

Kalibrační roztoky byly mineralizovány a změřeny jako vzorky podle 3.2.3. Byly zaznamenány výsledky a ověřeno, zda nebyla zhoršena citlivost zařízení a že závislost absorbance na  $CHSK_{Cr}$  je lineární. To bylo zjištěno z kalibračního grafu, získaného z kalibračních roztoků hydrogenftalanu draselného, vynesáním hodnoty Y v jednotkách absorbance proti hodnotám X, nominální hodnotě  $CHSK_{Cr}$ .

## **3.2.3 Postup zkoušky**

### **3.2.3.1 *Mineralizace***

Všechny zkumavky s předem připraveným činidlem (viz. 3.2.3) byly vizuálně zkontrolovány, aby neměly žádné vady. Bylo zkontrolováno, zda roztok ve zkumavkách nemá jakýkoliv

náznak zelené barvy (pokud by tomu tak bylo, zkumavka by byla vyřazena). Ohřivací blok byl předehřán na 148 °C. Byl odstraněn uzávěr zkumavky, obsah byl homogenizován. Do zkumavky s předem připraveným činidlem byly odpipetovány 2,00 ml vzorku. U vzorků s očekávanou hodnotou  $CHSK_{Cr}$  vyšší než 1 000 mg/l je nutné pipetovat 2,00 ml příslušně zředěného vzorku. Zkumavka byla uzavřena a obsah byl opatrně promísen několikanásobným obrácením zkumavky. Zkumavka byla vložena do ohřivacího bloku a obsah byl zahříván při 148 °C po dobu 2 h ± 10 min. Po uplynutí dané doby byly zkumavky vyjmuty z ohřivacího bloku a vytemperovány na laboratorní teplotu.

### **3.2.3.2 Fotometrické stanovení**

Pokud byl vzorek po mineralizaci a ochlazení čirý (tj. nebyl viditelně zakalený), bylo možné změřit jeho absorbanci (proti čisté destilované vodě). Obsah zkumavky byl přelit do kyvety s optickou délkou 10 mm tak, aby nebyl zvířen sediment na dně zkumavek. Byla změřena absorbance vzorku při 600 nm ± 20 nm. Výsledky byly získány srovnáním s kalibračním grafem. Byla vypočítána  $CHSK_{Cr}$  v miligramech kyslíku na 1 l, nejvýše na tři platné číslice, odečtené z kalibračního grafu v závislosti na zjištěné koncentraci.

### **3.2.4 Vliv chloridů**

Testování na vliv přítomnosti chloridových iontů se uskutečnilo pomocí NaCl. Byl vytvořen zásobní kalibrační roztok chloridu sodného o koncentraci  $c(Cl^-) = 10\,000\text{ mg/l}$ . Do 100 ml odměrných baněk byly nachystány pracovní kalibrační roztoky, které obsahovaly hydrogenftalan draselný, zředěnou kyselinu sírovou a chlorid sodný. Hydrogenftalanu draselného byl dávkován vždy stejný objem 4 ml, ze zásobního kalibračního roztoku (viz. 3.2.2.1). Zředěná kyselina sírová byla dávkována také ve stejném objemu do každé odměrné baňky, a to 0,4 ml. Chlorid sodný byl dávkován ze zásobního roztoku pro dosažení  $c(Cl^-) = 600\text{ mg/l}$ , 750 mg/l, 850 mg/l, 900 mg/l, 1 000 mg/l, 1 100 mg/l, 1 300 mg/l, 1 500 mg/l, 2 000 mg/l, 3 000 mg/l) podle *Tabulky 3*. Všechny vzorky byly po rysku doplněny destilovanou vodou. Tyto vzorky byly změřeny stejným způsobem jako je uvedeno v bodě 3.2.3.

Tabulka 3 Objem zásobního roztoku chloridu sodného pro 10 vzorků o různé koncentraci chloridových iontů.

	Zásobní roztok chloridu sodného [ml]
vzorek 1	6,0
vzorek 2	7,5
vzorek 3	8,5
vzorek 4	9,0
vzorek 5	10,0
vzorek 6	11,0
vzorek 7	13,0
vzorek 8	15,0
vzorek 9	20,0
vzorek 10	30,0

### 3.3 Charakterizace externí firmy

Vybraná externí firma je dlouholetý výrobce strojů na vyfukování plastů (plastové nádoby, lahve, kanystry). Ve firmě se nachází lakovací linka, která se skládá ze tří částí: tryskače, WAP boxu a stříkací kabiny. V mycím boxu se zboží v rámci předpovrchové úpravy odmašťuje a fosfátuje vysokotlakým postřikem. K tomuto účelu se používá sdružený přípravek pro oba úkony. Oplach se provádí pitnou vodou. ČOV zajišťuje čištění vznikajících odpadních vod před vypouštěním do kanalizace. Mycí vody průběžně stékají po dně vany odmašťovací kabiny do čerpací šachtice, zapuštěné v odsávacím kanálu v kabině. Z čerpací šachty se mycí vody průběžně čerpají ponorným čerpadlem do bloku recirkulace, umístěného vedle odmašťovací kabiny. Přívod vody z čerpací šachtice do bloku recirkulace je přiveden do koše se sítí, kde se odloučí hrubé nečistoty. Z koše voda natéká do nátokové komory lamelového odlučovače, kde se odloučí neemulgované ropné látky a jemné kalové podíly. Z odlučovače přepadá předčištěná voda do retenční nádrže bloku recirkulace. Po ručním naplnění reaktoru (objem 1 m<sup>3</sup>) se vypne čerpadlo, obsluha spustí míchadlo reaktoru a po promíchání nadávkuje do reaktoru síran železitý, aby hodnota pH v reaktoru klesla pod pH 4,5 a proběhla deemulgace emulgovaných ropných látek a rozrušených koloidů. Vzhledem k tomu, že používaný prostředek obsahuje fosfáty, musí se zachovat minimální dávka 0,8 l síranu na operaci i při nižším pH, aby se zajistilo vysrážení fosfátů. Po okyselení se do reaktoru přidá směsný sorbent (směs na bázi bentonitu, vápna a organického flokulantu) tak, aby hodnota pH v reaktoru stoupla do rozmezí pH 8,5-9 a proběhlo kvantitativní vysrážení fosfátů. Po nadávkování činidel se vypne míchadlo a obsah reaktoru se nechá sedimentovat do druhého dne. Kontaminanty z vody se naváží na bentonitový kal, který se v reaktoru oddělí sedimentací. Po vyčerení se vyčištěná voda nad hladinou kalu vypustí samospádem do kanalizace a poté se kal na dně reaktoru přečerpá do odvodňovače, kde se odvodní prostou filtrací. Filtrát z odvodňování kalu průběžně samospádem odtéká do kanalizace. Do



odpadních kalů přecházejí nerozpuštěné látky z použitých činidel a odpadní vody. Odvodněný a částečně vyschlý kal obsahuje více než 5 % ropných látek v sušině. S ohledem na tuto kontaminaci odpadní kal nesplňuje požadavky na odpad kategorie „ostatní odpad“ a musí být zpracován jako „nebezpečný odpad“ specializovanou firmou.

