

**ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE**

**FAKULTA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ**

**KATEDRA VODNÍHO  
HOSPODÁŘSTVÍ A ENVIRONMENTÁLNÍHO  
MODELOVÁNÍ**

**HODNOCENÍ ÚČINNOSTÍ CHEMICKÝCH  
KOAGULANTŮ PŘI REDUKCI DUSÍKATÝCH  
LÁTEK V TECHNOLOGIÍCH ÚPRAVY VODY**

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**Vedoucí práce: Ing. Marcela Synáčková, CSc.**

**Diplomant: Bc. Martin Kubišta**

**2011**



Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta životního prostředí

Katedra: Vodního hospodářství a environmentálního modelování

Školní rok: 2010/2011

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE (PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

pro: Bc. Martin Kubišta

obor: Regionální environmentální správa

Název tématu: Hodnocení účinností chemických koagulantů při redukci dusíkatých látek v  
technologiích úpravy vody (experimentální)

Název tématu v anglickém jazyce: Classification effectivity different chemical  
coagulants in reduction nitrogen substances in water  
treatment technology (experimental)

### Zásady pro vypracování:

1. Úvod
2. Cíle práce a metodika
3. Technologie, úvod to teorie. Legislativa ČR a EU vztahující se k tématu.
4. Problematika užití koagulace pro úpravu vody, technická řešení.
5. Cyklus dusíku v přírodě, jeho rezistence při technologiích úpravy vody.
6. Vlastní testování typových chemických koagulantů (anorganických a organických) společně s polyflokulanty v laboratorních podmínkách.
7. Diskuze výsledků testů
8. Závěr
9. Použitá literatura
10. Přílohy



Rozsah grafických prací: podle potřeby

Rozsah průvodní zprávy: 80 stran

Seznam odborné literatury a zdrojů:

- 1.) PITTER, P.: Hydrochemie, VŠCHT, Praha, 1999. ISBN 80-7080-340-1
- 2.) MALÝ, J., MALÁ, J.: Chemie a technologie vody, NOEL 2000 s.r.o., Brno, 1996. ISBN 80-86020-13-4
- 3.) WANG L. K., HUNG YUNG-TSE, SHAMMAS L. K.: Advanced Physicochemical Treatment Technologies, Handbook of Environmental Engineering - volume 5, Humana Press, Totowa - New Jersey, USA, 2007. ISBN 978-1-58829-860-7
- 4.) Bratby, John.: Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment, 2d ed., IWA Publishing, 2006, 9781843391067
- 5.) Platná legislativa ČR a EU – pitná vody, odpadní voda a výrobky přicházející do styku s pitnou a upravenou vodou.
- 5.) Internetové zdroje publikací

Vedoucí diplomové práce: Ing. Marcela Synáčková, CSc.

Datum zadání diplomové práce: 1.9.2010

Termín odevzdání diplomové práce: 30.4.2011

Vedoucí katedry



L.S.

Děkan

V Praze dne .....

### **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem předloženou diplomovou práci vypracoval samostatně a použil jsem jen pramenů, které cituji a uvádím v seznamu použité literatury.

V Ústí nad Labem, 26. 4. 2011

.....

### **Poděkování**

Rád bych poděkoval touto cestou Ing. Marcele Synáčkové, CSc. z katedry vodního hospodářství a environmentálního modelování za konzultaci a vedení diplomové práce, dále Mgr. Janě Nábělkové, Ph.D. z katedry zdravotního a ekologického inženýrství ČVUT, Ing. Janě Hubáčkové, CSc. z Výzkumného ústavu vodohospodářského T. G. M., Ing. Janu Bihellerovi z firmy AQUA PLUS s.r.o. a zaměstnancům firmy SČVAK za cenné praktické rady k tématu diplomové práce.

V Ústí nad Labem, 26. 4. 2011

.....

## **Abstrakt**

Diplomová práce se zabývá problematikou odstranění anorganických dusíkatých látek (dusičnany a amonné ionty) z vody technologií koagulace. Hodnotí možnosti redukce obsahu dusíkatých látek z vody koagulací a navrhuje chemické (oxidačně-redukční) způsoby, kterými je možné tuto technologii doplnit. Diplomová práce vychází z potřeby zajistit odstranění anorganických dusíkatých látek chemickou cestou tam, kde není možné změnit dodanou technickou variantu úpravy vody metodou biologickou, fyzikální nebo fyzikálně-chemickou. Tento problém nastává u mobilních úpraven vody s technologií koagulační filtrace nebo čiření pro humanitární a jiné nouzové účely. Součástí práce je experimentální pokus s vybranými anorganickými a organickými koagulanty a oxidanty při hodnocení účinnosti na redukci obsahu anorganických dusíkatých látek ve vodě.

## **Klíčová slova**

koagulace, chemické koagulanty, flokulace, čiření, dusíkaté látky, dusičnany, amonné ionty, cyklus dusíku, technologie úpravy vody

## **Abstract**

This master thesis deals with the removal of inorganic nitrogen compounds (nitrate and ammonium ions) from raw water by coagulation technology. Assesses the possibility to reduce the content of nitrogen compounds from raw water by coagulation and the proposed chemical (redox) ways in which this technology can be added. The thesis is based on the need to ensure the removal of inorganic nitrogen compounds by chemical means, where it is not possible to change the technical options for treatment delivered water by biological, physical or physico-chemical. This problem occurs with mobile water treatment plant with coagulation filtration technologies or clarification for humanitarian and emergency purposes. The master thesis is an experimental trial with selected inorganic and organic coagulants and oxidants in the evaluation of the effectiveness of the reduction of inorganic nitrogen compounds in raw water.

## **Key words**

coagulation, chemical coagulants, flocculation, clarification, nitrogen compounds, nitrate, ammonium, nitrogen cycle, water treatment technology

# Obsah

<b>1.</b>	<b>Úvod.....</b>	<b>9</b>
<b>2.</b>	<b>Cíle diplomové práce.....</b>	<b>10</b>
<b>3.</b>	<b>Metodika .....</b>	<b>11</b>
<b>4.</b>	<b>Požadavky na kvalitu pitné vody .....</b>	<b>13</b>
4. 1.	Legislativa ČR .....	14
4. 2.	Legislativa EU .....	15
4. 3.	Požadavky na zdroj surové vody .....	16
4. 3. 1.	Povrchové zdroje vody.....	16
4. 3. 2.	Podzemní zdroje vody.....	17
<b>5.</b>	<b>Technologie úpravy vody.....</b>	<b>18</b>
5. 1.	Fyzikální metody úpravy vody .....	19
5. 1. 1.	Filtrace a sedimentace.....	19
5. 1. 2.	Flotace.....	21
5. 1. 3.	Reverzní osmóza .....	22
5. 1. 4.	Ionexové a sorpční technologie.....	22
5. 1. 5.	UV záření a ozonizace .....	23
5. 2.	Biologické metody úpravy vody .....	24
5. 3.	Chemické metody úpravy vody .....	25
5. 3. 1.	Oxidačně-redukční srážení, neutralizace, sorpce .....	25
5. 3. 2.	Koagulace a flokulace.....	26
<b>6.</b>	<b>Koagulace a čiření.....</b>	<b>27</b>
6. 1.	Stanovení optimální dávky koagulantu.....	29
6. 2.	Koagulační a pomocná koagulační činidla současnosti .....	31
6. 2. 1.	Standardní anorganické koagulanty .....	32
6. 2. 2.	Polymerované anorganické koagulanty .....	32
6. 2. 3.	Polymerní organické koagulanty .....	34
6. 2. 4.	Pomocná koagulační činidla a směsné koagulanty .....	34



6. 3.	Koagulační filtrace .....	35
6. 4.	Čiření.....	36
6. 4. 1.	Typy čičičů .....	37
<b>7.</b>	<b>Dusíkaté látky v životním prostředí .....</b>	<b>39</b>
7. 1.	Koloběh dusíku v přírodě.....	40
7. 2.	Environmentální problémy dusíkatých látek ve vodě .....	42
7. 3.	Sledované anorganické dusíkaté látky ve vodě.....	43
7. 3. 1.	Dusitany a dusičnany .....	44
7. 3. 2.	Amonné ionty.....	45
7. 4.	Technologická redukce dusíkatých látek ve vodě.....	46
7. 4. 1.	Fyzikální a fyzikálně-chemické metody .....	47
7. 4. 2.	Biologické a biochemické metody .....	48
7. 4. 3.	Chemické metody .....	50
<b>8.</b>	<b>Experimentální část práce .....</b>	<b>52</b>
8. 1.	Chemické koagulanty pro experimentální část .....	53
8. 2.	Princip metodiky, postup .....	54
8. 3.	Výsledky experimentální části testů .....	58
8. 4.	Shrnutí výsledků testů.....	61
<b>9.</b>	<b>Diskuze.....</b>	<b>63</b>
<b>10.</b>	<b>Závěr.....</b>	<b>65</b>
<b>11.</b>	<b>Přehled literatury a použitých zdrojů .....</b>	<b>67</b>
<b>12.</b>	<b>Přílohy .....</b>	<b>71</b>

# 1. Úvod

Voda je základ života. Tato již zevšednělá věta nic nepozbyla na platnosti a naopak, více než kdy jindy, je s ohledem na globální světové problémy aktuální. Pomineme-li problémy se srážkovou nevyrovnaností v různých částech světa, hlavním problémem je naopak jejich nedostatek, který může v budoucnu vést k závažným socioekonomickým problémům. Boje o vodu na ekonomické úrovni jsou již nyní běžné ve střední Asii (např. problém Aralského jezera).

Pokud je množství vody dostatečné, není to vždy důvod ke spokojenosti. Pokud je voda používána pro zásobení obyvatelstva pitnou vodou, musí splňovat mnoho parametrů na mezní koncentrace vybraných organických a anorganických látek. Seznam těchto látek a jejich koncentrace upravují zákony, směrnice a vyhlášky jednotlivých zemí.

Právě problematikou úpravy vody pro pitné účely se zabývá tato diplomová práce, a to konkrétně odstraněním dusíkatých látek z vody, jejich anorganických sloučenin dusičnanů a amonných iontů. V současné době je díky intenzivnímu zemědělskému průmyslu a rostoucím antropogenním vlivům na životní prostředí problém s anorganickými sloučeninami dusíku stále více aktuální.

Technologických postupů pro selektivní redukci anorganických dusíkatých látek je více, nejčastěji ionexové a biologické metody úpravy vody. Diplomová práce se však zabývá možností chemické redukce dusíkatých látek pomocí koagulace a koagulačních chemických činidel. Tato metoda byla v ČR komplexněji testována na VÚV T.G.M. naposledy koncem minulého století pomocí v té době dostupných koagulačních činidel a znalostí. Výsledky z oblasti koagulace dusíkatých látek byly špatné, proto se i v současnosti s možností využít koagulaci i při redukci dusíkatých látek nepočítá. Jelikož uběhla dlouhá doba, kdy se tomuto tématu nikdo nevěnoval a vyskytlo se mnoho nových koagulačních a flokulačních činidel, je vhodné se na tuto problematiku podívat nově a shrnout informace dostupné v roce 2011. Pokud by existovala účinná chemická látka (koagulant, flokulant nebo přidávaná chemická látka ke koagulaci), která by byla ekonomicky výhodná pro provoz, ušetřilo by to významně investiční náklady při budování nových úpraven vody, ve kterých se problematika redukce dusíkatých látek musí řešit konvenčními, finančně nákladnými technologiemi.

## 2. Cíle diplomové práce

Cílem diplomové práce je nový pohled na řešenou problematiku, jak z pohledu vyhodnocení vlastních laboratorních pokusů při testování vybraných chemických koagulantů (i v kombinaci s přidanými chemickými látkami na bázi polymerních flokulantů a srážecích oxidačně-redukčních látek), tak i při rešerši dostupných literárních a provozních zdrojů.

Hlavním přínosem práce je praktické (laboratorní) i teoretické (literární a provozní rešerše) zhodnocení dostupných chemických látek používaných v technologiích úpravy vody koagulací, při možné (sekundární) koagulaci a sorpci dusíkatých látek nejen v České republice, ale i v zahraničí. Zástupci dusíkatých látek, kteří se primárně v technologiích úpravy pitné vody sledují, jsou jejich anorganické formy dusičnanů a amonných iontů. Právě na tyto dvě formy se ve své práci zaměřím. Jelikož v České republice se na toto téma nic nového za posledních přibližně 20 let neobjevilo, přínosné bude též shrnutí dostupné zahraniční literatury.

Závěrem této diplomové práce by mělo být buď potvrzení hypotézy, že chemická koagulace ani při očekávání sekundárního (druhotného) vlivu na redukci dusíkatých látek (konkrétně vybraných - dusičnanů a amonných iontů) není vhodná, nebo naopak zjištění typu koagulantu, případně směsi koagulantu s jinou chemickou látkou, který je vhodný pro koagulaci vody znečištěné vody dusíkatými látkami. S ohledem na chemicko-fyzikální podstatu koagulace a formu dusičnanů a amonných iontů ve vodě je spíše předpokládána účinnost při směsi koagulantu s jinou chemickou látkou (např. oxidačně-redukční chemické látky).

Problematika dusíkatých látek ve vodě se dá, byť nákladnými technicko-technologickými metodami, s předstihem řešit u stacionárních úpraven vody, kde je možné technologii předem připravit. Horší varianta nastává však u mobilních úpraven vody pro humanitární, vojenské a nouzové účely, kde většinou není možné znát kvalitu surové vody předem. Jelikož často tyto úpravny vody běží na principu koagulace a filtrace, problematika dusíkatých látek v surové vodě je obzvláště důležitá. V případě že je nezbytné zajistit pitnou vodu dle legislativy a již surová voda obsahuje zvýšené množství dusíkatých látek, technologie koagulace zde selhává a není technicko-technologická možnost, jak tento problém efektivně řešit.

Právě tento podmět z praktických problémů při provozu koagulačních úpraven vody přispěl k zpracování diplomové práce, která se pokusí vyzkoušet i



Foto č. 1: Mobilní úpravny vody firmy TESLA Holding a.s. při provozu na povrchovou vodu. (fotografie Kubišta, 2010)

netradiční typy koagulantů a ověřit, jestli by se dala problematika dusíkatých látek ve vstupní surové vodě řešit pouze náhradou dávkované chemické koagulační látky do surové vody. S ohledem na rozmanitost látek na trhu nebyly v poslední době prováděné v tomto směru praktické a

veřejně publikované testy s chemickými látkami při technologické úpravě pitné vody koagulací.

### 3. Metodika

Metodika pro řešení tématu diplomové práce se skládá ze dvou hlavních částí, z teoretické - literární rešerše dostupných, převážně zahraničních zdrojů a rešerše poznatků z provozních údajů u stacionárních i přepravitelných úpraven vody, pracujících s technologiemi filtrační koagulace nebo čiřením. V Praktické (experimentální) části se potom sleduje v laboratorních podmínkách změna obsahu dusičnanů a amonných iontů, jako typických zástupců problematických anorganických dusíkatých látek ve vodě při dávkách různých dostupných koagulačních činidel v kombinaci s flokulanty i vybranými oxidačně-redukčními látkami. Snahou je se zaměřit pouze na koagulační činidla.

Metodika zpracování experimentální části diplomové práce se skládá chronologicky z těchto hlavních částí:

1. Výběr surové vody pro koagulační testy tak, aby během testů došlo k tvorbě vloček. Tedy ne pouze čistá voda + umělé přidání dusíkatých látek. Byla zvolena Labská voda s odběrem v Ústí nad Labem, množství vzorku přibližně 30 litrů. Předem analyzované hodnoty pH, teploty, CHSK<sub>Mn</sub>, KNK<sub>4,5</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> a NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Hodnota pH měřena přístrojem HACH LANGE HQ 40d, dusičnany pomocí přístroje DR 2800, amonné ionty pak pomocí přístroje Libra S22. Oba zmíněné přístroje pro měření dusíkatých látek jsou fotometrické.
2. Do přibližně 30 litrů Labské vody, po odebrání 1 litru vzorku Labské vody (vzorek označen jako **S1**) pro analytické rozbory v akreditované laboratoři a na hodnoty dusičnanů a amonných iontů v laboratoři ČVUT, kde probíhaly testy diplomové práce, přidáno odvážené množství chemikálií KNO<sub>3</sub> a NH<sub>4</sub>Cl v čistotě p.a. tak, aby bylo uměle zvýšeno množství dusičnanů a amonných iontů ve vodě (na cca 100 mg/l NO<sub>3</sub><sup>-</sup> a 10 mg/l NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). Analýzy před započítáním prací mají prokázat, v jakém stavu je surová voda a jaký je obsah dusíkatých látek před přidáním uměle zvýšeného množství pomocí chemikálií KNO<sub>3</sub> a NH<sub>4</sub>Cl.
3. Jelikož je třeba hlídat míru oxidace vzdušným kyslíkem, byl zaznamenán čas začátku a konce práce, kdy byly provedeny všechny pokusy v laboratoři ČVUT. Změřený obsah NO<sub>3</sub><sup>-</sup> a NH<sub>4</sub><sup>+</sup> v surové vodě na začátku práce (Labská voda + KNO<sub>3</sub> a NH<sub>4</sub>Cl) byl označen jako **S2**.
4. Proměření kalibračních křivek absorbance pro přístroje DR 2800 a Libra S22, pro vnesení grafického vyjádření koncentrací N látek oproti absorbanci.
5. Ze vzorku surové vody bylo odměřeno vždy 6 x 500 ml vody do kádínek a do každé přidáno odměřené množství koagulantu. Celkem testováno 10 anorganických, polyanorganických a organických koagulantů, vždy o dvou různých dávkách (optimum a překoagulování). Testovány jsou i přídavky oxidačních činidel KMnO<sub>4</sub>, NaClO a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o různých dvou až třech koncentracích na jeden vzorek. Ke koagulačním testům byly přidávány pomocné organické polyflokulanty (PRAESTOL a AK2) pro simulaci reálných podmínek provozu. Výsledné vzorky označeny jako **U1 až U29**. Při sklenicových koagulačních testech využíváno šestimístné míchací zařízení s nastavením otáček na hodnotu 25 otáček za minutu. Doba míchání vzorku koagulačního testu 15 minut, doba sedimentace 10 minut.