### 3.4 Optimalizace procesu koagulace

Pro zjišťování kvality vyčištěné vody byly použity tři následující parametry: hodnota  $CHSK_{Cr}$  v mg/l, obsah Fe v mg/l a obsah fosfátů v mg/l. Vzorky byly ředěny podle následující tabulky.

Tabulka 4 Ředění vzorků pro jednotlivé analýzy.

	Znečištěná voda	Vyčištěná voda
<b>CHSK<sub>Cr</sub></b>	10x	2x nebo 5x
<b>Fe</b>	50x	10x
<b>fosfáty</b>	neředěno	

#### 3.4.1 Stanovení obsahu železa

Obsah železa ve vzorku vody byl stanoven pomocí setu mobilní analytiky Spectroquant® Iron Test. Objem vzorku 8 ml (v našem případě již zředěného vzorku) byl napipetován do reakční zkumavky. Byla přidána 1 kapka reagentu Fe-1 a obsah byl promíchán. Následně bylo ke vzorku napipetováno 0,50 ml reagentu Fe-2 a obsah byl znovu promíchán. Byla přidána 1 dávka reagentu Fe-3, zkumavka byla uzavřena a protřepána, dokud se reagent Fe-3 zcela nerozpustil. Zkumavka se vzorkem se nechala stát 10 minut, následně se vzorek přelil do kyvety s optickou dráhou 10 mm. Ve fotometru byla načtena metoda pro stanovení železa, byla vložena kyveta a změřen obsah železa ve vzorku v mg/l.

#### 3.4.2 Stanovení obsahu fosfátů

Obsah fosfátů ve vzorku vody byl stanoven pomocí setu mobilní analytiky Spectroquant® Phosphate Test. Do zkumavky bylo napipetováno 8,0 ml destilované vody a 0,50 ml vzorku. Zkumavka byla uzavřena a obsah byl promíchán. Byl přidáno 0,50 ml reagentu PO<sub>4</sub>-1 a obsah zkumavky byl znovu promíchán. Nakonec byla přidána 1 dávka reagentu PO<sub>4</sub>-2, zkumavka byla uzavřena a protřepána, dokud se reagent PO<sub>4</sub>-2 zcela nerozpustil. Zkumavka se vzorkem se nechala stát 5 minut, následně byl vzorek přelit do kyvety s optickou dráhou 10 mm. Ve fotometru byla načtena metoda pro stanovení fosfátů, byla vložena kyveta a změřen obsah fosfátů ve vzorku v mg/l.

#### 3.4.3 Dodržení minimální dávky koagulantu k odstranění fosfátů

Byly provedeny dvě sady vzorků vždy s 0,5 l znečištěné vody. V prvním případě byla dodržena minimální dávka koagulantu (0,8 ml na 1 l vody), která je uvedena v provozním návodu ČOV. U druhého vzorku byl koagulant přidáván přesně do pH 4,5. Do obou vzorků

byl následně přidán směsný sorbent do rozmezí pH 8,5 – 9. Intenzita míchání byla po celou dobu procesu stejná. Po přidání směsného sorbentu bylo míchání zastaveno a vzniklé vločky se nechaly sedimentovat. Následně byla odebrána vyčištěná voda, u níž byly změřeny všechny tři sledované parametry. Měření bylo tímto způsobem opakováno 3x.

#### **3.4.4 Vliv alkalizace vzorku**

Do nádob přístroje ke koagulaci bylo odměřeno vždy 0,5 l vzorku znečištěné vody. Bylo zapnuto míchání, které mělo po celou dobu stejnou intenzitu. U první nádoby byla koagulace provedena bez úpravy. U dalších čtyř vzorků bylo postupně zvyšováno pH špinavé vody o jednotku pomocí hydroxidu vápenatého následujícím způsobem: vzorek 2 byl zalkalizován na pH cca 7,5, vzorek 3 na pH 8,5 atd. Celkem byla provedena zkouška s pěti vzorky. Po této úpravě byl do nádob postupně nadávkován koagulant dokud pH nekleslo pod 4,5. Následně byl přidán směsný sorbent do rozmezí pH 8,5 – 9. Míchání bylo vypnuto, vzniklé vločky se nechaly sedimentovat. Vyčištěná voda byla odebrána a byla změřena hodnota  $CHSK_{Cr}$  a obsah Fe. Měření bylo tímto způsobem opakováno 3x.

#### **3.4.5 Optimalizace dávky koagulantu**

Do nádob přístroje ke koagulaci bylo odměřeno vždy 0,5 l vzorku znečištěné vody. Bylo zapnuto míchání, které mělo po celou dobu stejnou intenzitu. Koagulant byl dávkován postupně do jednotlivých nádob, přičemž v každé další se snížilo pH (zvýšilo množství koagulantu) o půl jednotky. V první nádobě byl tedy koagulant přidáván do hodnoty 4,5, v druhé nádobě do hodnoty pH 4,0, ve třetí do pH 3,5 atd. Celkem byla zkouška provedena s pěti vzorky. Následně byl do všech nádob přidán směsný sorbent do rozmezí pH 8,5 – 9. Míchání bylo vypnuto, vzniklé vločky se nechaly sedimentovat. Vyčištěná voda byla odebrána a byla změřena hodnota  $CHSK_{Cr}$  a obsah Fe. Měření bylo tímto způsobem opakováno 3x.

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Optimalizace stanovení chemické spotřeby kyslíku – metoda ve zkumavkách

Jedním z ukazatelů kvality vyčištěné odpadní vody z externí firmy procesem koagulace, bylo stanovení  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ . Při standardní metodě stanovení  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  (dle ČSN ISO 6060) však dochází k velké spotřebě činidel, což s ohledem na jejich toxicitu není žádoucí. V dnešní době je tedy tendence tuto standardní metodu omezit a nahradit ji komerčními kyvetovými testy. Tyto komerční soupravy jsou však finančně velice náročné a alternativou k nim může být právě metoda ve zkumavkách. Komerční sety ani tato zkumavková metoda nesníží čas potřebný k analýze (2 hodiny), ale rapidně sníží objemy toxických činidel. Srovnání spotřeby jednotlivých reagentů, i vzorku potřebného k analýze, je pro standardní metodu a metodu ve zkumavkách uvedeno v *Tabulce 5*.

*Tabulka 5 Srovnání spotřeby jednotlivých reagentů pro  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  standardní metodou a metodou ve zkumavkách.*

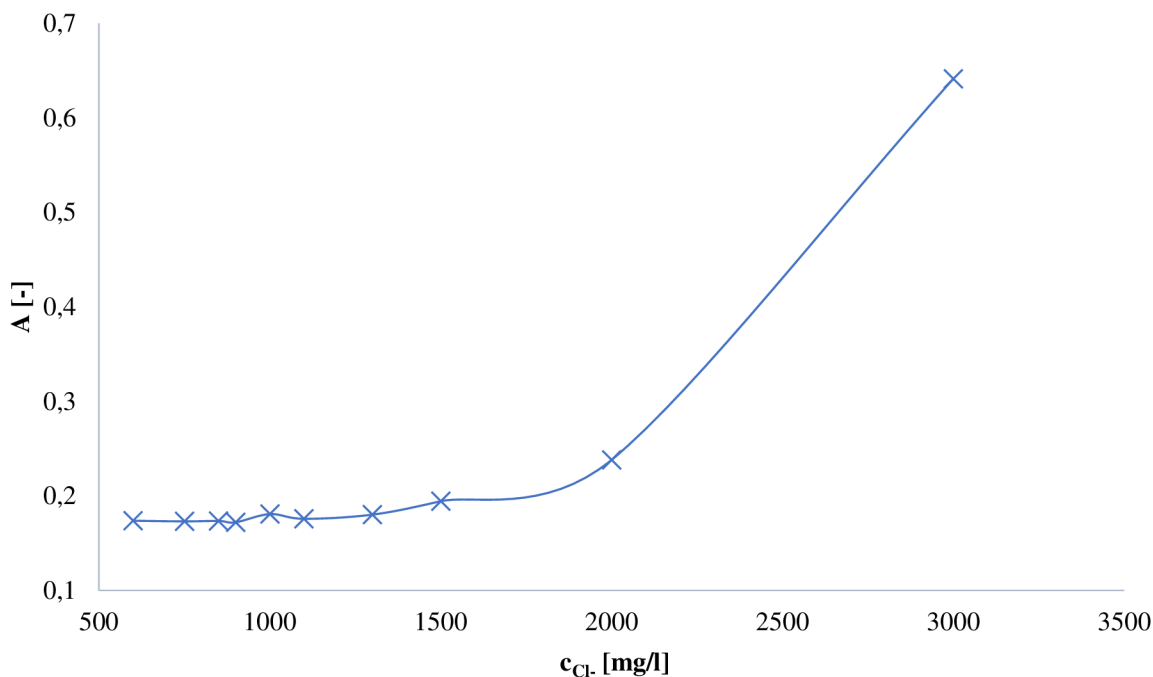
	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [ml]	$\text{HgSO}_4$ [g]	$\text{Ag}_2\text{SO}_4$ v $\text{H}_2\text{SO}_4$ [ml]	vzorek [ml]
<b>Standardní metoda ČSN ISO 6060</b>	10 (0,04 M)	0,4	30 (0,043 M)	20
<b>Metoda ve zkumavkách ČSN ISO 15705</b>	0,5 (0,10 M)	0,08*	2,5 (0,039 M)	2

\*dodatečně upraveno na 0,06

Cílem bylo využít metodu ve zkumavkách dle normy ČSN ISO 15705. Při prvních měřeních jsme však zjistili, že dle postupu uvedeného v normě se nedá zcela přesně postupovat. Při dodržení udaného množství  $\text{HgSO}_4$ , využitého k zabránění interferencí  $\text{Cl}^-$  iontů, nedošlo k úplnému rozpuštění této látky i při dvou hodinové teplotě na  $148^\circ\text{C}$  a vzorek byl po vyjmutí z termostatu zakalený. Tím bylo znemožněno fotometrické stanovení a metoda s touto koncovkou se tedy stala nepoužitelnou.

Jedním z cílů této bakalářské práce bylo vyřešit tento problém a optimalizovat metodu ve zkumavkách, aby mohla být v praxi běžně využívána, neboť se jedná o velice využívaný parametr k posuzování kvality všech druhů vod. Nejjednodušším řešením bylo snížit použitý objem  $\text{HgSO}_4$  již v přípravě samotného činidla (viz. 3.2.1). Tento objem jsme snížili z 0,2 ml, uvedených v normě, na 0,15 ml, tedy na 75 % z původního objemu. V normě je však garantováno použití metody pro neředěné vzorky mající koncentraci chloridů nepřesahující 1 000 mg/l. Testovali jsme tedy vliv koncentrace chloridů i při sníženém objemu  $\text{HgSO}_4$ . Toto

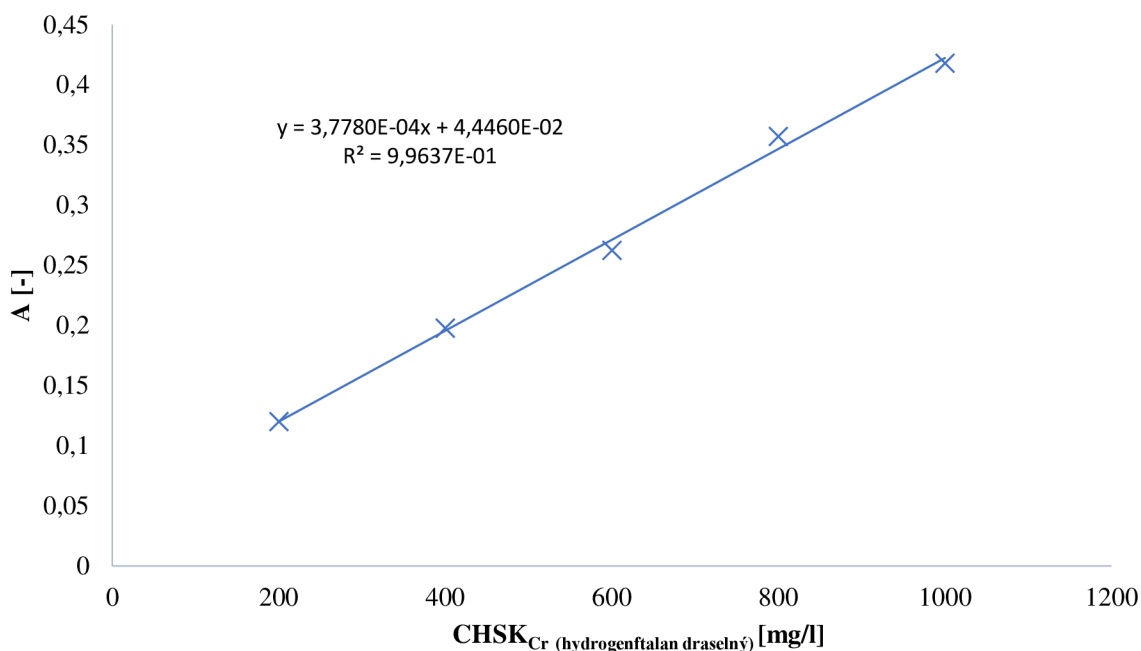
testování ukázalo, že i snížený objem  $\text{HgSO}_4$  maskuje  $\text{Cl}^-$  ionty, a to do stejné koncentrace, jako garantuje norma, tedy 1 000 mg/l. Tento výsledek je patrný z následujícího grafu.