6. Po každém zkoagulování vzorku, za stálého míchání, a sedimentaci, byl vzorek přefiltrován přes hrubý analytický filtr a filtrát byl měřen na obsah  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NH}_4^+$ . Ke každému koagulantu zvoleny dvě koncentrace. Účelem není ideální koagulace ale ověření předpokládaného chemismu reakce a jeho vliv na obsah dusíkatých látek.
7. Pro vybraný koagulant, v tomto případě polyaluminium chlorid - PAX18, testovány přídavky oxidačních činidel  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaClO}$  a  $\text{H}_2\text{O}_2$  o různých dvou až třech koncentracích. Důvodem je testování oxidovatelnosti amonných iontů ve vodě.
8. Po proměření absorbancí všech vzorků ukončena práce, změřena hodnota  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NH}_4^+$  v surové vodě po ukončení prací (vzorek označen jako **S3**). Důvodem je ověření do jaké míry probíhá oxidace amonných iontů vzdušným kyslíkem. Předpokladem je, že během míchání tato hodnota působila více, tedy nejistota měření zde hraje roli.
9. Výsledky testů a závěr, více v kapitole 8.

#### **4. Požadavky na kvalitu pitné vody**

Pro hodnocení kvality pitné vody jsou k dispozici příslušné legislativní úpravy, individuálně řešené dle státu, ve kterém se kvalita pitné vody sleduje. V některých ukazatelích jsou rozdíly, některé ukazatele se v jednom státě sledují, v jiném nikoliv. Rozdíly jsou patrné na úrovni hodnocení pitné vody například v USA, Asii a Evropské unii, hlavně z pohledu sledování organických derivátů a mezních hodnot polutantů ve vodě. Základní chemické a mikrobiologické ukazatele pro posouzení kvality pitné vody jsou však shodné a většinou se snaží kopírovat světově uznávanou normu WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION), případně potom pro vojenské účely upravenou normu STANAG 2136 a 2885. Z pohledu Evropy a České republiky jsou potom příslušné právní úpravy dané Evropskou normou a zákonem České republiky, viz kapitoly 4. 1. a 4. 2.

Pokud jde o hodnocení vodního zdroje pro výběr surové vody, vhodné pro přípravu pitné vody, tomuto tématu se věnuje kapitola 4. 3. Obecně však platí jednoduchá zásada, a to ta, že pro přípravu pitné vody ze zdroje surové vody by mělo být použito co nejméně technologických a technických kroků. Tedy vhodná voda pro

pitné účely by, v ideálním případě, měla být již sama o sobě vyhovující nárokům na hodnocení pitné vody dle místně-příslušné legislativy. Jelikož však celosvětově ubývá přirozených přírodních zdrojů podzemní a povrchové vody, která je již v základu vhodná pro pitné účely, je třeba nasadit vhodné technologie pro úpravu vody. Zde opět platí pravidlo o co nejnižších ekonomických nákladech na přípravu pitné vody z vody surové.

Kvalita pitné vody, pro trvalou konzumaci, by měla především splňovat takové předpoklady, aby voda neobsahovala chemické a mikrobiologické znečištění, které by škodilo lidskému organismu. Pro krátkodobé, nouzové nebo humanitární zásobování obyvatelstva je tolerována vyšší hodnota chemického znečištění, není však přijatelná zvýšená hodnota mikrobakteriálního znečištění. Je vždy nezbytné se také zamyslet nad aktuální škodlivostí a tzv. kumulativní škodlivostí, což je v současné době velký problém pro hodnocení vody v oblastech východní Číny nebo Indie.

## **4. 1. Legislativa ČR**

Legislativa České republiky pro hodnocení pitné vody vychází z legislativy Evropské unie, konkrétně směrnice 98/83/ES. Základní legislativou pro pitnou vodu v České republice je zákon o ochraně veřejného zdraví č. 258/2000 Sb. (v platném znění) a k tomuto zákonu se vztahuje vyhláška Ministerstva zdravotnictví České republiky č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, ve znění změn této vyhlášky - Vyhláška č. 187/2005 Sb. a Vyhláška 293/2006 Sb. Ukazatele v této vyhlášce jsou závazné pro posuzování kvality vody, pro účely trvalého zásobování obyvatelstva pitnou vodou. (Živel voda, 2005)

Pro nouzové, krátkodobé, zásobování obyvatelstva pitnou vodou lze po dobu maximálně jednoho měsíce jít na limity uvedené v Metodickém doporučení Státního zdravotnického ústavu - Národního referenčního centra pro pitnou vodu. Metodické doporučení má nižší požadavky na maximální chemické složení vody.

Problematika nakládání s vodami obecně je potom řešena v tzv. „Vodním zákoně“, zákoně Mze č. 254/2001 Sb. Tento zákon především řeší povinnosti a práva pro nakládání s vodou.

Jelikož je nezbytné, aby povrchová (ale i podzemní) voda nebyla kontaminována odpadními vodami, řeší tuto problematiku Nařízení vlády č. 229/2007 Sb., kterým se mění nařízení vlády č. 61/2003 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech.

## **4. 2. Legislativa EU**

Ochrana vody určené pro lidskou spotřebu je upravena směrnicí 98/83/ES, která nahradila směrnicí 80/778/EHS. (Živel voda, 2005) Cílem směrnice je ochrana lidského zdraví před negativními účinky kontaminace vody, která má sloužit pro přípravu pitné vody. V příloze směrnice 98/83/ES jsou uvedené normativní hodnoty, které respektují Směrnice Světové zdravotnické organizace (WHO) pro jakost pitné vody a stanovisko Vědeckého poradního výboru Komise pro zkoumání toxicity a ekotoxicity chemických sloučenin. Směrnice 98/83/ES ovlivnila český zákon č. 258/2000 Sb., o ochraně veřejného zdraví, v platném znění, a další související předpisy ministerstva zdravotnictví týkající se zásobování obyvatelstva jakostní pitnou vodou. (SOVAK ČR, 2005)

Stěžejním dokumentem pro vodní politiku Evropské unie je Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/60/ES stanovující rámec pro činnost Společenství v oblasti vodohospodářské politiky, tzv. rámcová směrnice o vodách. Integruje ukazatele kvality vod, emisní limity a ustanovení o nakládání s vodami.

Pro zajištění kvalitní pitné vody je třeba chránit i zdroje surové, tedy povrchové a podzemní vody. Ochrana povrchových a podzemních vod je upravena dvěma směrnicemi, a to směrnicí 76/464/EHS a směrnicí 60/68/EHS. Cílem směrnice je chránit vody před definovanými nebezpečnými látkami. Stanovují dva seznamy nebezpečných látek s odlišným režimem nakládání. Problematika dusičnanů pocházejících ze zemědělství je řešena zvláštní, tzv. „nitrátovou směrnicí“ 91/676/EHS. U nitrátové směrnice musí členské státy EU podle vybraných kritérií určit vody, které byly, nebo by mohly být, znečištěny dusičnany. Pro tyto plochy jsou zpracovávány akční programy obsahující určitá specifická opatření. Problematika vypouštění odpadních vod a jejich složení je potom řešena směrnicí 91/271/ES. (Živel voda, 2005)



### **4. 3. Požadavky na zdroj surové vody**

Jak již bylo uvedeno v kapitole 4., zdroje podzemní a povrchové vody se obecně volí tak, aby byla potřeba co nejmenší technologicko-technická doúprava surové vody na vodu pitnou. Zdroje povrchové i podzemní vody jsou po stránce chemismu mnohdy rozdílné. Z tohoto pohledu jsou i jiné požadavky v naší i v Evropské legislativě na jejich hodnocení, coby vhodného zdroje pro přípravu pitné vody. Technicky i technologicky je možné připravit pitnou vodu téměř z jakékoliv surové vody, důležitá je však stránka ekonomická.

#### **4. 3. 1. Povrchové zdroje vody**

Zdroje povrchových vod se dělí na stojaté a tekoucí. Chemické a mikrobiologické složení je závislé na geologické skladbě podloží, půdně-botanických poměrech, srážkových vodách, antropogenních činnostech a přírodních podzemních vod. Povrchové vody jsou více vystavené antropogennímu a přirozenému přírodnímu znečištění, například organickými (reprezentovanými jako CHSK a huminové látky) a nerozpuštěnými látkami. Povrchové vody obsahují rozpuštěný kyslík a velmi malé procento rozpuštěného oxidu uhličitého, toto je hlavní rozdíl oproti podzemním vodám, které jsou v anoxickém prostředí, tedy bez přístupu vzduchu. Celková mineralizace povrchových vod bývá v rozmezí 100 až 500 mg/l, hodnoty nad 500 mg/l bývají časté u krasových oblastí. Hodnota pH se pohybuje většinou v rozmezí 6,0 až 8,5, výjimkou jsou většinou vody z rašelinišť - pH i pod 4, naopak pH přes 9 se může vyskytnout u eutrofizovaných stojatých vod. (SOVAK ČR, 2005) Sloučeniny dusíku jsou zejména z atmosférických depozic, zemědělství a ostatních činností obyvatel. Díky antropogenním vlivům je také časté zvýšení hodnot sloučenin fosforu a tím i nežádoucí eutrofizace vody.

Pro kontrolu kvality povrchových vod pro technologickou přípravu pitné vody jsou podstatné tyto ukazatele: pH, KNK<sub>4,5</sub> (kyselinová neutralizační kapacita), konduktivita, nerozpuštěné látky, amoniakální dusík, dusičnanový dusík, dusitanový dusík, celkový fosfor, sírany, mangan, železo, vápník, hořčík, CHSK (TOC), BSK<sub>5</sub> a huminové látky. (SOVAK ČR, 2005)

Česká legislativa upravuje laboratorní rozbor povrchové vody pro účely přípravy pitné vody dle Nařízení vlády č. 61/2003 Sb. (428/2001 Sb.) a Vyhlášky č. 20/2002 Sb.

#### **4.3.2. Podzemní zdroje vody**

Chemické složení podzemních vod je z velké části dáno horninovým a půdním prostředím. Právě horninové prostředí velmi ovlivňuje chemické složení podzemní vody, u hlubinných vrtů jsou nejčastější problémy s dvojmocným železem, manganem, vápníkem a hořčíkem. Právě vápník, hořčík a sodík je dominujícím kationtem v podzemních vodách. Dominujícím aniontem bývají často hydrogenuhličitany, sírany a u mělkých vrtů dusičnany. Pokud nejsou podzemní vody kontaminované povrchovými vlivy, většinou nebývá problém s organickým a mikrobiologickým znečištěním vody. Hodnoty pH se většinou pohybují v rozmezí 5,5 až 7,5. Typický je zvýšený obsah volného oxidu uhličitého. (SOVAK ČR, 2005)

Pro podzemní vody ve svrchní oxidační zóně je typická malá celková mineralizace, převažuje obsah síranů, hydrogenuhličitanů, vápníku, hořčíku a probíhající nitrifikace. V přechodné zóně je vyšší hodnota mineralizace a na chemickém složení se již více podílejí alkalické kovy a chloridy. S ohledem na anoxické poměry v těchto hloubkách již probíhá denitrifikace. Vody formované v hloubkové zóně jsou charakteristické velkou celkovou mineralizací a často převládajícím obsahem sodíku a chloridů. Dochází k redukci síranů. (SOVAK ČR, 2005)

Jakost podzemní vody pro přípravu pitné vody stanovuje vyhláška Ministerstva zemědělství č. 146/2004 Sb. a metodický pokyn MŽP ČR uveřejněný jako příloha Zpravodaje MŽP č. 8/1996. Obecně jsou však doporučené hodnoty pro analytický rozbor podzemní vody následující: pH,  $KNK_{4,5}$ ,  $ZNK_{8,3}$ , konduktivita, vápník, hořčík, železo, mangan, sírany, dusitany, dusičnany, amonné ionty a  $CHSK_{Mn}$ . (SOVAK ČR, 2005)

## **5. Technologie úpravy vody**

Volba vhodné technologie úpravy vody závisí na míře znečištění vstupní surové vody a požadavku na kvalitu výstupní vody, což v tomto případě je voda pitná. Odlišné jsou přístupy při úpravě vody povrchové a podzemní. Co se týče povrchových vod, nemusí jít nutně o sladkovodní zdroje. Hlavně v arabských zemích již začíná být častá úprava brakické vody.

Typy technologií pro úpravu vody většinou kombinují fyzikální, fyzikálně-chemické, chemické a biologické metody. Nejčastějšími způsoby úpravy podzemní vody bývá oxidace, ionexová technologie. U povrchových vod potom filtrace, čiření, dezinfekce a chemická neutralizace a srážení.

Vyhláška Ministerstva zemědělství č. 428/2001 Sb. o vodovodech a kanalizacích pro veřejnou přílohu uvádí standardní typy technologických úprav pro jednotlivé kategorie surové vody a typy úprav: (SOVAK ČR, 2005)

### **Kategorie A1**

Jednoduchá fyzikální úprava a dezinfekce, např. rychlá filtrace a dezinfekce, popř. prostá písková filtrace, chemické odkyselení nebo mechanické odkyselení či odstranění plynných složek provzdušňováním.

### **Kategorie A2**

Běžná fyzikální úprava a dezinfekce, koagulační filtrace, infiltrace, pomalá biologická filtrace, flokulace, usazování, filtrace, dezinfekce (konečné chlorování), jednostupňové či dvoustupňové odželeznění nebo odmanganování.

### **Kategorie A3**

Intenzivní chemická a fyzikální úprava, rozšířená úprava a dezinfekce, např. chlorování do bodu zlomu, koagulace, flokulace, usazování, filtrace, adsorpce (aktivní uhlí), dezinfekce (ozon, konečné chlorování). Kombinace fyzikálně-chemické, mikrobiologické a biologické úpravy.

## 5. 1. Fyzikální metody úpravy vody

Podstatou fyzikálních metod úpravy vody jsou přirozeně se vyskytující přírodní síly, které lidi upravují a zesilují, aby účinněji odstranili nečistoty ve vodě. Například princip filtrace je již od prehistorických dob známý při odběru říční vody z vyhloubených jam poblíž koryta řeky, ze kterých se díky přirozené infiltraci vody pískovým podložím dosáhlo z pohledu zákalu a množství nerozpuštěných látek čistší vody, nežli v samotné řece. Sedimentace se běžně používala pro odseparování nečistot ve vodě a přirozenému gravitačnímu efektu usazení nečistot směrem ke dnu. Vliv slunečního záření, a tehdy neznámý vliv UV záření, se mimo efektu vysušení též používal k antibakteriálnímu vlivu. Ionexové metody, sorpce na aktivním uhlí a metody s použitím přírodních zeolitů byly v přírodě objeveny až v pozdějších dobách, stejně tak princip osmózy.

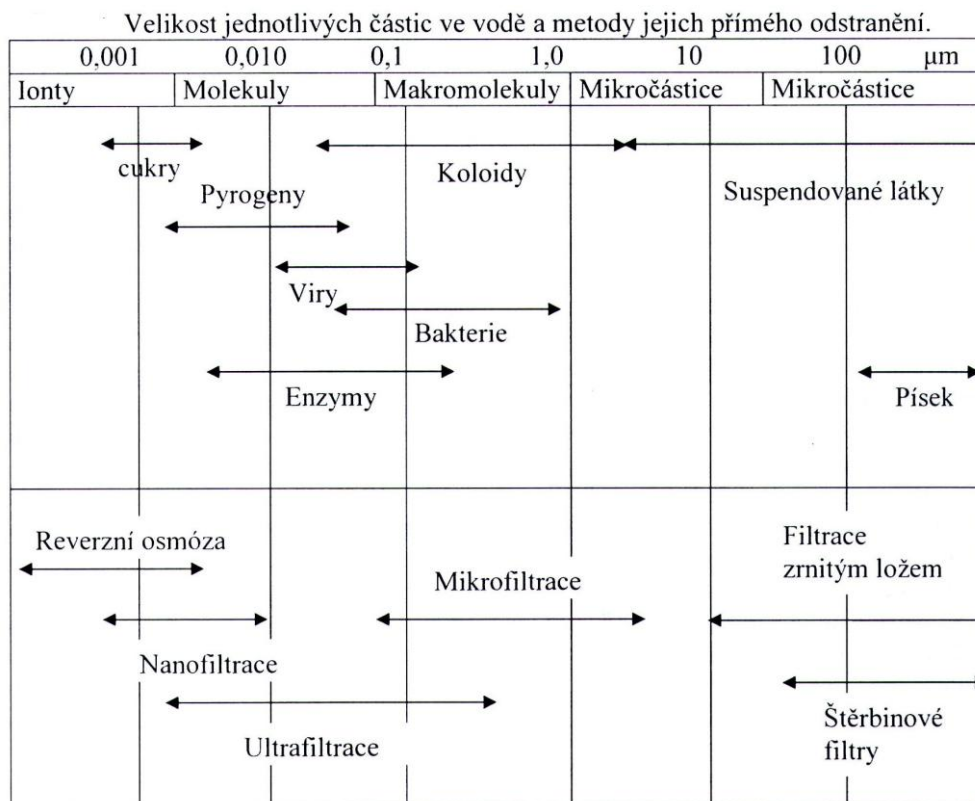
### 5. 1. 1. Filtrace a sedimentace

Filtrace je nejvíce využívaným technologickým procesem ve vodárenství. Principem úpravy je průchod upravované vody skrze materiál s definovanou zrnitostí nebo velikostí pórů. Skrze tyto póry (nebo štěrby) prochází voda zbavená nerozpuštěných, koloidních a suspendovaných látek. Mimo mechanického efektu cezení funguje také adsorpce, chemické působení materiálu na filtrovanou vodu (zeolity, odkyselovací náplně) a případné biologické působení na biologicky oživených filtrech. Způsoby užití typů filtrací je názorně zobrazené na obrázku č. 2.

Z obrázku č. 2 je patrné, že pro běžné vodárenské aplikace se používají štěrbinové filtry a filtrace zrnitým ložem, tedy pískové filtry. Pro speciální aplikace se kombinují filtry s aktivním uhlím pro dodatečnou adsorpci, případně také odkyselovací náplně, přírodní a umělé zeolity a biologicky oživené filtry.

Díky pokroku na poli vědy a techniky jsou nyní již běžně dostupné technologie keramických a syntetických mikrofiltrů, které mají velikosti pórů kolem 0,1 mikronů. Tyto filtry se běžně používají na filtraci a dezinfekci povrchové, podzemní i odpadní vody. Stejně tak jsou pro úpravu vody i přípravu superčisté vody užívány technologie ultrafiltrace a nově i nanofiltrace. Tyto technologie kombinují jak fyzikální metody filtrace, tak i dezinfekci a selektivní filtraci makromolekulárních látek, což výrazně ulehčuje chemickým metodám úpravy vody.

Dle průtoků a množství upravené vody skrze filtrační lože a nároků na jejich výkon se rozlišuje pomalá filtrace a rychlá filtrace.



Obr. č. 1: Typy technologií filtrace dle velikosti částic. (Hübner et al., 2006)

Sedimentace, jako způsob úpravy vody, je využívána minimálně, častější je její použití při čištění odpadních vod. Principem sedimentace je přirozená tíha nerozpuštěných látek ve vodě díky gravitaci planety země. Čím vyšší je váha unášené nerozpuštěné částice ve vodě, tím kratší je doba sedimentace v klidovém stavu v nádrži směrem ke dnu. Tuto závislost dokládá tabulka č. 1.

Průměr částice [μm]	Typ částice	Doba sedimentace	Specifický povrch [m <sup>2</sup> .m <sup>-3</sup> ]
1000	písek	10 sekund	6.10 <sup>3</sup>
100	jemný písek	2 minuty	6.10 <sup>4</sup>
10	jíl	2 hodiny	6.10 <sup>5</sup>
1	bakterie	8 dní	6.10 <sup>6</sup>
0,1	koloid	2 roky	6.10 <sup>7</sup>
0,01	koloid	20 let	6.10 <sup>8</sup>
0,001	koloid	200 let	6.10 <sup>9</sup>

Tab. č. 1: Teoretická závislost sedimentační rychlosti částice na poloměru při výšce sloupce jeden metr. (Hübner et al., 2006)

Filtrace i sedimentace jsou základní způsoby separace mechanického a koloidního znečištění surové vody. Obecně jsou používány pro snížení stupně nerozpuštěného znečištění (nerozpuštěné látky NL), nově také i jako dezinfekce vody nebo selektivní filtrace makromolekulárních látek. S ohledem na velikost částic, již ve velikosti nano, je možné filtrovat i enzymy, cukry a viry.

## 5. 1. 2. Flotace

Flotace je separační proces, který se používá k oddělení tuhé fáze od kapalné (popř. dvou kapalin s rozdílnou hustotou v sobě navzájem nemísitelných), při kterém se nerozpuštěné látky spojují s mikrobublínkami plynů a vytvářejí s nimi flotační komplexy. Tyto flotační komplexy mají nižší hmotnost než kapalina, což způsobuje stoupaní flotátu směrem k hladině, kde se tvoří pěna. Tato flotační pěna je dále odstraňována z hladiny, například shrabováním nebo odstříkovaním. Metoda flotace je vhodná pro odstranění nerozpuštěných látek, jejichž specifická hmotnost je blízká specifické hmotnosti vody, a proto tyto látky nelze odstraňovat usazováním. S úspěchem se využívá pro odstraňování tuků, olejů nebo ropných látek. Nejčastějším způsobem flotace je tzv. jemnobublinná aerace, kdy je do flotovaného roztoku potřebný vzduch dodáván ve formě jemných bublinek. Vzduch je vháněn do aeračních elementů umístěných u dna nádrže a bublinky prostupují skrze celý objem nádoby směrem k hladině. (Kubišta, 2009)

Typy aeračních elementů používaných v mikrofiltračních technologiích mohou být z nerez, gumy nebo nově i z keramiky. Průměr bublinek při tomto řešení (tzv. mechanická flotace) je obvykle o průměru kolem 1 mm. Při tzv. tlakové flotaci, kdy je voda nasycená vzduchem čerpána do flotační nádrže, je možno dosáhnout velmi jemných bublinek o průměru okolo 0,1 mm. Další, méně známou variantou flotace je tzv. elektroflotace. Elektroflotace, stejně jako flotace využívá stoupavých účinků jemných bublinek plynu skrze objem flotované nádrže. Díky elektrolýze vody dochází k vývinu bublinek vodíku a kyslíku, které mají v průměru jen 50 až 70  $\mu\text{m}$ . (Kubišta, 2009)

### 5. 1. 3. Reverzní osmóza

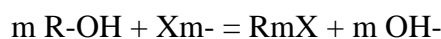
Reverzní osmóza v praktickém použití dnes představuje nejkvalitnější způsob mechanického filtru, byť jím není. Jedná se o proces, který dovoluje transport rozpouštědla speciální membránou, zatímco rozpuštěné soli a většinu molekul zachycuje. Proces je založen na aplikaci vnějšího tlaku ze strany koncentrovanějšího roztoku, což způsobí obrácení přirozeného jevu osmózy. Membrána musí být propustná pouze pro rozpouštědlo, nikoliv však pro rozpuštěné látky. (Kubišta, 2010)

Membrána reverzní osmózy představuje selektivní bariéru mezi dvěma fázemi, a to fází zachycovaných nečistot (tzv. retentát) a fází procházející membránou (tzv. permeát). Separační schopnost membrány je obecně charakterizována mezní hodnotou molekulové hmotnosti vyjádřenou v Daltonech ( $D$  [g/mol]), tj. velikostí nejmenší částice dle molekulové hmotnosti, kterou je membrána schopna zachytit. Výkon membrány je vyjádřen jako průtok membránou (permeate flux). (Hlaváč et al., 2005)

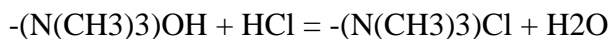
Technologie se ve velkém používá u speciálních úprav podzemní i předupravené povrchové vody, pro separaci aniontové kontaminace vody. Velmi často například redukce dusičnanů, dusitanů, amonných iontů, chloridů, síranů, apod. Časté je použití pro přípravu pitné vody z vod brakických i mořských, které mají vysokou salinitu.

### 5. 1. 4. Ionexové a sorpční technologie

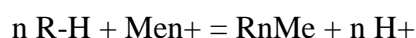
Ionexové technologie jsou určeny k zachytávání rozpuštěných látek v ionizovaném stavu nesoucí kladný i záporný náboj. Při úpravě vody pak nejčastěji řešeným problémem jsou ionty  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$  aj. Ionexy se dle funkční skupiny dělí na katexy a anexy. Ionexy jsou polymerní látky, které obsahují na svém skeletu funkční skupinu, jež je schopna vyměňovat ionty z upravované vody. Podle stupně disociace funkční skupiny se dělí na slabě disociované a silně disociované. Na základě struktury skeletu rozeznáváme ionexy se styren-DVB skeletem a akrylátovým skeletem. Anex je měnič aniontů. Funkční skupina anexu má kladný náboj, protiiont záporný náboj. Nejčastějšími protiionty jsou  $\text{OH}^-$  (jedná se o anex v OH cyklu), nebo  $\text{Cl}^-$  (anex v Cl cyklu). Cílem anexu je odstranění aniontů z vodného roztoku.



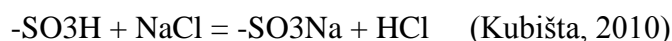
Pro názornost předpokládejme, že je v roztoku přítomen NaCl.



Katex je měnič kationtů. Funkční skupina katexu má záporný náboj, protiiont kladný náboj. Nejčastějšími protiionty jsou  $\text{H}^+$  (jedná se o katex v H cyklu), nebo  $\text{Na}^+$  (katex v Na cyklu). Cílem katexu je odstranění kationtů z vodného roztoku. Obecně lze výměnu zapsat:



Pro názornost předpokládejme, že je v roztoku přítomen NaCl. Poté dochází k reakci:



Sorpční technologie jsou založeny na schopnosti specifických materiálů buď sorpcí, nebo adsorpcí na sebe vázat specifické látky. Pro sorpci organických látek, organických derivátů chloru nebo volného chloru se například s výhodou používá aktivní uhlí díky velkému adsorpčnímu povrchu. Pro separaci například železa, manganu nebo tvrdosti se běžně používají přírodní nebo uměle vyrobené zeolity a ionexy. Sorpční hmoty bývají na bázi měničů iontů, hlinitokřemičitanů nebo křemičitanů. Aktivní uhlí je nejpoužívanějším typem sorbentu při úpravě vody, je to hlavně díky velkému povrchu, který se pohybuje v rozmezí  $100\text{m}^2$  na 1g až do  $3500\text{m}^2$  na 1g aktivního uhlí. (SOVAK ČR, 2005)

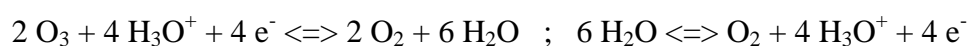
### 5. 1. 5. UV záření a ozonizace

Technologie UV záření i ozonizace jsou primárně používány pro dezinfekci vody, ozonizace potom i pro silné oxidace organických a anorganických látek. UV záření vykazuje ve spektrální oblasti 200nm až 300nm účinný germicidní efekt. K inaktivaci patogenních zárodků je zapotřebí intenzity  $400 \text{ J/m}^2$ . Voda obvykle protéká křemenným potrubím, kolem kterého jsou věncovitě uspořádány UV zářiče.



UV lampy jsou určeny k odstranění bakterií, cyst a virů z vody pomocí UV záření. Ultrafialové záření o délce 267nm zabíjí bakterie a viry a poškozují jejich strukturu molekul DNA a tak jim znemožňuje rozmnožování. Zároveň však nevnáší žádné změny do chemického obsahu vody, nevytváří vedlejší produkty úpravy vody.

Ozonizace je velmi účinný způsob oxidace ozonem. Technologie se používá pro dezinfekci a silnou oxidaci. Ozon se ve vodě rychle rozpadá za vzniku atomárního kyslíku, který se buď slučuje na molekulární kyslík, nebo reaguje s organickými a anorganickými látkami. Rovnice reakce ozonu s vodou je vyjádřena následujícím vztahem: (SOVAK ČR, 2005)



Vhodné použití ozonizace je například pro redukci organických látek (CHSK), železa a manganu v surové vodě. Účinnost ozonizace na dezinfekci vody je téměř stoprocentní.

## 5. 2. Biologické metody úpravy vody

Biologické metody úpravy vody jsou v poslední době stále více využívané při odstraňování biologicky odbouratelných látek, například fenolů, odbouratelných tenzidů, dusíkatých složek a mikroorganismů. Mezi nejčastěji používané biologické způsoby úpravy vody patří pomalá biologická filtrace, umělá infiltrace a úprava vody v horninovém prostředí. Výše uvedené metody kombinují princip nanesené biologicky oživené vrstvy a klasické filtrace. Právě biologicky oživená vrstva na filtru při technologii pomalé biologické filtrace má účinnost až 95% pro separaci mikrobakteriálního znečištění, CHSK 30 až 50%, podstatně se také snižuje obsah amonných iontů (biochemická oxidace na dusitany a dusičnany v oxickém prostředí) a v některých případech i dusitanů a dusičnanů biochemickou redukcí na elementární dusík v anoxickém prostředí. Metody jsou spolehlivé, je třeba však brát na zřetel jejich nízkou technologickou rychlost, potřebu dodání živin pro biotu a vytvoření ideálních podmínek pro život (teplota, tlak, chemismus). (Hlaváč et al., 2005)

Biologické metody v dnešní době prodělávají změnu a mimo vývoje nových syntetických nosičů biomasy se objevují i nové enzymatické prostředky, které spolu se správným dávkováním živin velmi zvyšují účinnost biotechnologií.

### **5.3. Chemické metody úpravy vody**

Používané chemické látky pro technologie úpravy vody se dle skupenství dají rozdělit na tři základní typy, a to na pevné, kapalné a plynné. Plynné látky, například  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2$  a  $\text{O}_3$ , se používají hlavně pro hygienické zabezpečení vody, tedy dezinfekci. Ozon potom mimo jiné i pro oxidaci organických a anorganických látek. V pevném skupenství se vyskytují některé typy koagulantů, sorbentů a neutralizačních látek. Kapalné jsou mnohé typy koagulantů a kyselin.

Většina chemikálií používaných v technologiích úpravy vody jsou používány pro koagulaci a flokulaci, úpravu pH a neutralizaci, sorpci a dezinfekci (hygienizaci) vody.

#### **5.3.1. Oxidačně-redukční srážení, neutralizace, sorpce**

##### **Neutralizace, úprava hodnoty pH**

V případě potřeby úpravy hodnoty pH z kyselé nebo zásadité oblasti na neutrální hodnotu pH kolem 7, jsou využívány běžně dostupné neutralizační chemické látky. Pro alkalizaci často vápenné mléko nebo roztok hydroxidu sodného, pro snížení hodnoty pH potom roztoky kyselin, například kyselina chlorovodíková.

##### **Oxidačně-redukční srážení**

Oxidačně-redukční srážení úzce souvisí s tzv. „oxidačně-redukčním potenciálem (ORP)“. ORP přírodních vod je obvykle dán koncentrací nerozpuštěného kyslíku ve vodě. Při nízkých koncentracích rozpuštěného kyslíku přestává být kyslík dominantním oxidačním činidlem a ORP je určován dalšími oxidačně-redukčními systémy (např.  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Mn}^{\text{III,IV}}$ ,  $\text{H}_2\text{S-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ ). Obvyklý rozsah ORP v mV v přírodních, užitkových a odpadních vodách je v rozmezí od -500mV (anaerobní podmínky) přes anoxické podmínky (-50 mV až +50 mV) až do +500mV (aerobní (oxické) podmínky). Při anoxických podmínkách

není ve vodě vázaný rozpuštěný elementární kyslík, je však vázaný například v dusičnanech, dusitanech, síranech. Právě tento vázaný kyslík využívají některé aerobní mikroorganismy a redukují jej biochemicky na anaerobní stav. (Pitter, 1999)

Oxidační činidla mají za úkol oxidovat sráženou látku na vyšší oxidační stupeň, například dusík, železo, mangan, aj. Typickými představiteli v hydrochemii jsou například ozon, manganistan draselný nebo chlornan. Redukčních chemických látek je velmi málo a spíše je reakce třeba doplnit katalyzátory nebo specifickými podmínkami (tlak, teplota, apod.).

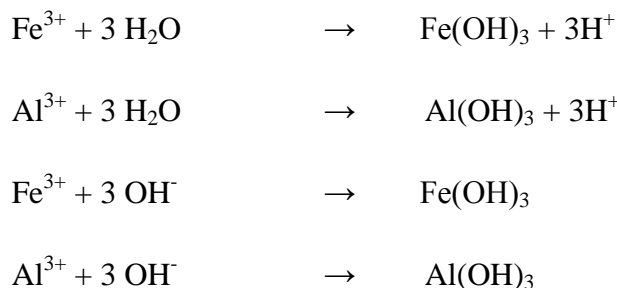
### **Sorpce**

Sorbenty jsou často v tuhé podobě, po namíchání tvořící suspenze. Typickým příkladem je aktivní uhlí. Aktivní uhlí je často používáno pro sorpci organických látek, chlorových derivátů a volného chloru. Většina sorpcí je založena na schopnosti sorbentu adsorbovat na svém povrchu selektivně polutanty. Typickými představiteli jsou některé typy zeolitů.