*Graf 1 Závislost absorpance na koncentraci chloridových iontů ve vzorku hydrogenftalanu draselného s  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  400 mg/l.*

Touto nepatrnou úpravou jsme dosáhli plné funkčnosti této metody a tím ji zpřístupnili k praktickému využití všem, kteří by podle ní chtěli postupovat. Další velkou výhodou této metody je fakt, že předem připravené činidlo (viz. 3.2.1) je stále jeden rok od jeho přípravy (při dodržení uvedených podmínek). Tím se snižuje i časová náročnost samotného stanovení, neboť při samotné analýze stačí do předem připravené zkumavky nadávkovat vzorek, a díky tomu je omezeno veškeré další odměřování ostatních reagentů.

Vyhodnocení této metody probíhá pomocí kalibračního roztoku hydrogenftalanu draselného. Kalibrační křivku je nutné provádět pouze při přípravě nového předem připraveného činidla. Z *Grafu 2* je patrné, že i po úpravě přidaného objemu jednoho z reagentů, je kalibrační křivka závislosti absorpance na  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  lineární. Pomocí této kalibrační křivky a její rovnice regrese byla vypočtena většina hodnot  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  našeho vzorku.



Graf 2 Kalibrační křivka. Závislost absorpance na nominální hodnotě CHSK<sub>Cr</sub>.

## 4.2 Optimalizace koagulačního procesu při čištění odpadní vody z externí firmy

Při procesu čištění odpadní vody koagulací se vycházelo z postupu, který je praktikován v externí firmě. Naší snahou bylo tento postup co nejvíce napodobit a dodržet uvedené podmínky. Koagulační činidlo v podobě síranu železitého i směsný sorbent byly dodány externí firmou, aby byla zaručena kompatibilita procesu čištění. Vzorky vody byly odebrány pracovníky externí firmy a uchovány při teplotě 2-8 °C.

V uvedeném postupu je apelováno na dodržení minimální dávky koagulantu síranu železitého (0,8 l na 1 m<sup>3</sup> znečištěné vody) kvůli vysrážení fosfátů v důsledku používaného fosfátovacího přípravku. Chtěli jsme zjistit, jestli je nutné tuto minimální dávku dodržet a jaký obsah fosfátů se ve vzorku nachází. Fosfátování je jedna z nejrozšířenějších chemických úprav povrchu oceli za účelem zvýšení její korozivzdornosti a zlepšení přilnavosti pro další nátěr. Při této úpravě se na povrchu výrobku tvoří nerozpustná fosfátová vrstva. Vzniklá krystalická vrstva je elektricky nevodivá a nerozpustná ve vodě ani v organických rozpouštědlech. Pro vytvoření fosfátové vrstvy se využívají železité, zinečnaté či manganaté fosfáty. Protože se jedná o anorganické látky, vztáhli jsme stanovení obsahu fosforu na stanovení obsahu fosfátů ve vzorku. V kanalizačním řádu města, kde externí firma sídlí, je uvedena mezní hodnota pro obsah P<sub>celk</sub> 15 mg/l. Z Tabulky 6 je patrné, že již znečištěná voda má obsah fosforu pod tímto limitem a není tedy nutné lpět na stanovené minimální dávce koagulantu. Z tohoto důvodu jsme v dalších procesech optimalizace tento parametr vynechali, neboť v tomto případě nemá žádnou vypovídající hodnotu o kvalitě vody.

Tabulka 6 Testování vlivu dodržení minimální dávky koagulantu na hodnoty sledovaných parametrů. Vzorek č. 1 je znečištěná voda bez dalších úprav. U vzorku č. 2 je dodržena minimální dávka koagulantu. U vzorku č. 3 je dodržena nejvyšší možná hodnota pH (4,5) po přidavku koagulantu.

		Čistící proces			Sledované parametry		
Test	Vzorek č.	Začátek pH	Koagulant pH	Sorbent pH	Fosfáty [mg/l]	Fe [mg/l]	CHSK <sub>Cr</sub> [mg/l]
1	1	6,28	-	-	1,5	27	2605
	2		4,11	8,84	<1	18,4	1787
	3		4,49	8,53	<1	20,1	1825
2	1	6,44	-	-	1,2	40,5	2596
	2		4,34	8,81	<1	20,3	1784
	3		4,50	8,50	<1	26,1	1831
3	1	6,62	-	-	1,3	64	3339
	2		4,42	9,00	<1	16,4	1535
	3		4,50	8,68	<1	17,0	1582

Dále jsme se věnovali problematice alkalizace vzorku. Abychom dosáhli přidavku většího objemu koagulačního činidla, použili jsme hydroxid vápenatý jako alkalizační činidlo. Hydroxid vápenatý neutralizuje uvolněné H<sup>+</sup> ionty, které vznikají po hydrolyze koagulačního činidla ve vodě. Tento postup je běžně používán tam, kde nestačí přirozená alkalita vody nebo je přidavek koagulačního činidla příliš velký. V Tabulce 7 můžeme však vidět, že u našeho vzorku vody neměl vliv alkalizace téměř žádný vliv na sledované parametry. Nejlepší výsledky má vzorek č. 4, kde je obsah zbytkového železa nejnižší a hodnota CHSK<sub>Cr</sub> je druhá nejnižší. U vzorku č. 5 je hodnota CHSK<sub>Cr</sub> nejnižší, avšak je zde už téměř dvakrát větší zbytkový obsah železa. Pokud vezmeme v potaz, že by se do čistícího procesu musel zařadit další krok a museli by se vynaložit jisté finanční prostředky na hydroxid vápenatý, je tato úprava zbytečná.

Tabulka 7 Vliv alkalizace vzorku na výsledné hodnoty sledovaných parametrů. Vzorek č. 1 je vyčištěn dle základního udaného postupu. Další vzorky byly postupně alkalizovány pomocí hydroxidu vápenatého vždy cca o jednotku pH. Všechny hodnoty jsou uvedeny jako průměr ze 3 měření.

Vzorek č.	Čistící proces				Sledované parametry	
	Začátek pH	Alkalizace pH	Koagulant pH	Sorbent pH	Fe [mg/l]	CHSK <sub>Cr</sub> [mg/l]
1	6,51	-	4,35	8,52	6,7	1532
2		7,48	4,39	8,63	7,3	1544
3		8,54	4,43	8,52	6,0	1575
4		9,47	4,44	8,81	5,1	1482
5		10,53	4,46	8,96	9,8	1478

Poslední částí optimalizace čistícího procesu bylo stanovení dávky koagulantu v závislosti na výsledném pH po přidavku tohoto činidla. V postupu stanoveném pro externí firmu, je uveden přídavek koagulantu „pod pH 4,5“. To je však poměrně široké rozmezí a našim cílem bylo určit pH, při kterém je čistící proces nejefektivnější. Provedli jsme 3 sady testů, ve kterých jsme snižovali o půl jednotky pH, čímž jsme zvyšovali dávky koagulantu. Z následujících dvou tabulek je patrné, že nejúčinnější proces čištění nastal v případě, kdy se koagulant přidával do hodnoty pH 3,5. Po takto provedeném čistícím procesu měla voda nejnižší obsah železa i nejnižší hodnoty CHSK<sub>Cr</sub>. U vzorku 4 a 5 došlo k vytvoření velkého množství kalu, tvořeného malými vločkami, které sedimentovaly delší dobu jako u předešlých třech vzorků. Hodnota pH po přidavku koagulantu uvedená v *Tabulce 8* a *Tabulce 9* není zcela přesná, avšak reálné hodnoty se lišily zcela nepatrně (maximální rozdíl od uvedené hodnoty byl 0,05), a proto je možné tyto rozdíly zanedbat a výsledky vztáhnout na uvedené hodnoty pH.

Tabulka 8 Obsah železa ve vzorcích vyčištěné vody po přidavku koagulantu na určité hodnoty pH.

Vzorek č.	Koagulant pH	Fe [mg/l]			
		Test 1	Test 2	Test 3	Průměr
1	4,5	35,9	32,8	33,5	34,1
2	4,0	16,2	18,5	18,2	21,0
3	3,5	17,7	15,4	16,2	16,4
4	3,0	19,2	15,6	18,8	17,9
5	2,5	24,1	22,3	21,2	22,5

Tabulka 9 Hodnoty CHSK<sub>Cr</sub> ve vzorcích vyčištěné vody po přidavku koagulantu na určité hodnoty pH.

Vzorek č.	Koagulant pH	CHSK <sub>Cr</sub> [mg/l]			
		Test 1	Test 2	Test 3	Průměr
1	4,5	2143	2070	2105	2106
2	4,0	2160	2068	2096	2108
3	3,5	1958	2041	2011	2003
4	3,0	2677	2539	2594	2603
5	2,5	2915	2845	2922	2894

I přes dodržení všech postupů však nesplňují hodnoty železa a CHSK<sub>Cr</sub> předepsané limitní hodnoty. V případě CHSK<sub>Cr</sub> je limitní hodnota dána kanalizačním řádem na 800 mg/l. Přípustná hodnota železa uvedená v Nařízení vlády č. 401/2015 Sb. je 2 mg/l. U CHSK<sub>Cr</sub> dochází k překročení limitu 2,5krát, avšak u železa je tento limit překročen více než 8krát. Jedním z problémů může být absence kontroly míchání při čisticím procesu. V ČOV dané firmy není možnost zvolit rychlé/pomalé míchání, i když se tento parametr uvádí jako jeden z klíčových při procesu koagulace, popřípadě flokulace. Kvůli absenci regulace míchání v externí firmě jsme ani my tento parametr v průběhu procesu čištění odpadní vody neregulovali a míchání probíhalo po celou dobu stejnou rychlostí. I z provozního návodu, který vypracovala firma dodávající místní ČOV, je patrné, že tento návod byl vypracován obvyklým postupem a chybí zde jakýkoliv individuální přístup k problémům řešeným v externí firmě.



## 5 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se věnovala optimalizaci koagulačního procesu čištění odpadní vody v externí firmě. V teoretické části je uvedena stručná charakterizace odpadních vod a problematika stanovení chemické spotřeby kyslíku. Dále se zaměřuje na proces koagulace, jeho chemickou podstatu a aktuální informace z oblasti koagulačních činidel a dalších látek využívaných k intenzifikaci tohoto procesu.

V experimentální části byla provedena optimalizace stanovení dichromanové chemické spotřeby kyslíku metodou ve zkumavkách. Metoda ve zkumavkách je alternativou ke standardnímu stanovení chemické spotřeby kyslíku dle ČSN ISO 6060. Oproti této standardní metodě však pracuje s menšími objemy toxických činidel i vzorku, šetří čas a stanovení je značně pohodlnější. Optimalizace byla nutná z důvodu nefunkčního postupu uvedeného v normě ČSN 15705 a to konkrétně kvůli nerozpuštění jednoho z reagentů, což způsobilo zákal a znemožnilo tak fotometrickou koncovku této metody. Tímto reagentem byl síran rtuťnatý. Ten vytváří komplex s chloridovými ionty, které by způsobovaly interference. Bylo zjištěno, že při snížení použitého objemu na 75 % z objemu uvedeného v normě, je metoda stále použitelná i pro vzorky mající koncentraci chloridů do 1 000 mg/l, což je stejná koncentrace, kterou garantuje norma ČSN 15705.

V druhé části byl optimalizován koagulační proces pro čištění odpadní vody z externí firmy, zabývající se výrobou strojů na vyfukování plastů. Byla ověřena správnost provozního návodu k ČOV dané firmy. K posuzování kvality vyčištěné vody byly použity následující parametry: obsah fosfátů, obsah železa a  $CHSK_{Cr}$ . První ověřovanou částí byla stanovená minimální dávka koagulačního činidla, která měla sloužit k zaručení vysrážení fosfátů, z důvodu použití přípravku k fosfátování v rámci povrchové předúpravě dílů. Bylo však zjištěno, že již znečištěná voda má obsah fosforu pod limitem stanoveným kanalizačním řádem města, a proto nezáleželo na minimální dávce koagulačního činidla a nebylo nutné tento parametr dále sledovat. Další částí bylo prověření vlivu alkalizace vzorku na následný koagulační proces. Výsledky experimentu prokázaly, že tato úprava nemá téměř žádný vliv na výsledné sledované parametry, a proto je její využití s ohledem na finanční a provozní náročnost zbytečné. Posledním úkolem bylo stanovení hodnoty pH, při kterém koagulační činidlo síran železitý funguje nejlépe. Po přidavku koagulantu do pH 3,5 byla kvalita vyčištěné vody s ohledem na sledované parametry nejlepší. V tomto případě byl obsah železa ve vzorku 16,4 mg/l a hodnota  $CHSK_{Cr}$  2 003 mg/l. Nicméně žádná z těchto hodnot nesplňuje předepsané limitní hodnoty.