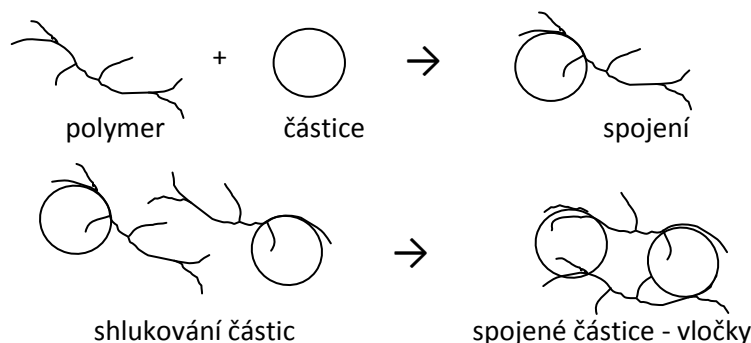
## **5. 3. 2. Koagulace a flokulace**

Koagulace je fyzikálně-chemický proces při němž přidávkem chemické látky (koagulantu) dojde k vysrážení disperzních částic ve větší agregáty. Koagulací se odstraňují zákalotvorné a barvotvorné látky, mikroorganismy, snižuje se obsah organických látek, příp. těžkých kovů. Vazba probíhá díky slabým Van der Waalsovým mezimolekulárním silám. Koagulační činidla tímto procesem významně přispívají ke snížení znečištění ve vodách, pomocí nich jsou z vod odstraňovány především jemné látky v koloidním roztoku a látky tvořící hrubé disperze, ale i látky tvořící s vodou pravý roztok. Jsou hojně využívány v úpravárenství vod (čiření) a v čištění odpadních vod. Nejčastěji používanými chemickými činidly jsou železité a hlinité soli. Méně časté jsou chemické koagulanty na bázi organických látek. Mimo chemické koagulace je možné použití i elektrokoagulace, jejímž principem je vnášení železa a hliníku do vody rozpouštěním neinertních elektrod. (Kubišta, 2009)

Níže popisované vzniklé ionty železa a hliníku reagují ve vodném roztoku s molekulami vody a ionty  $\text{OH}^-$  dle následujících rovnic:



Molekuly  $\text{Al}(\text{OH})_3$  a  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  vytvářejí ve vodním roztoku částice, tzv. micely, jejichž strukturu tvoří elektroneutrální jádro hydroxidu, obalené iontovou dvojrůstkou a difúzní vrstvou a vznikají vločky micel. Micely hydroxidu železa a hliníku působí na koloidní částice disperzního roztoku surové vody a dochází ke koagulaci. Spojením více spojených koagulátů dochází k tvorbě vloček a flokulaci. Více k tématu koagulace v kapitole 6. (Kubišta, 2009)



Obr. č. 2: Postup vzniku micely hydroxidu Fe/Al – vytváření vloček. (Kubišta, 2009)

## 6. Koagulace a číření

Jak již bylo zmíněno v kapitole 5. 3. 2., podstatou koagulace a následné flokulace je vysrážení disperzních částic ve větší agregáty pomocí přídavku koagulačního činidla - hydrolyzujících solí. Koagulace probíhá převážně působením van der Waalových kohezních sil či coulombovských sil. Důležitou roli zde hraje tzv. „náboj suspendované látky“. (Hübner et al., 2006) Náboj suspendované látky zabraňuje slučování částic do větších celků. Suspendované koloidní látky získávají náboj buď prostou iontovou adsorpcí, nebo disociací skupin v povrchové vrstvě. Nejčastěji se jedná o hydroxidové skupiny, náboj a adsorpční schopnost potom závisí

na hodnotě pH. Při určitém pH, specifickém pro danou sloučeninu, jsou koncentrace  $H^+$  a  $OH^-$  vyrovnány a náboj je nulový. Toto pH se nazývá „izoelektrický bod“ a je různý pro každou látku. (Hübner et al., 2006)

Procesem koagulace a čiření (podstatou čiření je právě koagulace) se z vody odstraňují většinou jemné suspenze a koloidní částice. (Hlaváč et al., 2005) Koloidní částice mají často záporný náboj. Na povrchu částice se vytvoří vrstva opačně nabitých iontů z roztoku, z nichž část je pevně přichycena k částici a část je rozptýlena tak, aby výsledný potenciál byl nulový. Na povrchu částice tedy vzniká potenciálový rozdíl, jehož hodnota klesá se vzdáleností od částice. Pro stabilitu koloidní částice je rozhodující potenciál na hranici mezi pevnou a pohyblivou vrstvou. Tento potenciál se nazývá „zeta-potenciál“. (Hübner et al., 2006)

Zeta-potenciál je kvantitativním měřítkem pro stabilitu koloidní suspenze. Stabilní suspenze mívají hodnotu zeta-potenciálu kolem 100 mV. Se snižující se hodnotou zeta-potenciálu klesá stabilita suspenze a při dosažení koagulačního prahu (30 mV) začíná koagulace, tedy vylučování vloček ve sledovaném roztoku. Pro přírodní vody s koloidálním znečištěním stačí dávka koagulantu snižující zeta-potenciál na hodnotu 3 až 4 mV, v případě organického znečištění je třeba zeta-



**Foto č. 2: Tvorba vloček koagulací v čiřiči, tzv. vločkový mrak. (fotografie Kubišta, 2009)**

potenciál redukovat na 0 mV. (Hübner, 2010) Praktické měření zeta-potenciálu je však pro řízení procesu technologie koagulace a čiření velmi náročné, a proto své uplatnění v praxi nenašlo.

Jak již bylo uvedeno výše, podstatou koagulace je dávkování roztoků hydrolyzujících solí, které reakcí s vodou

poskytují příslušné hydroxidy. Tyto částice hydroxidů koagulují s částicemi nečistot koloidální a suspendované povahy, které nesou záporný elektrický náboj a vytvářejí tzv. vločky (odtud název vločkování nebo flokulace) separovatelné sedimentací ve

vločkovém mraku čířiče, nebo filtrací při tzv. koagulační filtraci. (Hlaváč et al., 2005)

## 6. 1. Stanovení optimální dávky koagulantu

K tomu, aby proces koagulace probíhal za optimálních podmínek, tzn. aby bylo dosaženo nejlepší jakosti vody, je třeba navrhnout vhodné parametry a pravidelně kontrolovat provoz. Pro kontrolu a řízení úpraven povrchových vod, v nichž se voda upravuje koagulací, se využívá kromě běžných rozborů vody v různém stupni úpravy rovněž laboratorních technologických zkoušek, především koagulačních. Výsledky laboratorního koagulačního testu slouží především ke stanovení vhodného druhu a potřebné dávky koagulantu, popřípadě polyflokulantu, také však pro stanovení potřeby dávky kyselin nebo míry alkalizace. (Šorm et al., 1991)

Pro stanovení optimální dávky se používá různých způsobů koagulačních zkoušek, nejčastěji jsou však používány následující testy:

- sklenicová koagulační zkouška (SKZ) s aplikací filtrace,
- centrifugační koagulační zkouška (CKZ),
- terénní měření alkality ( $\text{KNK}_{4,5}$ ) surové a upravené vody.

Optimální dávka je potom stanovena dle kvantitativního porovnání vstupní surové vody a výstupní upravené vody v analytických hodnotách zbytkové koncentrace koagulantu (např. obsah Fe, Al), chemické spotřeby kyslíku manganistanem -  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ , kyselinové neutralizační kapacity do pH 4,5 - alkality -  $\text{KNK}_{4,5}$ , pH a také z hodnot biologického rozboru. (Matyáš, 2007) (Šorm et al., 1991)

V případě sklenicových koagulačních testů se postupuje tak, že do odměřeného množství surové vody se přidají odstupňované dávky koagulantu, vzorky jsou míchány a poté dochází k volné sedimentaci. Účinnost sedimentace a tím i kvalita (tíha) vloček při volné sedimentaci v čířiči se urychluje použitím tzv. polyflokulantu (pomocného flokulantu), účel použití je názorný z obrázku č. 6.

Pro samotné koagulační zkoušky však polyflokulant nepoužíváme a pouze



**Foto č. 3: Koagulační sklenicový test, při stejných časech a dávkách koagulantu, po levé straně přidání polyflokulantu. (fotografie Kubišta, 2009)**

vysledujeme nejlepší vzorek s tvorbou vloček a sedimentací. Pokud by zjištěná dávka koagulantu snížila tzv. ochrannou alkalitu  $KNK_{4,5}$  pod hodnotu 0,2 mmol/l, je nezbytné předalkalizovat (u kyselého čiření - koagulace). Nezbytnou podmínkou kvality koagulace je, aby po přidání koagulantu neklesla

m-hodnota ( $KNK_{4,5}$ ) pod 0,2 mmol/l. (Matyáš, 2007)

V případě naléhavosti zprovoznění koagulace u nouzového zásobování obyvatelstva pomocí mobilních a přepravitelných úpraven vody je možné celý proces řídit pomocí měření alkality ( $KNK_{4,5}$ ) vstupní surové vody a výstupní upravené vody a z jejich rozdílu potom upravovat dávku. Tento postup je plně využíván u terénních postupů analýzy a nastavení koagulace, je doprovázeno časově náročnější metodou sklenicových koagulačních testů. V případě centrifugační koagulační zkoušky je již zapotřebí laboratoř a je využívána především pro velké (stacionární) úpravní vody.

Při testovacím srovnávání sklenicové a centrifugační koagulační zkoušky v roce 1991 týmem vedeným Ing. Janem Šormem z Výzkumného ústavu vodohospodářského T. G. Masaryka v Praze bylo zjištěno, že sklenicové koagulační zkoušky jsou přesnější, vysoce reprodukovatelné a vhodné zejména pro možnost modelování provozních podmínek. Centrifugační koagulační zkoušky jsou experimentálně méně náročné, rychlejší, ale poměrně nepřesné pro snadné vnesení subjektivních chyb. (Šorm et al., 1991)

Tým Ing. Jana Šorma používal pro své testování hlinité a železité koagulační činidla, konkrétně  $Al_2(SO_4)_3 \times 18 H_2O$  a  $FeCl_3 \times 6 H_2O$ . Z jejich testování vyplynuly

rozdíly pro optimální množství koagulantu při testování optimální dávky sklenicovou metodou a centrifugační metodou. Hodnocení bylo provedeno dle absorbance UV záření při vlnové délce 254 nm. Optimum dávek koagulantu bylo hledané v rozsahu do 100 mg/l. V případě hlinitého koagulantu byla optimální dávka sklenicovou koagulační metodou stanovena na 40 mg/l (pro hodnocení dle  $CHSK_{Mn}$ , absorbance, Al a  $KNK_{4,5}$ ), u centrifugační koagulační zkoušky byly rozdíly v optimech od 20 mg/l do 50mg/l dle typu hodnocení, což dokazuje, že není vhodné pro přesné stanovení optimální dávky. (Šorm et al., 1991)

Jiný tým, doc. Ing. Ladislava Žáčka, DrSc., v roce 1998 testoval kritéria pro hodnocení účinnosti koagulačních procesů. Jejich metodika byla téměř shodná s metodikou týmu Ing. Šorma. Při testech byla zjištěna optimální dávka pro jejich vzorek surové vody u hlinitého koagulantu 50 mg/l a u železitého 60 mg/l. (Žáček et Böhmová, 1998)

Pro stanovení přesné optimální dávky koagulantu je vhodné použít kombinaci sklenicových koagulačních testů a měření  $KNK_{4,5}$  dle typu koagulantu. Pro zdroje surové vody a její fyzikálně-chemické a biologické vlastnosti se potom individuálně nastavuje dávka koagulační chemie. U velmi znečištěných vod je někdy vhodné volit dávku v mg/l dle jednoduchého vzorce  $D = 8C_{m,c}$ , kde  $C_{m,s}$  je  $CHSK_{Mn}$  surové vody v mg/l. (Hlaváč et al., 2005)

## 6. 2. Koagulační a pomocná koagulační činidla současnosti

Chemické látky používané pro koagulaci mohou být přírodní, nebo průmyslově vyrobené. Skupenství těchto chemických látek je nejčastěji kapalné a pevné, existují však i plynné. Nejčastěji používanými typy jsou anorganické sole na bázi železa nebo hliníku, na trhu jsou však i organické koagulanty. Pro organické koagulanty je však problém v opoře v zákoně, jelikož dle přílohy číslo 2. Vyhlášky Ministerstva zdravotnictví č. 409/2005 Sb., o hygienických požadavcích na výrobky přicházející do přímého styku s vodou a na úpravu vody, v platném znění, nejsou organické koagulanty schváleny pro použití na pitnou vodu. Použití daného koagulantu je většinou závislé na předchozích koagulačních zkouškách, ze kterých vyjde ideální koagulant pro nasazení na úpravu surové vody. Nejčastěji používané koagulanty v České republice, jsou, i s ohledem na legislativu, železité a hlinité soli.



Oblíbené jsou v současnosti polymerované hlinité sloučeniny. (Vostrčil, 1991) (Holková, 1996) (ústní sdělení zástupce SČVAK)

S ohledem na chemismus i na rychlost reakcí se často do koagulace přidávají tzv. pomocné flokulanty pro zlepšení rychlosti sedimentace v čističích a neutralizační, sorpční nebo oxidačně-redukční chemikálie.

### **6. 2. 1. Standardní anorganické koagulanty**

Tradiční anorganické koagulanty jsou pomalu nahrazovány polymerovanými typy anorganických koagulantů. Jsou dodávány buď v kapalném, nebo v pevném skupenství. Anorganická koagulační činidla jsou oligomery nebo polymery hydroxokomplexu hliníku, případně trojmocného železa. (Vostrčil, 1991)

Soli železa, hlavně chloridy, sírany a chloridosírany, jsou obvykle vedlejšími produkty chemických výrob, díky čemuž jsou cenově velmi atraktivní. Všechny koagulanty železitých solí se používají v rozsahu pH 4 až 11. Nejčastějšími typy koagulantů na bázi soli železa jsou  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeClSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$  a  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . (Vostrčil, 1991) Obchodní názvy těchto solí se liší dle výrobce.

Soli hliníku se předpokládají pouze ve trojmocné formě. Jako anionty u solí hliníku přicházejí v úvahu mimo chloridů a síranů také hydroxylové ionty. Nejčastějšími zástupci jsou  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , hlinitan sodný, případně akt. Bauxit ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ). (Vostrčil, 1991)

Jedním z důležitých parametrů při hodnocení anorganické koagulantu je obsah oxidu kovu v procentech v koagulačním činidlu. Důvodem je jeho hydrolyza, tedy technologický princip koagulace a flokulace.

U odpadních vod znečištěných ropnými látkami - NEL byla prokázána účinnost při koagulaci anorganickými koagulanty (koncentrace NEL v surové vodě do 150 mg/l) s příměsí pomocného polymerního flokulantu přes 95%. (Berka, 1995)

### **6. 2. 2. Polymerované anorganické koagulanty**

Soli Al a Fe mohou být produkovány s různým stupněm polymerace. Bylo zjištěno, že koagulační vlastnosti kovů se zlepšují se vzrůstajícím nábojem. Průměrný iontový náboj v roztocích předem polymerovaných koagulantů leží mezi

3<sup>+</sup> až 5<sup>+</sup>. (Vostrčil, 1991) Polymerní koagulanty mají primárně za účel zlepšit mechanismus destabilizace koloidů neutralizací náboje adsorpcí. Jelikož soli těchto kovů jsou hydrolyzovány a polymerovány již dříve, než se přidají do surové vody, je tak zpomaleno vylučování sraženin příslušných hydroxidů a podporuje se neutralizace nábojů koloidů adsorpcí. Často se také konstatuje, že polymerní koagulanty poskytují lepší výsledky než standardní anorganické koagulanty. (Vostrčil, 1991)

Nejčastěji se polymerují hlinité soli, a to na bázi síranu (polyaluminium síran) a na bázi chloridu (polyaluminium chlorid) s vysokým obsahem hliníku.