Systém hospodaření s vodou je nutné chápat jako celek, brát v úvahu všechny vstupy a výstupy s vodou spojené. Ke každé vodě je nutné přistupovat zcela individuálním přístupem a ověřit stanovený postup v daném provozu. Je nezbytné dodržovat optimální dávky koagulantu. V případě, kdy se přidává menšího množství, nedochází k úplnému vyčištění vody. Naopak při vyšších dávkách dochází ke znečištění vody samotným koagulantem a vytváří se tak nevhodné podmínky pro tvorbu dobře sedimentujících vloček. Dále je nutné pravidelně sledovat důležité parametry a na jejich základě posoudit kvalitu čistícího procesu

a s tím spojenou kvalitou vyčištěné vody. Důležitým parametrem, který mohl ovlivnit výsledné hodnoty je absence regulace míchání. Jedná se o parametr, který významně ovlivňuje celý proces koagulace a flokulace, a proto je nutné do budoucna přemýšlet o investici do vybavení k řešení tohoto problému.

## 6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] PITTER, Pavel, 2015. *Hydrochemie*. 5. aktualizované a doplněné vydání. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. ISBN 978-80-7080-928-0.
- [2] DOLEJŠ, Petr, 1996. *Příručka pro čištění a úpravu vody*. Přerov: KEMIFLOC.
- [3] QUEVAUVILLER, Ph, Olivier THOMAS a André van der BEKEN. *Wastewater quality monitoring and treatment*. Hoboken, NJ: Wiley, c2006. ISBN 0-471-49929-3.
- [4] MALÝ, Josef a Jitka MALÁ, 1996. *Chemie a technologie vody*. Brno: NOEL 2000. ISBN 80-860-2013-4.
- [5] TROJAN, František, 1954. *Čištění a využití odpadních vod městských a průmyslových*. Praha: SNTL, 304 s.
- [6] MALÝ, Josef. *Chemie a technologie vody*. Brno: Vysoké učení technické, 1993. ISBN 80-214-0507-4.
- [7] HORÁKOVÁ, Marta. *Analytika vody*. Vyd. 2., opr. a rozš. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2003. ISBN 978-80-7080-520-6.
- [8] LI, Jingwei, Yifei TONG, Li GUAN, Shaofeng WU a Dongbo LI, 2018. Optimization of COD determination by UV-vis spectroscopy using PLS chemometrics algorithms. *Optik*. 174, 591-599. DOI: 10.1016/j.ijleo.2018.08.111. ISSN 00304026. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0030402618312610>
- [9] KOLB, Marit, Müfit BAHADIR, Burkhard TEICHGRÄBER, Narges FALLAH a Arezou FADAEI TEHRAN, 2017. Determination of chemical oxygen demand (COD) using an alternative wet chemical method free of mercury and dichromate: Is chemical oxygen demand always an achievable parameter?. *Water Research*. 122, 645-654. DOI: 10.1016/j.watres.2017.06.034. ISSN 00431354. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135417305109>
- [10] BASEREH TAROMSARY, Negar, Babak BONAKDARPOUR, Mohammad Ali AMOOZEGAR, Narges FALLAH a Arezou FADAEI TEHRAN, 2019. Quantifying the organic content of saline wastewaters: Is chemical oxygen demand always an achievable parameter?. *Talanta*. 197, 509-516. DOI: 10.1016/j.talanta.2019.01.028. ISSN 00399140. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914019300281>
- [11] ČSN ISO 15705. *Jakost vod - Stanovení chemické spotřeby kyslíku (CHSK<sub>C</sub>) - Metoda ve zkumavkách*, 2008. Praha: Český normalizační institut.
- [12] HOUSER, Josef, KRIŠŤAKOVÁ, Jana. Rychlé alternativní stanovení chemické spotřeby kyslíku dichromanovou metodou s využitím mikrovlnného ohřevu. *Chemické listy*. 1997, 91, 377-380. ISSN 0009-2770.

- [13] ŽÁČEK, Ladislav. *Chemické a technologické procesy úpravy vod*. Brno: NOEL 2000, 1999. ISBN 80-86020-22-2.
- [14] ŽÁČEK, Ladislav. *Technologie úpravy vody*. Brno: VUTIUM, 1998. ISBN 80-214-1257-7.
- [15] TÖLGYESSY, Juraj. *Technológia vody, ovzdušia a tuhých odpadov*. Bratislava: STU, 1994. ISBN 80-227-0619-1.
- [16] SPELLMAN, Frank R. *Handbook of water and wastewater treatment plant operations*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis, c2009. ISBN 978-1--4200-7530-4.
- [17] STRNADOVÁ, Nina a Václav JANDA. *Technologie vody I. 2.*, přeprac. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1999. ISBN 80-7080-348-7.
- [18] BRATBY, John. *Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment*. Third edition. London, UK: IWA Publishing, 2016. ISBN 9781780407494.
- [19] HUBBARD, Arthur T. *Encyclopedia of surface and colloid science*. New York: Marcel Dekker, c2002. ISBN 0-8247-0757-5.
- [20] MAZEL, Lubomír a Miloš POKORNÝ. *Vodárny a čistírny. 2.*, přeprac. vyd. Brno: Vysoké učení technické, 1992. ISBN 80-214-0473-6.
- [21] TALAIEKHOZANI, Amirreza, Mohammad Reza TALAEI a Shahabaldin REZANIA. An overview on production and application of ferrate (VI) for chemical oxidation, coagulation and disinfection of water and wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. 2017, 5(2), 1828-1842 [cit. 2019-04-14]. DOI: 10.1016/j.jece.2017.03.025. ISSN 22133437. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343717301161>
- [22] LESKOVJANOVÁ J., DOLEJŠ P.: Vliv celkové mineralizace na vhodnost použití různých typů koagulátů. Sborník konference *Pitná voda 2010*, s. 127-132. W&ET Team, Č. Budějovice 2010. ISBN 978-80-254-6854-8.
- [23] ALBERTSSON, Ann-Christine a Samuel J. HUANG. *Degradable polymers, recycling, and plastics waste management*. New York: M. Dekker, c1995. *Plastics engineering* (Marcel Dekker, Inc.), 29. ISBN 0-8247-9668-3.
- [24] LI, Jin, Shufang JIAO, Lian ZHONG, Jinfen PAN a Qimin MA. Optimizing coagulation and flocculation process for kaolinite suspension with chitosan. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 2013, 428, 100-110 [cit. 2019-03-18]. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.03.034. ISSN 09277757. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092777571300232X>
- [25] FENG, Bo, Jinxiu PENG, Xianwen ZHU a Wanfu HUANG. The settling behavior of quartz using chitosan as flocculant. *Journal of Materials Research and Technology*

- [online]. 2017, 6(1), 71-76 [cit. 2019-04-03]. DOI: 10.1016/j.jmrt.2016.09.004. ISSN 22387854. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2238785416302265>
- [26] HAHN, H. H., Erhard HOFFMANN a Hallvard ØDEGAARD. *Chemical water and wastewater treatment VIII: Proceedings of the 11th Gothenburg Symposium 2004, 8-10 November, 2004, Orlando, Florida, USA*. London: IWA Pub., 2004. ISBN 9781843390688.
- [27] SALEEM, Mussarat a Robert Thomas BACHMANN. A contemporary review on plant-based coagulants for applications in water treatment. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. 2019, 72, 281-297 [cit. 2019-03-22]. DOI: 10.1016/j.jiec.2018.12.029. ISSN 1226086X. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X18314965>
- [28] YIN, Chun-Yang. Emerging usage of plant-based coagulants for water and wastewater treatment. *Process Biochemistry* [online]. 2010, 45(9), 1437-1444 [cit. 2019-04-05]. DOI: 10.1016/j.procbio.2010.05.030. ISSN 13595113. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359511310002114>
- [29] OLADOJA, Nurudeen Abiola. Headway on natural polymeric coagulants in water and wastewater treatment operations. *Journal of Water Process Engineering* [online]. 2015, 6, 174-192 [cit. 2019-04-07]. DOI: 10.1016/j.jwpe.2015.04.004. ISSN 22147144. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214714415000306>
- [30] JIANG, Jia-Qian, Cécile STANFORD a Michael PETRI. Practical application of ferrate(VI) for water and wastewater treatment – Site study's approach. *Water-Energy Nexus* [online]. 2018, 1(1), 42-46 [cit. 2019-04-14]. DOI: 10.1016/j.wen.2018.05.001. ISSN 25889125. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S258891251830002X>
- [31] ANG, W.L., A.W. MOHAMMAD, A. BENAMOR a N. HILAL. Chitosan as natural coagulant in hybrid coagulation-nanofiltration membrane process for water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. 2016, 4(4), 4857-4862 [cit. 2019-03-17]. DOI: 10.1016/j.jece.2016.03.029. ISSN 22133437. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343716301087>
- [32] CHOY, Sook Yan, Krishna Murthy Nagendra PRASAD, Ta Yeong WU, Mavinakere Eshwaraiah RAGHUNANDAN a Ramakrishnan Nagasundara RAMANAN. Utilization of plant-based natural coagulants as future alternatives towards sustainable water clarification. *Journal of Environmental Sciences* [online]. 2014, 26(11), 2178-2189 [cit. 2019-04-05]. DOI: 10.1016/j.jes.2014.09.024. ISSN 10010742. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S100107421400165X>
- [33] SIELIECHI, J., B. LARTIGES, S. SKALI-LAMI, J. KAYEM a R. KAMGA. Floc compaction during ballasted aggregation. *Water Research* [online]. 2016, 105, 361-369

- [cit. 2019-04-02]. DOI: 10.1016/j.watres.2016.09.015. ISSN 00431354. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135416306923>
- [34] LAPOINTE, Mathieu a Benoit BARBEAU. Selection of media for the design of ballasted flocculation processes. *Water Research* [online]. 2018, 147, 25-32 [cit. 2019-04-02]. DOI: 10.1016/j.watres.2018.09.041. ISSN 00431354. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135418307565>
- [35] WEI, Hua, Boqiang GAO, Jie REN, Aimin LI a Hu YANG, 2018. Coagulation/flocculation in dewatering of sludge: A review. *Water Research* [online]. 143, 608-631 [cit. 2019-03-15]. DOI: 10.1016/j.watres.2018.07.029. ISSN 00431354. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135418305724>
- [36] TUČEK, Ferdinand, Zdeněk KONÍČEK a Jan CHUDOBA. *Základní procesy a výpočty v technologii vody: celostátní vysokoškolská příručka pro studenty vysokých škol chemickotechnologických studijního oboru 28-05-8 technologie vody*. 2. přeprac. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1988.
- [37] YANG, Ran, Haijiang LI, Mu HUANG, Hu YANG a Aimin LI. A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment. *Water Research* [online]. 2016, 95, 59-89 [cit. 2019-04-03]. DOI: 10.1016/j.watres.2016.02.068. ISSN 00431354. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135416301270>
- [38] LEE, Chai Siah, John ROBINSON a Mei Fong CHONG. A review on application of flocculants in wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection* [online]. 2014, 92(6), 489-508 [cit. 2019-04-26]. DOI: 10.1016/j.psep.2014.04.010. ISSN 09575820. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0957582014000561>

## 7 SEZNAM ZKRATEK

CHSK	Chemická spotřeba kyslíku
COD	<i>Chemical oxygen demand</i>
CHSK <sub>Cr</sub>	Dichromanová chemická spotřeba kyslíku
P <sub>celk</sub>	Celkový fosfor
N <sub>celk</sub>	Celkový dusík
Hg (II)	Rtuť v oxidačním čísle +II
Cr (IV)	Chrom v oxidačním čísle +IV
Cr (III)	Chrom v oxidačním čísle +III
PVC	Polyvinylchlorid
PP	Polypropylen
PE	Polyethylen
THM	Trihalogenmethany
ČOV	Čistírna odpadních vod