Označení	Typ	Obsah Al [ % hmot.]		OH/Al mol/mol	% Al v kompl. polyalu- minia
		roztok	tuhý produkt		
PALS	bohatý na síran	0,5 - 4	7	1,3 - 1,8	50 - 70
PAS	chudý na síran	3 - 6	17	1,2 - 2,0	60 - 80
PALC	bohatý na chlorid	0,5 - 4	-	2,3 - 1,0	95 - 40
PAC	chudý na chlorid	5	-	1,2 - 1,8	50 - 70

**Tab. č. 2: Základní typy (zkratky) polymerních hlinitých solí. (Vostrčil, 1991)**

Sloučeniny polyaluminia mohou být znázorněny četnými empirickými vzorci, avšak pro účely zjednodušení jsou kategorizovány převažujícím aniontem. Mohou být reprezentovány následujícími empirickými částicemi:  $Al_2(OH)_{6-x}Cl_x$  a  $Al_2(SO_4)_{2y}(OH)_{6-2y}$ . (Vostrčil, 1991)

Nejčastěji je používán předem polymerovaný chlorid hliníku, polyaluminium chlorid (PAC), dodávaný jako kapalný produkt. Dnes jsou na trhu v České republice dostupné verze pod obchodním označením PAX 18 nebo také, coby novinka, PAX-XL19. (Kemwater Prochemie s.r.o., 2011) PAX-XL19 je speciální produkt polyaluminium chloridu s významně vysokou hodnotou bazicity (má minimální vliv produktu na snížení hodnot pH po nadávkování). Má extrémně vysoký obsah účinné složky hliníku (procentní obsahy  $Al_2O_3$  - 23,6 % +/- 0,6 %,  $Al^{3+}$  12,5 % +/- 0,3%). (Kemwater Prochemie s.r.o., 2011) Polyaluminium chlorid je vlastně částečně neutralizovaný chlorid hlinitý, který již v dávkovaném roztoku obsahuje

destabilizační částice - hydroxopolymery, přechodné látky mezi ionty  $\text{Al}^{3+}$  v původní soli a ve sraženině  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . (Holková, 1996)

Polymerní koagulanty na bázi železa jsou méně časté, nicméně jsou také nabízené. Je možné je i připravit neutralizací nebo zahříváním zředěných roztoků Fe solí, například  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  nebo  $\text{FeCl}_3$ . (Vostrčil, 1991) Velkým problémem je stabilita polymerních koagulantů na bázi železitých solí.

Výhody polymerních koagulantů (hlinitých) se projevují zejména u studených a málo mineralizovaných huminových vod. (Holková, 1996) Výrobky PAC prosté železa jsou vhodné pro úpravu vody pro pitné účely, výrobky PAC-S pro flokulaci odpadních vod. (Vostrčil, 1991)

### **6. 2. 3. Polymerní organické koagulanty**

Jako primární organické poly-merní koagulanty se z komerčních produktů nejčastěji používají kationtové polyelektrolyty na bázi polydialkyldimethylamoniumchloridu a epichlorhydrinu s dimethylaminem. Méně často se jako primární organické polymerní koagulanty doporučují větvené polymery - polyaminy, případně kvarterní polyaminy. (Vostrčil, 1991) V České republice se polymerní organické koagulanty pro úpravu vody pro pitné účely nepoužívají, viz kapitola 6.2. Konkrétní případy polymerních organických koagulantů pro praktické testy (experimentální část práce) jsou uvedené v kapitole 8. 1.

Za zmínku však stojí nepoužitý přírodní organický polymerní koagulant - Chitosan. Chitosan je přírodní biopolymer připravený deacetylací chitinu, což je po celulóze druhý nejrozšířenější polysacharid v přírodě. Látka je biodegradabilní a v přírodě je tedy recyklována enzymatickými rozklady. Při úpravě vody je velmi účinný pro odstranění huminových látek z vody a také snižováním zákalu. Ideální pH pro koagulaci chitosanem je v rozmezí 4 až 7. (Leskovjanová et Dolejš, 2009)

### **6. 2. 4. Pomocná koagulační činidla a směsné koagulanty**

Jelikož zdroje surové vody mohou být kontaminovány různými látkami, které by běžnou koagulací nebylo možné odstranit, například těžké kovy nebo toxické organické látky, je třeba pro správnou koagulaci zvolit směs koagulantu a jiné chemické látky. Pod různými obchodními označeními jsou k dostání směsi dvou

standardních anorganických koagulantů (Fe + Al), polymerních a standardních anorganických koagulantů, polymerních anorganických a organických polyflokulantů. Používají se též směsi s oxidačními látkami, například manganistanem. (Vostrčil, 1991) Volba typu koagulantu vždy úzce souvisí s povahou surové vody a požadavkem na výstupní kvalitu.

K základní koagulaci se mimo neutralizačních a oxidačních chemikálií také přidávají takzvané polyflokulanty (pomocné flokulanty), které díky své polymerní struktuře výrazně zvyšují účinnost koagulace a následné flokulace.

### 6.3. Koagulační filtrace

Koagulační filtrace, jinak také označovaná jako „jednostupňové čiření“, spočívá v dávkování koagulantu před filtr (nejčastěji pískový - odtud i název koagulační písková filtrace).



**Foto č. 4: Převratitelná úpravna povrchové vody s koagulační filtrací firmy IWET a. s. . (fotografie Kubišta, 2007)**

Při koagulační filtraci dochází k tvorbě vloček před filtračním ložem po průchodu flokulačním stupněm. Dávka koagulantu je nižší než při klasickém čiření v čiřiči. (Hübner, 2010) Pro tvorbu vloček v krátké době zdržení mezi nadávkováním chemie a filtrem je třeba dodat energii buď flokulátorem nebo vhodnými úpravami v potrubním vedení kapaliny. Jelikož při koagulační filtraci jsou filtrovány nejen nerozpuštěné látky ze surové vody, ale i kal vzniklý koagulací, je třeba vhodně dimenzovat filtrace a praní filtrů. Většinou jsou filtry pro koagulační filtrace voleny s nižší průtočnou rychlostí než u běžné filtrace při shodném průtoku. Proto je koagulační filtrace používána pro nižší výkony a relativně čisté vody.

Speciálním typem koagulační filtrace je tzv. „in-line filtrace“, spočívající v dávkování pouze polymerní látky přímo před filtr, tím dochází k chemické destabilizaci koloidů přímo na povrchu pískového filtru. (Hübner, 2010)

Použití koagulantu má dvě funkce, destabilizuje koloidy a upravuje hodnotu pH do optima pro odstranění organických koloidů. Část koagulantu lze tedy nahradit kyselinou nebo kationaktivním polymerním koagulantem s vysokou hustotou náboje. Dávka anorganického koagulantu se tím sníží až o jednu polovinu při zachování jakosti výstupní upravené vody. (Hübner, 2010)

Průměrně dosahované hodnoty efektu účinnosti pro  $CHSK_{Mn}$  jsou mezi 15 až 45%, pro barvu 15 až 20%. Naopak u klasického dvoustupňového čiření jsou hodnoty pro  $CHSK_{Mn}$  35 až 75% a pro barvu 80 až 100%. (Hlaváč et al., 2005)

## 6.4. Čiření

Čiření, nebo také dvoustupňová úprava čiřením, je již důsledkem koagulace. Kvalita výstupní upravené vody v čiřičích je většinou díky delší době zdržení vyšší než u koagulační filtrace. Podle velikosti změn soustavy můžeme koagulaci rozdělit na: (Hlaváč et al., 2005)

- koagulaci skrytou (agregace nedosáhla viditelných změn),
- koagulaci zjevnou (viditelné změny - vločky, barva, zákal).

Koagulaci dále dělíme na perikinetickou a ortokinetickou. Perikinetická koagulace je buď pomalá (potenciál zeta klesl pod kritickou hodnotu +/- 30 mV) nebo rychlá (potenciál zeta je blízký nule). Ortokinetická koagulace nastává při míchání a sedimentaci, kdy dochází ke střetávání částic. (Hlaváč et al., 2005) Jinak je toto stádium též nazýváno flokulace - shlukování vloček.

Podle hodnoty pH rozlišujeme charakter čiření, rozlišujeme čiření kyselé, neutrální a alkalické.

### Kyselé čiření

Suspendované látky mají obvykle záporný náboj, je třeba přidat látku, jejíž náboj je kladný. Sraženina hydroxidů a oxidu hliníku a železa vnáší tento náboj při

kyselém čiření. Důležité je neutralizovat náboj suspenze. Čiřená voda má obvykle pH mezi 5,5 až 7,0, ideálně 6,1. (Matyáš, 2007) U kyselého čiření je běžná dávka koagulantu 0,6 až 0,8 mmol/l. (Hübner, 2010)

### **Neutrální čiření**

Čiření v neutrální oblasti pH, tedy mezi 6 až 7, má za následek stoupání záporného náboje nečistot a naopak klesání účinného náboje železa nebo hliníku. Je třeba dávkovat alkalizační činidlo, nejčastěji NaOH. Používá se například u zvýšených požadavků na nízkou korozivzdornost a minimální obsah rozpuštěného železa v čiřené vodě. (Hübner, 2010)

### **Alkalické čiření**

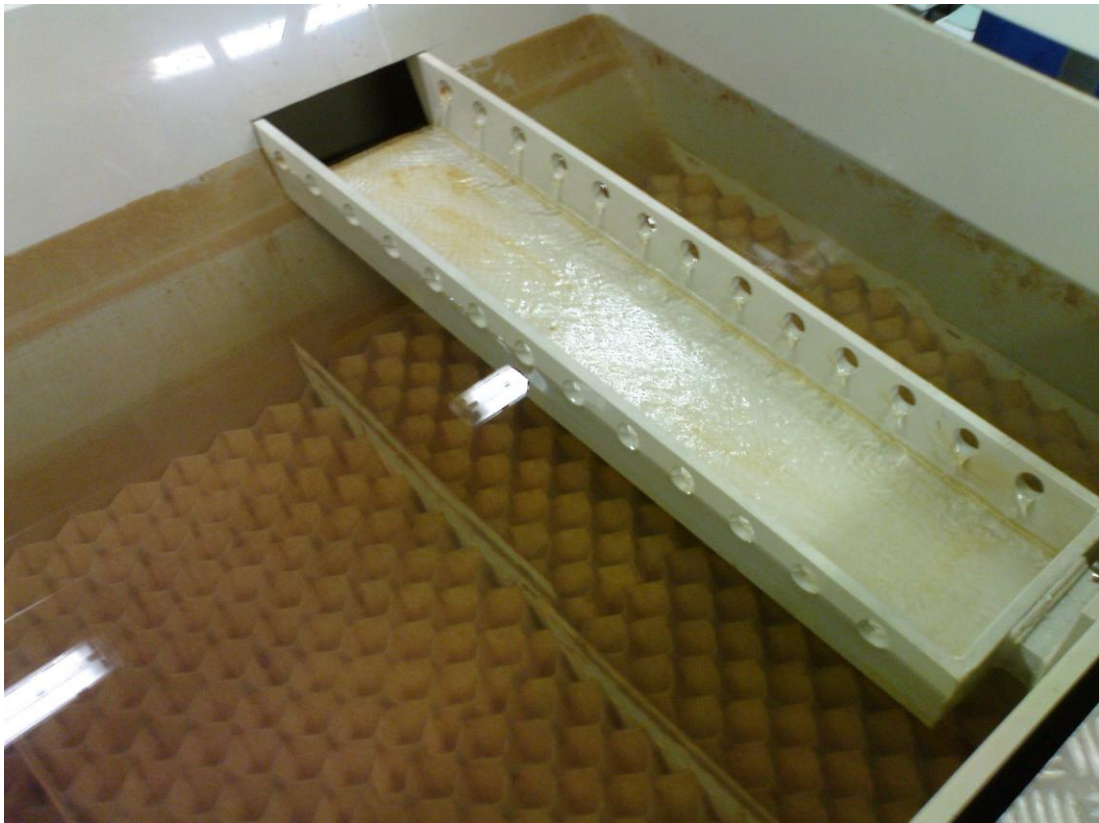
V případech, kdy je koncentrace  $\text{HCO}_3^-$  iontů ve vodě vyšší než 2 mmol/l je jednoznačně výhodnější čiření v alkalické oblasti. (ČKD DUKLA, 1981) Dochází současně k dekarbonizaci a tedy snížení solnosti upravené vody při použití dostupného  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Používají se hlavně železité soli, hlinité soli jsou při tomto procesu (pH 9,6 až 10,5) již příliš rozpustné. (Hübner, 2010) Předností alkalického čiření je nízká korozivita upravené vody, snížení obsahu těžkých kovů a  $\text{SiO}_2$ .

Pro správný provoz koagulace a čiření je třeba sledovat hodnotu pH, alkalitu,  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$  a zbytkový koagulant. To jsou základní ukazatele pro ověření technologie. U standardních anorganických koagulantů je ideální pH pro železité soli v rozmezí 5,5 až 8,5. U hlinitých solí 5,5 až 7,5. (Delphos et Wesner, 2005) Důležité je také sledovat teplotu surové vody. Ve Velké Británii je kontrola správné funkce čiření měřena přístrojem zvaným SCD (streaming current detector), pracujícím na principu neutralizace - tedy obdoba alkality. U speciálních koagulantů se potom měří i barva a zákal. (Binnie et. al., 2002)

## **6. 4. 1. Typy čiřičů**

Dle technické konstrukce a typu čiření se konstruuje nejčastěji tři typy čiřičů, a to čiřiče s kalovým mrakem, čiřiče s recirkulací kalu a čiřiče s tvorbou kalu na nosiči. Čiřiče s kalovým mrakem se používají již desítky let (typy KURGAJEV

CN II, DUKLA). Kal vznikající při koagulaci a flokulaci se při určitém průtoku udržuje ve vznosu v mraku, který urychluje průběh srážecích reakcí. Přebytečný kal se odvádí odkalem. Čiřiče s recirkulací kalu (vnitřní) urychlují srážecí reakce recirkulací kalu v tzv. akceleratoru. Čiřiče s vnější recirkulací kalu umožňují optimální nastavení podmínek flokulace nastavitelným gradientem míchání. Existují i kombinované čiřiče s vnitřní i vnější recirkulací kalu, například typ DENSADeg. Existuje i typ čiřiče s tvorbou kalu na nosiči, který nepotřebuje lamelové vestavby (viz fotografie č. 5) a sedimentační prostor, čímž výrazně zlevňuje investiční náklady. Principem je dávkování jemného písku a polymeru po koagulaci. Výhodou je krátká doba zdržení, pouze 10 až 15 minut. (Hübner, 2010)



**Foto č. 5: Pohled do lamelové části čiřiče, typ s vnější recirkulací kalu, kyselé čiření.  
(fotografie Kubišta, 2009)**

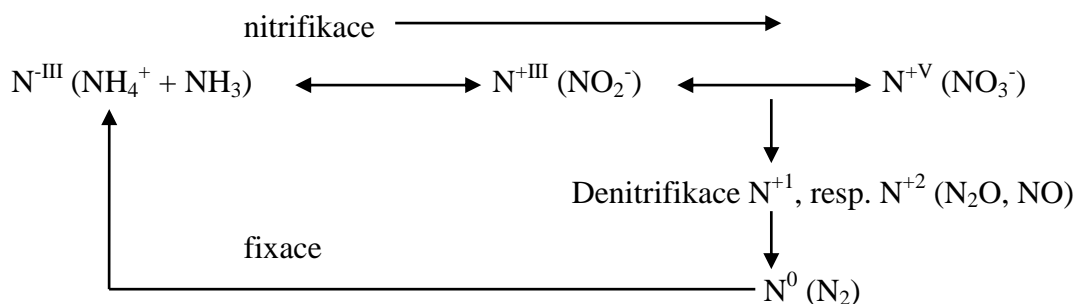
## 7. Dusíkaté látky v životním prostředí

Dusíkaté látky v životním prostředí se vyskytují ve formě anorganické i organické. S ohledem na hydrochemii jsou častěji diskutované anorganické sloučeniny dusíku. Spolu s fosforem patří mezi tzv. nutrienty, které jsou nezbytné pro život mikroorganismů. Dusíkaté látky v biosféře jsou převážně biogenního původu, vznikají rozkladem organických látek rostlinného a živočišného původu. Vliv člověka je zjevný především u produkce odpadů fekálního původu a ze zemědělství, vliv má i průmysl. Mimo vodní prostředí a půdu se dusík vyskytuje i v atmosférických vodách. V atmosféře se vyskytují oxidy  $N_2O$ ,  $NO$ ,  $NO_2$  a  $NH_3$ , které jsou přírodního nebo antropogenního původu. Kupříkladu oxidy  $NO$  a  $NO_2$  vznikají jako vedlejší produkty při spalování paliv. Reakcemi  $NO$  a  $NO_2$  v atmosférických vodách vznikají dusičnany a dusitany. Zdrojem amoniakálního dusíku v atmosféře je potom rozklad organické hmoty v půdě. (Pitter, 1999)

Oxidační stupeň dusíku přechází od -3 do +5. Hodnotu -3 má amoniakální dusík ( $NH_4^+$  a  $NH_3$ ), kyanatany ( $CNO^-$ ) a kyanidy ( $CN^-$ ). Hodnotu nula má elementární dusík ( $N_2$ ) a do hodnoty oxidačního stupně +1 přechází hydroxylamin ( $NH_2OH$ ) a oxid dusný ( $N_2O$ ). Do oxidačních stupňů +3 a +5 přechází ionty dusitanové ( $NO_2^-$ ) a dusičnanové ( $NO_3^-$ ). (Harrison, 1999) Hlavními formami výskytu dusíku jsou organické a anorganické, jejich součtem se určí obsah celkového dusíku. Tedy  $N_{celk} = N_{anorg} + N_{org}$ .

Anorganicky vázaný dusík se obvykle počítá následovně:  $N_{anorg} = N_{NH_4} + N_{NH_3} + N_{NO_2} + N_{NO_3}$ . (Pitter, 1999) Dle oxidačních stupňů je i patrný přechod z redukční (anoxické) formy do oxidační (oxické) formy. Dalšími typy anorganicky vázaného dusíku jsou například amminokomplexy, kyanokomplexy, kyanatany a kyanidy. Organicky vázaný dusík ve vodách je přítomný například ve formě bílkovin (peptidy a aminokyseliny), močoviny, aminů, aminosacharidů, heterocyklických dusíkatých sloučenin apod. (Pitter, 1999) Sloučeniny dusíku jsou ve vodném prostředí náchylné, v závislosti na hodnotě pH a oxidačně-redukčnímu potenciálu, na zejména biochemické přeměny. Tato skutečnost se využívá při technologiích úprav a čištění vody. Oxidaci amonných iontů se říká nitrifikace, naopak chemická redukce dusičnanů je nazývána denitrifikace. V případech, kdy je dusík biotou přeměňován na organicky vázaný, nebo molekulárně vázaný, mluví se o tomto ději jako o fixaci.