## **8 SEZNAM PŘÍLOH**

Příloha A: Limitní hodnoty znečištění

Příloha B: Množství kalu při optimalizaci dávky koagulačního činidla

Příloha C: ČOV ve vybrané externí firmě

Příloha D: Technologické schéma



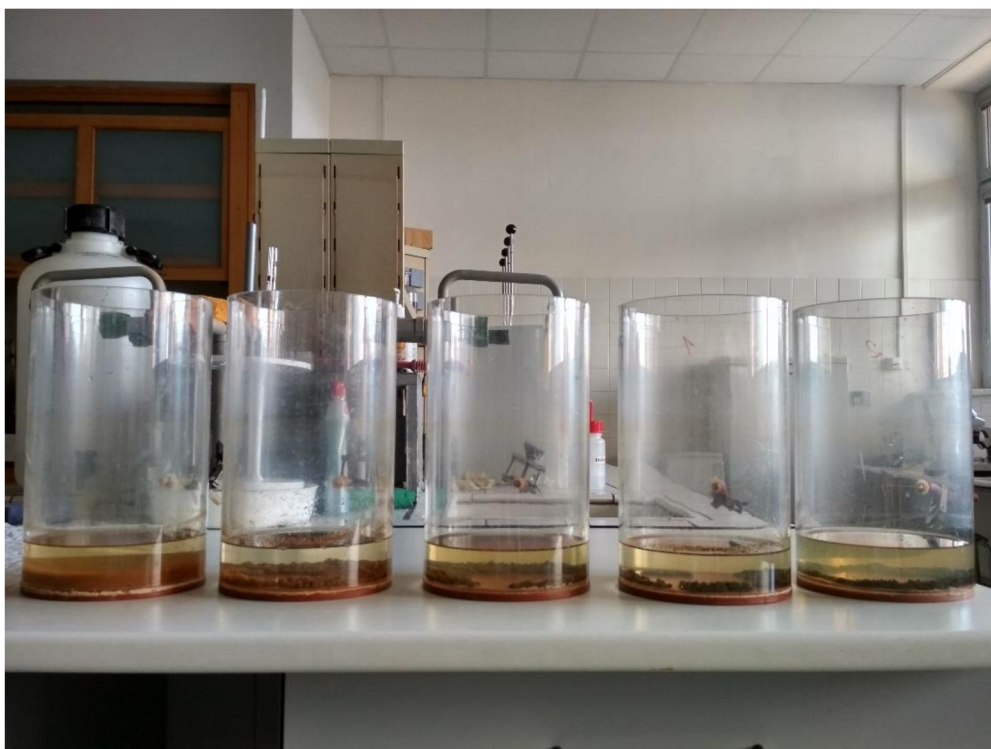
## 9 PŘÍLOHY

### Příloha A: Limitní hodnoty znečištění

Tabulka 10 Koncentrační limity znečištění odpadních vod vypouštěných do kanalizace stanovené kanalizačním řádem města, kde externí firma sídlí.

Ukazatel znečištění	Jednotka	Limitní hodnoty znečištění
BSK <sub>5</sub>	mg/l	400
CHSK <sub>Cr</sub>	mg/l	800
NL	mg/l	350
EL	mg/l	80
C <sub>10</sub> -C <sub>40</sub>	mg/l	10
N-NH <sub>4</sub>	mg/l	45
Celkový fosfor	mg/l	15
Celkový dusík	mg/l	60
Chloridy	mg/l	250
Sírany	mg/l	200
Kyanidy celkové	mg/l	0,2
Kyanidy toxické	mg/l	0,1
Tenzidy aniontové	mg/l	10
RAS	mg/l	1000
Fenoly	mg/l	10
Reakce vody	-	6 – 9
Teplota vody	°C	40
Rtuť	mg/l	0,02
Měď	mg/l	0,5
Nikl	mg/l	0,3
Chrom celkový	mg/l	0,3
Chrom šestimocný	mg/l	0,05
Olovo	mg/l	0,1
Arsen	mg/l	0,1
Zinek	mg/l	1
Selen	mg/l	0,05
Kadmium	mg/l	0,01
AOX	mg/l	0,1
PAU	mg/l	0,05
PCB	mg/l	0,005

## **Příloha B: Množství kalu při optimalizaci dávky koagulačního činidla**



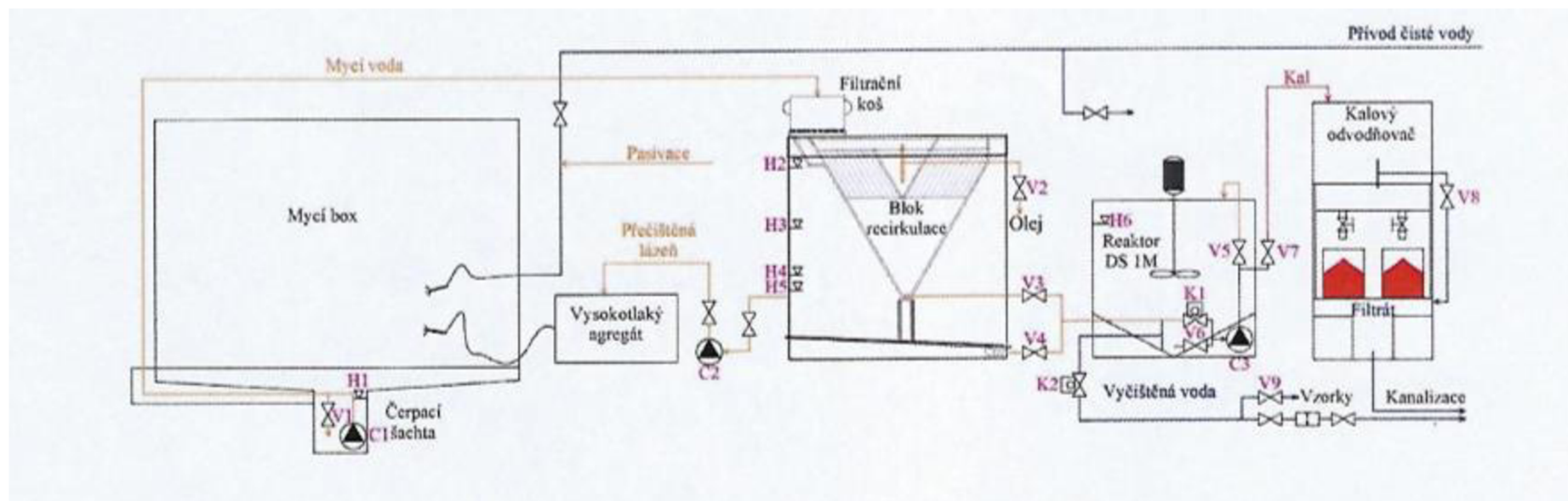
*Obrázek 4 Množství vytvořeného kalu po čistícím procesu při optimalizaci dávky koagulačního činidla. Zprava vzorek č. 1, 2, 3, 4, 5.*

## **Příloha C: ČOV ve vybrané externí firmě**



*Obrázek 5 ČOV ve vybrané externí firmě*

## Příloha B: Technologické schéma



Obrázek 6 Technologické schéma průmyslové ČOV