Obr. č. 2: Procesy denitrifikace, nitrifikace a fixace dusíku v přírodě. (Pitter, 1999)

Oxidace (nitrifikace) amonných iontů je dvoustupňová, v prvním stupni dochází k oxidaci na dusitany, ve druhém stupni jsou dusitany oxidovány na dusičnany. Udává se, že k úplné oxidaci (nitrifikaci) 1g amoniakálního dusíku je skutečně potřeba přibližně 4,33g kyslíku. (Pitter, 1999) Při nitrifikaci se uvolňují  $H^+$  ionty, které snižují pH a  $KNK_{4,5}$ , pokud hodnota pH klesne k pH 6, dochází k inhibici nitrifikace.

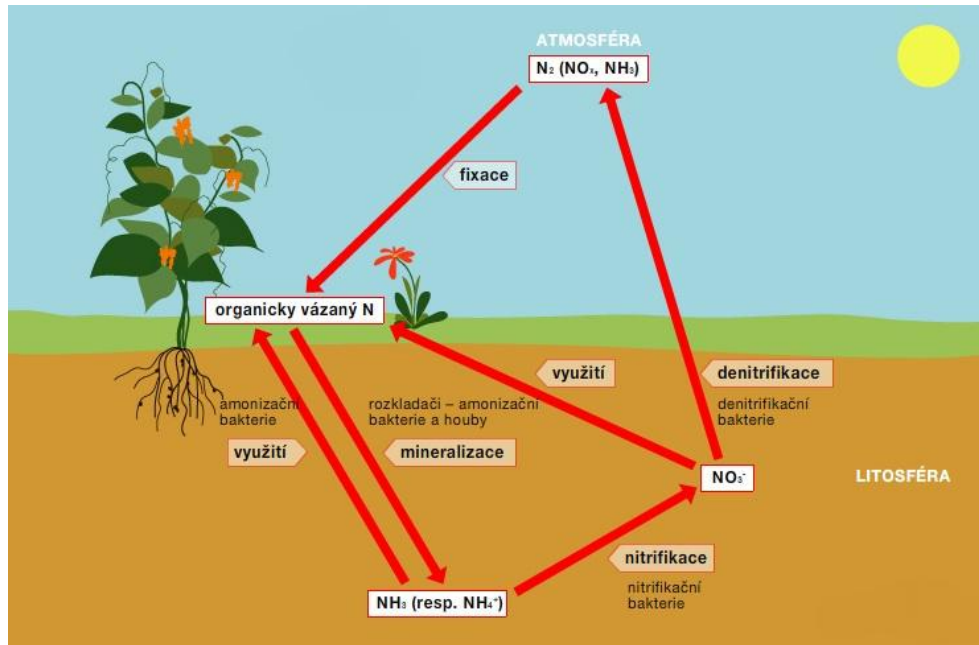
Redukce dusičnanů a dusitanů probíhá v anoxickém prostředí, tento proces se nazývá denitrifikace. Na rozdíl od nitrifikace je pro denitrifikaci nutný organický substrát jako zdroj energie. Organický substrát je při denitrifikaci oxidován.

## 7. 1. Koloběh dusíku v přírodě

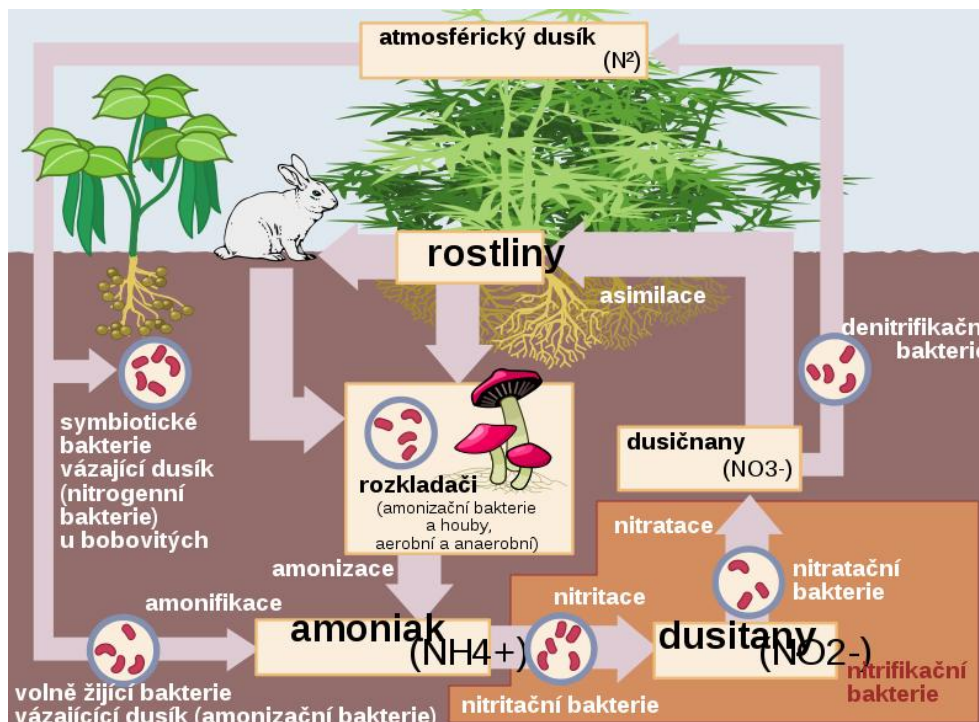
Jak již vyplynulo z kapitoly 7, je celý proces koloběhu dusíkatých látek v přírodě velmi komplikovaným systémem oxidace, redukce a fixace uhlíku v biosféře, atmosféře, hydrosféře a pedosféře.

Za přirozenou cestu koloběhu dusíku v přírodě můžeme považovat vznik oxidů dusíku při bouřkách s následnou atmosférickou oxidací na dusičnany, které se deštěm dostávají do půdy. Potom tu máme rostliny (např. luštěniny), které pomocí symbiotických bakterií dokážou atmosférický dusík fixovat a do půdy dodávat jeho redukovanou formu ve formě amonného iontu. Důležitým zdrojem dusíku v půdě je také přirozený rozklad organických látek (biomasy). Antropogenní začátek cesty dusíku ekosystémy se váže na hnojiva ( $NH_4^+$  i  $NO_3^-$  forma), na emise amoniaku při chovu dobytka a především na spalování fosilních paliv, ať už při průmyslové výrobě, nebo v automobilové dopravě. Touto cestou se do půdy dostává dusík ve formě  $NO_3^-$ . Amonný iont může být přijat jako živina (asimilován), nitrifikován na

dusičnan či transformován na organický dusík v humusu. Dusičnanový iont potom může být denitrifikován, asimilován, transformován a také snadno vyplaven do potoků či řek, což je značný problém nejen pro vnitrozemské povrchové a podzemní vody, ale i pro moře. (Hruška et Oulehle, 2008)



Obr. č. 3: Koloběh dusíku. (zdroj: [www.vitejtenazemi.cenia.cz](http://www.vitejtenazemi.cenia.cz), cit: 26. 4. 2011)

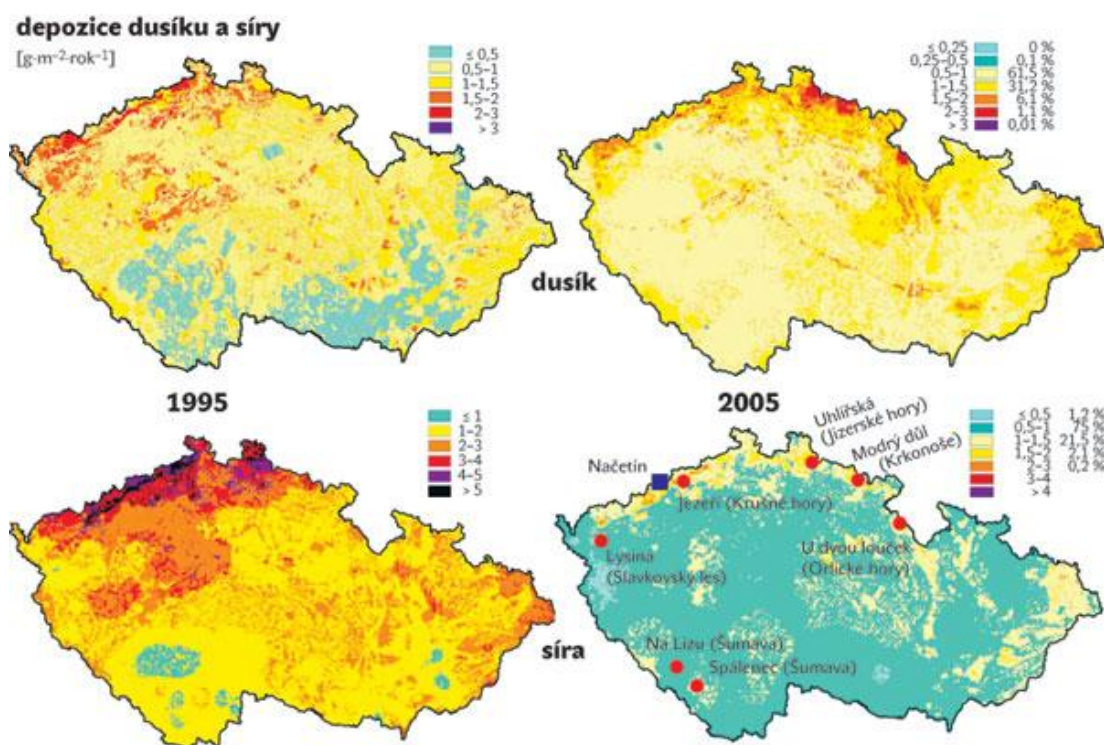


Obr. č. 4: Koloběh dusíku - půda. (zdroj: [www.wikipedia.cz](http://www.wikipedia.cz), cit: 26. 4. 2011)

## 7. 2. Environmentální problémy dusíkatých látek ve vodě

Nadbytek obsahu dusíku v ekosystémech je problémem, který je ožehavější v posledních desetiletích, nejen z pohledu problémů biodiverzity v přírodě, což běžného obyvatele tolik netrápí, ale i z pohledu kontaminace podzemních vod dusičnany, díky níž je použití této vody k pitným účelům nevhodné.

Dusík, donedávna limitní biogenní živina pro většinu vodních a suchozemských ekosystémů, se s rozvojem průmyslu, výrobou zemědělských hnojiv a růstem počtu městského obyvatelstva stal živinou v přírodě nadbytečnou, pro některé přírodní systémy škodlivou. Nadbytek dusíku vyhovuje rostlinám, které ho umějí efektivně využít (kopřiva, vlašovičnick, netýkavka, bez, jasan), a naopak vytlačuje rostliny a organizmy, které se neumějí vyrovnat s jeho nedostatkem (orchideje, brusinky, lišejníky). (Hruška et Oulehle, 2008) Nejen z těchto důvodů ubývá přirozené biodiverzity v přírodě. Na obrázku č. 5 je názorně vidět pozitivní vliv odsíření uhelných elektráren na severu Čech, v kontrastu s přibývajícím zátěží za posledních 10 let, kterou způsobují v životním prostředí dusíkaté látky.



Obr. č. 5: Celková depozice dusíku a síry ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$ ) v letech 1995 a 2005 na území České republiky. (Hruška et Oulehle, 2008)

Se zvýšenými hodnotami dusíku a fosforu v povrchových vodách souvisí negativní vliv tzv. eutrofizace vody. Vlivem eutrofizace povrchových vod dochází k přemnožení sinic a bakterií, které po smrti uvolňují ze svého těla toxiny, jež jsou jedovaté pro ostatní organismy a lidi. Dalším problémem je také odejímání rozpuštěného kyslíku z vody. Antropogenní eutrofizace povrchových vod velmi často vzniká splachem dusíkatých a fosforečných hnojiv ze zemědělsky udržovaných polí. Eutrofizovaná voda dělá problémy nejen při rekreačním koupání, ale i při následné úpravě vody pro pitné účely. Eutrofizované vody jsou z hlediska možností úpravy koagulací náročnější, v případě vysoce eutrofizovaných vod již nastává riziko toxicity díky sinicím. S vhodně zvolenou dávkou koagulantu je možné vyčistit vodu tak, aby byly splněné limity pro hodnocení pitné vody. (Hubáčková et Matulová, 1994)

### **7.3. Sledované anorganické dusíkaté látky ve vodě**

Nejčastěji sledovanými formami anorganického dusíku v povrchové i podzemní vodě jsou dusičnany, dusitany a amonné ionty. Těmto formám bude věnována pozornost v kapitole 7.3.1. a 7.3.2.

Mezi další významnější sloučeniny anorganických forem dusíkatých látek ve vodě patří také oxid dusný a elementární dusík, kyanidy a kyanatany.

Zdrojem elementárního dusíku bývá převážně dusík atmosférický, může se ale také tvořit v půdě či přímo ve vodě biochemickými pochody. Některé typy bakterií redukují elementární dusík na amoniakální dusík uvnitř buňky. Elementární dusík není hygienicky ani technicky škodlivý. Oxid dusný ( $N_2O$ ) vzniká spolu s dusíkem denitrifikačními pochody. Nejvyšším „producentem“ oxidu dusného je zemědělství (přes 80%) a při spalování fosilních paliv stacionární i mobilní zdroje. (Pitter, 1999) Pro hydrochemii nemá oxid dusný význam, má však negativní vliv na rozrušování ozonové vrstvy ve stratosféře, díky čemuž je v hledáčku klimatologů.

Problematičtější je však případný obsah kyanidů ve vodě. Tato kontaminace vod úzce souvisí s lidskou činností, nejčastěji s úpravou kovů, tepelným zpracováním uhlí, výrobou karbidu vápenatého nebo například fotografickým průmyslem. Kyanidy se vyskytují ve vodách buď jako jednoduché ( $CN^-$  a  $HCN$ ) nebo komplexní. Přítomnost kyanidů ve vodě signalizuje antropogenní znečištění. Jednoduché

kyanidy jsou velmi toxické. Toxicita komplexních kyanidů závisí na jejich konstantách stability. Toxicita nezávisí na koncentraci veškerých kyanidů, ale na koncentraci jednoduchých (volných) kyanidů. Projevují se negativně již při koncentracích 0,05 mg/l až 0,1 mg/l. V požadavcích na pitnou vodu je maximální přípustná mezní hodnota obsahu kyanidů ve vodě 0,01 mg/l. (Pitter, 1999)

Kyanatany jsou antropogenního původu, vznikají při chemickém čištění kyanidových odpadních vod oxidací (ozonem, peroxidem vodíku nebo chlorem). Kyanatany jsou přibližně tisíckrát méně toxické než volné kyanidy. (Pitter, 1999)

### **7.3.1. Dusitany a dusičnany**

Dusitany jsou ve vodách přítomné obvykle jako přechodný člen v cyklu dusíku při biologické redukci dusičnanů či biologické oxidaci amoniakálního dusíku. Díky své nestálosti jsou vždy obsaženy pouze v malé koncentraci. Toto byl i důvod, proč právě dusitany nehrají hlavní roli při hodnocení účinností redukce dusíkatých látek koagulačními zkouškami při sklenicových koagulačních testech.

Dusitany jsou sami o sobě v pitné vodě zdravotně závadné, z důvodu reakce s krevním barvivem hemoglobinem dochází ke vzniku methemoglobinu, který není schopný přenášet kyslík, a bez včasné lékařské pomoci může dojít až k záduše. Tento problém je významný hlavně u kojenců do stáří jednoho roku (nemoc dusičnanová alimentární methemoglobinaemie). Dospělá populace je potom ohrožena také reakcí dusitanů v žaludku s nitrosačními sloučeninami (sekundární aminy a amidy) na N-nitrosoaminy a N-nitrosoamidy, které patří mezi nejsilnější známé karcinogeny. (Živel voda, 2005) Díky vlivu dusitanů redukovaných z dusičnanů byla prokázána příčinná souvislost vyšších koncentrací dusičnanů v pitné vodě s výskytem rakoviny jater, žaludku, močového měchýře, tlustého střeva a konečníku. Tolerance (mezní hodnota) pro obsah dusitanů ve vodě je dle Vyhlášky 252/2004 Sb., v platném znění, 0,5 mg/l v pitné vodě. (Vyhláška 252/2004 Sb.)

Dusičnany patří mezi čtyři hlavní anionty v povrchových i podzemních vodách. Vyskytují se ve všech druzích přírodních vod. Primárně jsou dusičnany pro člověka málo závadné, problém vyvstává však při sekundárním působení v trávicí soustavě, kde v anoxických podmínkách dochází k redukci na dusitany, které mají mnoho negativních účinků na lidský organismus. Z těchto důvodů je obsah

dusičnanů v pitné vodě hlídán legislativně, a to Vyhláškou 252/2004 Sb., v platném znění, která připouští mezní koncentraci iontů  $\text{NO}_3^-$  v pitné vodě 50 mg/l.

Protože dusičnany jsou finálním produktem biochemické oxidace organicky vázaného dusíku (a pomineme-li možný antropogenní vliv), může být jejich větší koncentrace v přírodních podzemních vodách důkazem staršího znečištění organického původu. V povrchových vodách souvisí obsah dusičnanů s eutrofizací těchto vod. (Horáková et al., 2007)

Negativní vliv dusičnanů a dusitanů na lidské zdraví je prokazatelný, reakce dusitanů s krevním barvivem hemoglobinem za vzniku methemoglobinu je popsána rovnicí:  $4\text{HbO}_2 + 4\text{NO}_2 + 4\text{H} \longrightarrow 4\text{MHb} + 4\text{NO}_3^- + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . (Hill, 1996)

Škodlivost dusitanů lze ilustrovat na příkladu z Velké Británie z roku 1946, kdy bylo 37 lidí hospitalizováno a 7 z nich zemřelo po chybném použití sole  $\text{NaNO}_2$  namísto  $\text{NaCl}$  pro ochucení polévky. Letální dávka se pohybovala mezi 2 až 9 gramů  $\text{NaNO}_2$  na osobu. Symptomy otravy se projeví již mezi 15 až 45 minutami. (Hill, 1996) Jiný pokus na dobrovolnících z roku 1969 prokázal při dávce 12 mg/kg hmotnosti dospělého člověka tvorbu 25% methemoglobinu z hemoglobinu v těle. V případě otravy dusičnany byla v roce 1947, taktéž ve Velké Británii, zaznamenána otrava 15ti lidí na dusičnanovou alimentární methemoglobinaemii při požití kontaminované zeleniny s dusičnanem sodným v množství přibližně 15g na osobu. (Hill, 1996)

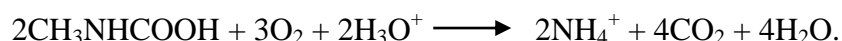
### 7. 3. 2. Amonné ionty

Amoniakální dusík je obsažený téměř ve všech druzích vod. V přírodních vodách bývá většinou koncentrace nízká, většinou v desetinách miligramu na litr. Jiná koncentrace, v desítkách až stovkách miligramů na litr však bývá ve splaškových a průmyslových odpadních vodách. (Horáková et al., 2007)

Při posuzování kvality vstupní surové vody pro technologickou úpravu na vodu pitnou patří ukazatel amonných iontů mezi základní. U pitné vody je potom hodnota amonných iontů v pitné vodě mezní při hodnotě 0,5 mg/l. (Vyhláška 252/2004 Sb.) Stanovená koncentrace amoniakálního dusíku, což je součet amonných iontů a volného amoniaku ( $\text{N}-(\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+)$ ) dává informaci o přírodních nebo antropogenních vlivech, dost často například o sekundární kontaminaci fekálním znečištěním. Vyjádření amonných iontů jako součtu  $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$  je jediné

správné, jelikož používanými chemickými metodami pro analýzu amoniakálního dusíku ve vodě se nerozliší obsah disociovaného  $\text{NH}_4^+$  a nedisociovaného  $\text{NH}_3$ , stanoví se pouze součet obou forem. V případě potřeby stanovení  $\text{NH}_3$  a  $\text{NH}_4^+$  zvlášť je třeba použít iontově selektivní elektrody. (Horáková et al., 2007)

V přírodě, díky působení biochemických pochodů, je častá mineralizace - tzv. amonifikace organického dusíku na anorganický, který dále v cyklu dusíku oxiduje vyšší oxidační stupně. Proces amonifikace se dá popsat jednoduchou rovnicí:



(Vanloon et Duffy, 2005) Amoniakální dusík se oxiduje při optimálním pH 6,5 až 8 takzvanou nitrifikací na dusitany a dusičnany, toto má praktické využití hlavně u čištění odpadních vod biologickými a biochemickými metodami.

Samotné amonné ionty nejsou pro člověka příliš toxikologicky významné, indikují však jinou negativní kontaminaci.

#### **7. 4. Technologická redukce dusíkatých látek ve vodě**

Pozornost je primárně věnována anorganickým dusíkatým látkám, a to dusičnanům a amonným iontům, které jsou v přírodních vodách, minimálně zasažených antropogenními vlivy, obsaženy nejčastěji. Dusitany se odstraňují stejně jako u technologické redukce dusičnanů.

S ohledem na opačné oxidační stavy amonných iontů a dusičnanů, je třeba i v navrhovaných technologiích z této skutečnosti vycházet, a pokud možno technologii již předem připravit na případné prokazatelné kontaminace dusíkatými látkami. U technologií čištění odpadních vod se majoritně používají technologie biologické (nitrifikace a denitrifikace). (Kubišta, 2009) V technologiích úpravy vody pro účely pitné vody je situace více variabilní a dle koncentrace dusíkatých látek, místně specifických možností a spotřeby vody se volí vhodná metoda.

Dle typu metody jsou technologické způsoby redukce obsahu dusíkatých látek, konkrétně dusičnanů a amonných iontů, děleny na fyzikální a fyzikálně-chemické, biologické a biochemické, a pro tuto diplomovou práci sledované, metody chemické. Odstranění dusičnanů biologickými a chemickými metodami je obvykle náročnější než amonných iontů.

## 7. 4. 1. Fyzikální a fyzikálně-chemické metody

### Dusičnanů

Nejčastějším způsobem fyzikální úpravy vody s obsahem dusičnanů jsou ionexové technologie. Běžná surová voda obsahuje mimo dusičnanů také uhličitany, sírany a chloridy. Standardní silně bazická aniontová pryskyřice iontoměníče váže ionty v tomto pořadí dle afinity:  $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^-$ . (Beneš, 1995). Principem technologií je výměna aniontů dusičnanových, síranových a hydrogenuhličitánových za ionty chloridové, které zvyšují koncentraci v upravené vodě. Ionexové pryskyřice (anexy) je třeba regenerovat roztokem NaCl, obvykle v koncentraci 100 až 150g na jeden litr ionexové náplně. Ionexová technologie dosahuje účinnosti přes 95%. (Beneš, 1995) Nevýhodou ionexové technologie je množství produkovaných zasolených odpadů, které jdou při každé regeneraci nasyceným roztokem NaCl do odpadu. Snížení spotřeby regeneračních činidel je možné volbou vhodné hmoty, například anexu Wofatit Y96. (Diblíková, 1995)

Dalšími metodami eliminace dusičnanů v pitné vodě je reverzní osmóza, která dosahuje vysoké účinnosti, z důvodu vysoké pořizovací ceny je spíše volena na speciální aplikace a malé průtoky. Není vhodná pro vody se zvýšeným obsahem tvrdosti (suma vápníku a hořčíku) z důvodu rychlého zanášení membrány.

Dnes již málo používaná metoda je i elektrodialýza, užívaná na odsolování brakických vod. Membrány jsou iontoměníče ve tvaru desek, které jsou pod slabým proudem. Tento proces je však investičně i provozně nákladný, navíc stejně jako u reverzní osmózy je nepoužitelný pro vody s vysokou tvrdostí. (Beneš, 1995)

Mimo čistě ionexových náplní ze syntetizovaných pryskyřic, je možné použít i přírodních zeolitů, například klinoptilolit, mordenit, erionit, chabazit, filipsit, laumontit nebo analcim. (Sabová, 2005) Vynikají dobré adsorpční schopnosti. Jako nejúčinnější přírodní zeolit pro adsorpci dusičnanů z vody se jeví ODA - surfaktantem modifikovaný klinoptylolit. (Sabová, 2005) Účinnost klinoptylolitu je prokázána i pro redukci amonných iontů. (Uskobová, 2009)

Další metodou, zatím ve stádiu výzkumů, je možnost katalytické redukce dusičnanů na Pd-Cu katalyzátorech. (Gašparovičová et Králík, 2000)



### **Amonných iontů**

Jako účinná technologie úpravy vody se ukazuje použití fyzikálně-chemického způsobu iontové výměny v kombinaci s chemickou oxidací, popřípadě také reverzní osmóza. Problémem je, že selektivní katex pro amonné ionty neexistuje a při aplikaci iontové výměny se katex rychle vyčerpává ostatními kationty. (Janda, 2008) Jako perspektivní se jeví sorpce amonných iontů na přírodních a syntetických materiálech na bázi zeolitů - klinoptylolitů, které preferují jednovalentní kationty. (Janda, 2008) Účinnost odstranění amonných iontů z vody při testování na VŠCHT v roce 2009, při navážce 15 až 20 g/l a koncentraci amonných iontů 20 mg/l, byla prokázána v hodnotě 75%. (Uskobová, 2009)

## **7. 4. 2. Biologické a biochemické metody**

### **Dusičnanů**

Úprava vody s obsahem dusičnanů biologickou metodou je obdobná, jako u denitrifikace při čištění odpadní vody. Upravovaná voda protéká uzavřenými nádržemi, kde jsou vytvořeny podmínky pro růst biomasy (pískové, šterkové nebo syntetické plastové lože). Redukční bakterie vzniklé biomasy konzumují rozpuštěný kyslík, po jeho vyčerpání chemicky redukuje dusičnany. Do technologie je třeba dodávat malé množství živin (uhlík a fosfor). Výhodou této technologie jsou nízké investiční náklady, provoz se však zdražuje díky pravidelnému strhávání biomasy z filtru a její obnově. Tyto zařízení nejsou vhodná tam, kde je třeba denitrifikovat jen občas. Upravená voda touto technologií obsahuje cca 15 mg/l  $\text{NO}_3^-$ . (Beneš, 1995)

Při denitrifikacích v reaktorech je třeba počítat s delší dobou zapracování reaktoru (nakultivování biomasy), například při pokusech na VŠCHT v roce 1994 s kombinovanou biologickou a iontovou denitrifikací byla stálá, cca 98%, účinnost systému ustálena až po 58 dnech. (Příbylová, 1994)

V případě vodárenských úprav je třeba vést denitrifikaci až ke konečnému produktu - dusíku, protože dusičnany a hlavně dusitany jsou pro lidský organismus škodlivé. Podobně jako u odstranění amonných iontů se i zde uplatňují typy biofilmových reaktorů. Biochemickými technologiemi, které jsou nejčastěji používány v reaktorech jsou například chemolitotrofní denitrifikace, denitrifikace na

síře, denitrifikace pomocí vodíkových bakterií, organotrofní denitrifikace, denitrifikace v náplňových kolonách, denitrifikace ve fluidních reaktorech a In-situ denitrifikace pitné vody. (Janda, 2008)

### **Amonných iontů**

Metody biologické nitrifikace spočívají v biologické biochemické oxidaci iontů  $\text{NH}_4$ .  $\text{NH}_3$  jsou ve srovnání s chemickou oxidací nesrovnatelně výhodnější jak z procesního hlediska a výstupní kvality vody, tak i z ekonomického hlediska (provozní náklady). S ohledem na častou oxidaci chlorem jsou problémové jeho zbytkové koncentrace ve vodě a škodlivé deriváty uhlovodíků. Biologická metoda je šetrnější k životnímu prostředí. (Janda, 1993)

Právě biologické metody jsou dnes nejperspektivnější díky poměru ekonomický a technologických vstupů a výstupů. Amonné ionty jsou oxidovány chemolitotrofními mikroorganismy za přítomnosti ve vodě rozpuštěného kyslíku přes meziproduct dusitany na dusičnany. Počáteční a konečný stav vystihuje rovnice:



Vzhledem k tomu, že se jedná o biochemickou reakci (reakce bez přítomnosti mikroorganismů není možná), je její stechiometrie zkreslena tím, že amoniakální dusík inkorporuje do biomasy. Za oxidaci amonných iontů na dusitany jsou zodpovědné především bakterie rodu *Nitrosomonas*, zatímco oxidaci dusitanů na dusičnany provádějí především bakterie rodu *Nitrobacter*. S ohledem na malé množství amonných iontů v surové vodě se většinou nárůst dusičnanů v pitné vodě neřeší. (Janda, 2008)

Nejčastěji používanými typy reaktorů jsou běžné biofilmové filtry s vrstvou zrnitého filtračního materiálu, úprava vody in-situ (k úpravě vody dochází při ve zvodnělé vrstvě podzemní vody) a provzdušňovací filtry s biologickou a provzdušňovací oxidací amonných iontů. Úspěšnost biologických metod nitrifikace je velmi dobrá, díky přirozeně velké afinitě kyslíku, problém nastává při denitrifikaci, kdy právě dobře vazný kyslík nerad opouští stabilní molekulu.

### 7. 4. 3. Chemické metody

#### Dusičnanů

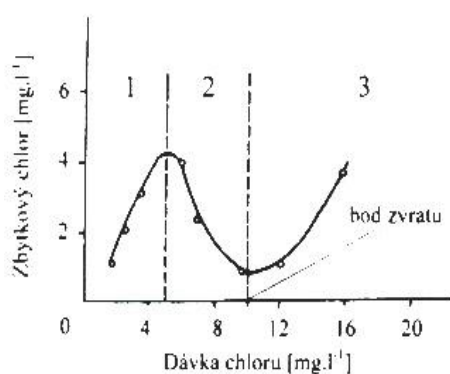
Redukce dusičnanů chemickou cestou je velmi obtížná a pro účely úpravy vody ve vodárenství téměř nepoužitelná. V přírodních a odpadních vodách existují podmínky nejenom pro biochemické, ale i pro chemické redukce sloučenin dusíku. Tyto podmínky jsou uskutečnitelné v obvyklém rozmezí oxidačně-redukčního potenciálu v rozmezí mezi -0,5 až +0,5 V. (Pitter, 1999) V oxickém prostředí jsou dusičnany pro chemickou redukci stabilní. Chemická a případná elektrochemická redukce dusičnanů vede ke zvýšené produkci amonných iontů do pitné vody. Kinetika reakcí závisí na přítomnosti katalyzátorů, látkových poměrech mezi reagujícími látkami, hodnotě pH i účasti oxického nebo anoxického prostředí. Například reakcí kovového železa s dusičnany v anoxickém prostředí jsou dusičnany v prostředí bez přístupu kyslíku kvantitativně redukovány na amonné ionty. (Janda, 2008) Jsou také prokázány účinky redukce dusičnanů v alkalickém prostředí oxidy a hydroxidy  $Fe^{II}$ . (Pitter, 1999)

Možností chemické redukce dusičnanů ve vodách je hydroxidem železnatým. Zajímavý je při těchto reakcích pozitivní vliv síranů na tvorbu plynných produktů  $N_2$  a  $N_2O$ , inhibiční vliv fosforečnanů na celkovou redukci dusičnanů a vliv chloridů na tvorbu amoniakového dusíku. (Gunderloy et al., 1970) Při chemické redukci dusičnanů hydroxidem železnatým je však třeba alkalizovat upravovanou vodu a přidat jako katalyzátor měď. Za těchto podmínek dusičnany mohou být redukovány železnatými solemi v alkalickém prostředí na směs plynných produktů  $N_2$  a  $N_2O$ , dusitanového a amoniakového dusíku. Reakce silně závisí na látkových poměrech  $Fe : N$  a  $OH^- : Fe$ . V alkalickém prostředí, pH 10 až 12, lze dusičnany hydroxidem železnatým rychle zredukovat s účinností více jak 90%, značný zredukováný podíl však tvoří dusitany. (Boleslav et Pitter, 1992) Při pH mezi 7,2 a 9,5 je sice tvorba dusitanů minimální, avšak rychlost redukce dusičnanů je pomalá. (Young et al., 1964) Za podmínek pH 7,2 až 9,5 je možno převést až 40% dusičnanů na elementární dusík, což je z ekologického i kvalitativního hlediska ideální. (Boleslav et Pitter, 1992) Právě problematika látkového poměru, hodnoty pH a času reakcí je podstatné pro neuplatnění této metody ve vodárenství.

## Amonných iontů

Chemická oxidace amonných iontů je oproti biochemické oxidaci poměrně obtížná. Manganistan draselný, peroxid vodíku ani dichroman draselný v nízkých koncentracích amonné ionty neoxidují. (Pitter, 1999) Oxidace ozonem probíhá velmi obtížně a vyžaduje alkalické prostředí s hodnotou pH nad 9. Jediným činidlem, které je schopné oxidovat amonné ionty ve vodném prostředí, je chlor. Vznikají chloraminy a v závislosti na koncentraci volného chloru i elementární dusík,  $N_2O$  a  $NO_3^-$ . (Pitter, 1999)

Z metod chemické oxidace amonných iontů je nejvíce používaná především chlorace, při níž se amonné ionty oxidují na oxid dusný nebo elementární dusík.



**Chlorace do bodu zvratu.**  
Oblast 1 – tvorba chloraminů, oblast 2 – oxidační rozklad chloraminů, oblast 3 – nárůst koncentrace volného zbytkového aktivního chloru

Obr. č. 6: Chlorace vody s obsahem amonných iontů do bodu zvratu (Janda, 2008)

Z chlorační křivky, viz obrázek číslo 6, je patrné, že je nutné použít dávku chloru odpovídající minimálně bodu zlomu. Bod zlomu dle hmotnostní dávky chloru je přibližně 8x až 10x vyšší, než hmotnostní koncentrace amonných iontů ve vodě. (Janda, 2008) Pro efektivní oxidaci je tedy nutné použít poměrně vysokých dávek chloru, přibližně osmi až desetinásobek váhové koncentrace amonných iontů. Tato skutečnost je však nepříjemná s ohledem na zbytkový volný chlor a chlorové deriváty, které snižují kvalitu vody. Je tedy následně zapotřebí použít sorpci, například na aktivním uhlí.

K ne příliš prostudovanému jevu odstraňování amonných iontů z pitné vody dochází i při odželeznění a odmanganování vody chemickou cestou, zeolity nebo provzdušňováním. Amonné ionty mají schopnost se sorbovat na vyloučených vločkách hydroxidu železitého a hydratovaného oxidu manganického. (Janda, 2008)

## 8. Experimentální část práce

Cílem experimentální části diplomové práce bylo ověřit si skutečnosti zjištěné z literárních zdrojů a ověření některých nových typů koagulantů, které se na trhu vyskytly. Jelikož oxidačně-redukční chemismus pro obsahovou redukci dusíkatých látek ve vodě je dobře znám (viz kapitola 7), spíše nežli oxidačně-redukční působené koagulantů na dusíkaté látky je práce zaměřena na možnou minimální sorpci těchto látek v kalu (zejména u organických koagulantů). Při práci byly ověřeny vybrané typy anorganických, polymerovaných anorganických a organických typů koagulantů pro úpravu vody. S ohledem na podstatu chemismu při odstraňování anorganických forem dusíku z vody byly vyzkoušeny i zástupci tří silných oxidačních činidel, a to manganistanu draselného, chlornanu sodného a peroxidu vodíku. Všechna použitá oxidační činidla jsou schválena pro použití na pitnou vodu dle vyhlášky číslo 409/2005 Sb.

S ohledem na podstatu diplomové práce, tedy zjištění chemických vlivů koagulačních (a oxidačních) látek na anorganické dusíkaté látky ve vodě, není hledána v experimentálních pokusech ideální hodnota koagulace (dle  $\text{KNK}_{4,5}$ ,  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ , pH, absorbance, aj.). Jsou zvoleny dávky koagulantu tak, aby přibližně suplovaly optimální dávku a překoagulování. S ohledem na rešerši dostupných zdrojů (Žáček et Běhmová, 1998) (Delphos et al., 2005) (Matyáš, 2007) (Šorm et al., 1991) (Holková, 1996) (Sochorová, 1999) byly zvoleny dávky anorganických koagulantů 50 mg/l a 100 mg/l a organických koagulantů 25 mg/l a 50 mg/l pro každé testování jednotlivého koagulantu. Při testech byl používán pomocný flokulant PRAESTOL 2540 TR a u jednoho vzorku i testovací pomocný flokulant AK2 pro zlepšení sedimentace. Typy použitých koagulantů a chemikálií jsou uvedené v kapitole 8. 1.

Vorek surové vody byl uměle připravený ze směsi Labské vody, s místem odběru v Ústí nad Labem, naváženého množství  $\text{KNO}_3$  a  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Cílem bylo připravit vzorek surové vody, který bude dobrý pro koagulaci i pro testování dusíkatých látek. Ve vzorku surové vody byly změřeny před začátkem laboratorních zkoušek hodnoty  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ ,  $\text{KNK}_{4,5}$ , pH a teploty. Po ukončení prací byly znovu přeměřeny hodnoty  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  pro ověření míry samovolné (vzdušné) oxidace. Hodnoty  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ ,  $\text{KNK}_{4,5}$  byly stanoveny v externí akreditované laboratoři (příloha č. 1), hodnoty  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ , pH a teploty při experimentálních pokusech.

Samotné experimentální pokusy byly prováděny v laboratořích ČVUT, katedry zdravotního a ekologického inženýrství. Pro stanovení hodnot  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  byly použity fotometry (kolorimetry) HACH DR 2800 a Libra S22 biochrom. Pro stanovení hodnoty pH a teploty kombinovaný pH-metr HACH HQ 40d. Koagulační testy byly prováděné na šestimístném míchacím zařízení MK6 s rychlostí 25 otáček za minutu. Výpočty koncentrací dusíkatých látek byly dle kalibrační křivky absorbancí stanoveny z grafu kalibrační křivky.

## 8. 1. Chemické koagulanty pro experimentální část

Pro experimentální část diplomové práce byly zvoleny níže uvedené chemické látky tak, aby reprezentovaly současné trendy ve vodohospodářské úpravě vody. Mimo zástupců organických koagulantů jsou uvedené chemické látky schválené pro použití na pitnou vodu. Mezi polymerními anorganickými koagulanty je zařazená i současná novinka na českém trhu s polyaluminiumchloridy, a to PAX 19XL. U uvedených chemikálií je vždy v závorce odkaz na technický list, který je umístěný v přílohách diplomové práce v kapitole 12. Zdroje technických listů byly převzaty z internetových stránek výrobců použitých chemikálií.

### Použité koagulační chemické látky

- $\text{FeCl}_3$  (příloha č. 2)
- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  - PIX 113 (příloha č. 3)
- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (Příloha č. 4)
- Polyaluminiumchlorid PAX 18 (příloha č. 5)
- Polyaluminiumchlorid PAX - XL19 (příloha č. 6)
- Polyaluminium sulfát PAS-3 (příloha č. 7)
- Superfloc C591 (příloha č. 8)

*Obchodní název organického koagulantu, přesné složení je obchodním tajemstvím výrobce Kemira, Kemwater ProChemie s.r.o. je prodejce pro ČR.*

- Superfloc C577 (příloha č. 8)

*Obchodní název organického koagulantu, přesné složení je obchodním tajemstvím výrobce Kemira, Kemwater ProChemie s.r.o. je prodejce pro ČR.*

- MAGNAFLOC LT22S-DWI (příloha č. 9)

### **Použité pomocné flokulační chemické látky**

- PRAESTOL 2540 TR (příloha č. 10)
- AK2 - *organický polyflokulant (pomocný flokulant). Obchodní a výrobní tajemství firmy AQUA PLUS s.r.o.*

### **Oxidační činidla a ostatní chemikálie**

- $\text{KMnO}_4$  (příloha č. 11)
- $\text{NaClO}$  (příloha č. 12)
- $\text{H}_2\text{O}_2$  (příloha č. 13)
- $\text{KNO}_3$  (příloha č. 14)
- $\text{NH}_4\text{Cl}$  (příloha č. 15)

Použitá činidla pro standardizované postupy stanovení hodnot dusičnanů a amonných iontů (maskovací činidla apod.) jsou uváděna pouze v textu stanovení, pro diplomovou práci je jejich případný technický a bezpečnostní technický list nepodstatný.

## **8. 2. Princip metodiky, postup**

Principem metody měření obsahu dusičnanů a amonných iontů ve vodě je v experimentálním pokuse kolorimetrické (fotometrické) stanovení na přístrojích HACH DR 2800 a Libra S22 biochrom při předem daných vlnových délkách. Testy koagulace probíhaly na šestimístném míchacím zařízení MK6, rychlost 25 otáček za minutu, doba míchání vzorku koagulačního testu 15 minut, doba sedimentace 10 minut, následně probíhala filtrace přes hrubý filtrační papír.

Metodika stanovení dusičnanů a amonných iontů byla určena standardním laboratorním spektrofotometrickým stanovením, pro stanovení amonných iontů při vlnové délce 425 nm a pro stanovení dusičnanů 214 nm. Kyvety o velikosti 1cm. (Čerpáno z interní neveřejné dokumentace z laboratoří ČVUT, 2011)

Vlastní kvalita koagulace dle mnoha faktorů zmíněných v kapitole 6. 1. nebyla sledována, jelikož hlavním smyslem pokusů bylo praktické ověření chemismu reakcí při koagulaci a oxidaci oxidačními činidly. Dávky byly voleny tak, aby pokryly ideální dávku i nadbytek koagulantu, a tím spolehlivě prokázaly míru reakce.

## Postup, vlastní práce

Jelikož vlastní prací nebylo jen sledování vlivů koagulační chemie na upravovanou vodu, ale i koagulace a flokulace, jako zdroj surové vody jsem zvolil Labskou vodu s místem odběru nad Zdymadlami v Ústí nad Labem dne 21. 4. 2011 v 10:00. Bylo odebráno přibližně 30 litrů vzorku. S ohledem na rozbor vody z akreditované laboratoře (Příloha č. 1), tedy hodnoty  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$  a  $\text{KNK}_{4,5}$ , byl předpoklad vysoké účinnosti tvorby vloček při koagulaci v laboratorních podmínkách. V Labské vodě (vzorek S1) potom byly laboratorně (laboratoře ČVUT) dále změřeny hodnoty  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ , pH a teploty. Údaje jsou zaznamenány v tabulce č. 3 v kapitole 8. 3. S ohledem na možnost samovolné oxidace amonných iontů vzdušným kyslíkem jsem si změřil hodnoty  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NH}_4^+$  před započítím prací a po skončení prací, vzorky odlišeny jako S2 a S3.

Pro vzorek surové vody - S2 (i S3), který jsem používal pro koagulační testy, jsem uměle připravil rozpuštěním 4,89g  $\text{KNO}_3$  (Příloha č. 14) a 0,88g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Příloha č. 15) v přibližně 30ti litrech Labské vody (vzorek S1) roztok o koncentraci  $\text{NO}_3^-$  cca 100 mg/l a  $\text{NH}_4^+$  o koncentraci cca 10 mg/l. Tento uměle připravený roztok „kontaminovaný“ anorganickým dusíkatým znečištěním byl připraven pro následující koagulační sklenicové testy.

Sklenicové koagulační testy probíhaly v šestimístném automatickém zařízení MK6 při nastavených otáčkách 25 otáček za minutu, po dobu míchání 15 minut a



Foto č. 6: Koagulační sklenicové testy na míchadle MK6. (fotografie Kubišta, 2011)



době volné sedimentace 10 minut. Po této době byl vorek vyčiřené vody přefiltrován



**Foto č. 7: Měření kalibrační křivky  $\text{NH}_4^+$  na přístroji HACH DR 2800. (fotografie Kubišta, 2011)**

přes hrubý laboratorní filtrační papír od firmy Whatman. Filtrát jsem následně měřil ve fotometrech HACH DR 2800 a Libra S22 biochrom.

Pro zajištění přesnosti měření jsem u přístrojů HACH DR 2800, určeného pro měření amonných iontů a Libra S22 biochrom, provedl kalibrační měření pro vyhodnocení kalibrační křivky (poměru absorbance a koncentrace), díky níž je možné přesně odečíst naměřené hodnoty koncentrací ve vzorcích koagulované vody. Příprava deseti kalibračních roztoků o

různé koncentraci sledovaných iontů pro každý přístroj se řídila vnitřní dokumentací laboratoře. Pro kalibrační roztoky byly použity přesné navážky  $\text{KNO}_3$  (Příloha č. 14) a  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Příloha č. 15) do vodných roztoků. Závislost změřené absorbance na koncentraci iontů v kalibračních roztocích je uvedena v tabulce č. 4. Pro stanovení amonných iontů byla zvolena vlnová délka 425 nm a pro stanovení dusičnanů vlnová délka 214 nm. (Čerpáno z interní neveřejné dokumentace z laboratoří ČVUT, 2011)

Na základě vytvořené grafické závislosti absorbance a koncentrace pro amonné ionty (Graf č. 1) a dusičnany (Graf č. 2) jsem měřil po ukončení koagulačních zkoušek vzorek ve fotometrech HACH DR 2800 a Libra S22 biochrom. Při stanovení amonných iontů jsem do každého měřeného vzorku přidal navíc definované množství Nesslerova činidla (vodný roztok  $\text{HgI}_2 + \text{NaOH}$ ) a 50% Seignettovu sůl (vodný roztok vinanu sodno-draselného).

Samotná koagulace a flokulace probíhala s odměřeným a naředěným množstvím koagulantů tak, aby obsah anorganických koagulantů v koagulované

vodě byl 50 mg/l a 100 mg/l a organických koagulantů 25 mg/l a 50 mg/l. Do koagulačních testů jsem přidával pomocný flokulant PRAESTOL 2540 TR (Příloha č. 10) v koncentraci 0,5 mg/l (Matyáš, 2007) a jeden vzorek byl vyzkoušený na pomocný flokulant AK2, koncentrace 1mg/l. Při koagulaci byly také vyzkoušeny dávky oxidační chemie, a to konkrétně 5 mg/l a 50 mg/l  $\text{KMnO}_4$  (Příloha č. 11), 0,3 mg/l, 0,6 mg/l a 1,5 mg/l  $\text{NaClO}$  (Příloha č. 12) jako koncentrace aktivního chloru a nakonec zvýšené množství  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a to 100mg/l a 1000mg/l. (Příloha č. 13)

Dávky byly úmyslně v některých případech voleny vyšší, z důvodu ověření teoretických poznatků, v případě výrobku MAGNAFLOC LT22S (Příloha č. 9) nebyla zaznamenána žádná koagulace (původně byl však výrobek prezentovaný jako směsný koagulant a flokulant). Výsledky měření koagulantů a flokulantů fotometricky na obsah dusičnanů a amonných iontů jsou prezentovány v tabulce č. 5. Hodnoty uvedené v tabulce číslo 5 jsou uvedené již po extrapolaci koncentrací z grafů č. 1 a 2. Výsledné změřené hodnoty označeny jako U1 až U29.



**Foto č. 8: Vločkové útvary koagulačních testů při koagulaci železitými solemi.  
(fotografie Kubišta, 2011)**

### 8.3. Výsledky experimentální části testů

Tabulky a grafy výsledků měření experimentální části diplomové práce, viz kapitola 8. 2, bez konečné interpretace výsledků.

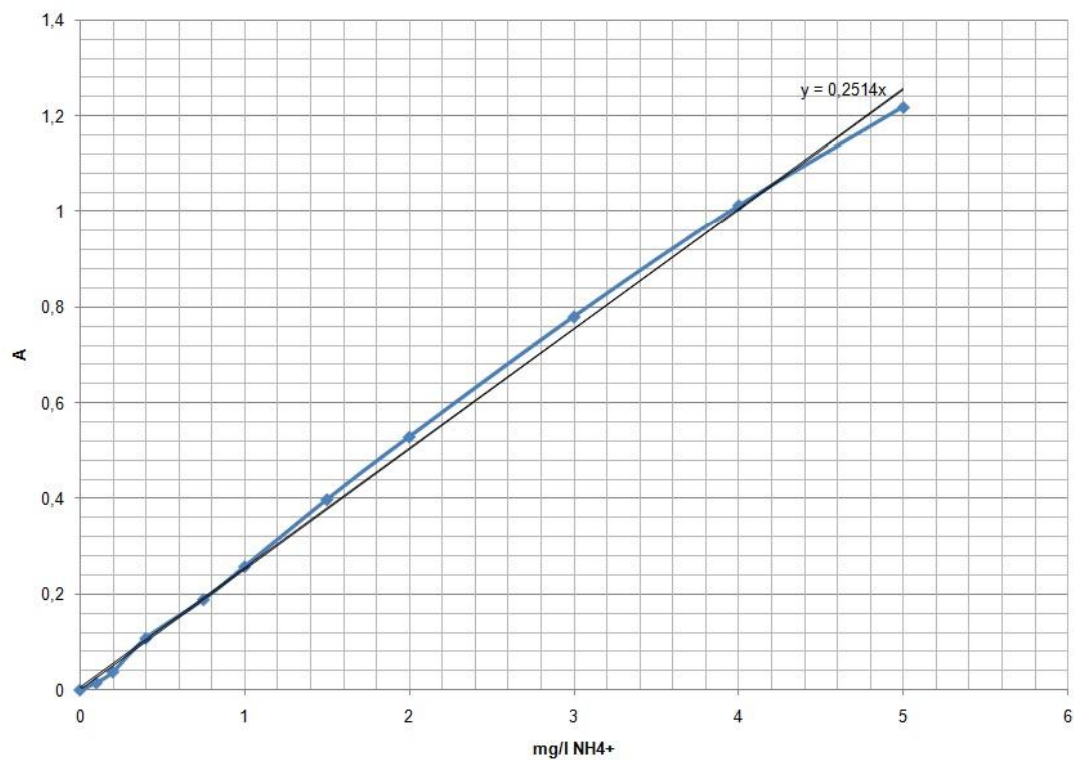
Labská a surová voda pro měření / naměřené hodnoty:								
Název vzorku pro měření	Označení měřeného vzorku	Čas měření	Teplota (°C)	KNK <sub>4,5</sub> (mmol/l) *	CHSK <sub>Mn</sub> (mg/l) *	pH	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l)
Labe 2011	S1	14:30	19,2	1,74	8,24	8,40	43,4	0,6
Labská voda + KNO <sub>3</sub> a NH <sub>4</sub> Cl	S2	17:00	-	-	-	-	116,9	14,1
Labská voda + KNO <sub>3</sub> a NH <sub>4</sub> Cl	S3	20:00	-	-	-	-	118,7	13,6

Tab. č. 3: Měřené hodnoty laboratorních testů Labské a surové vody pro koagulační testování. (autor)

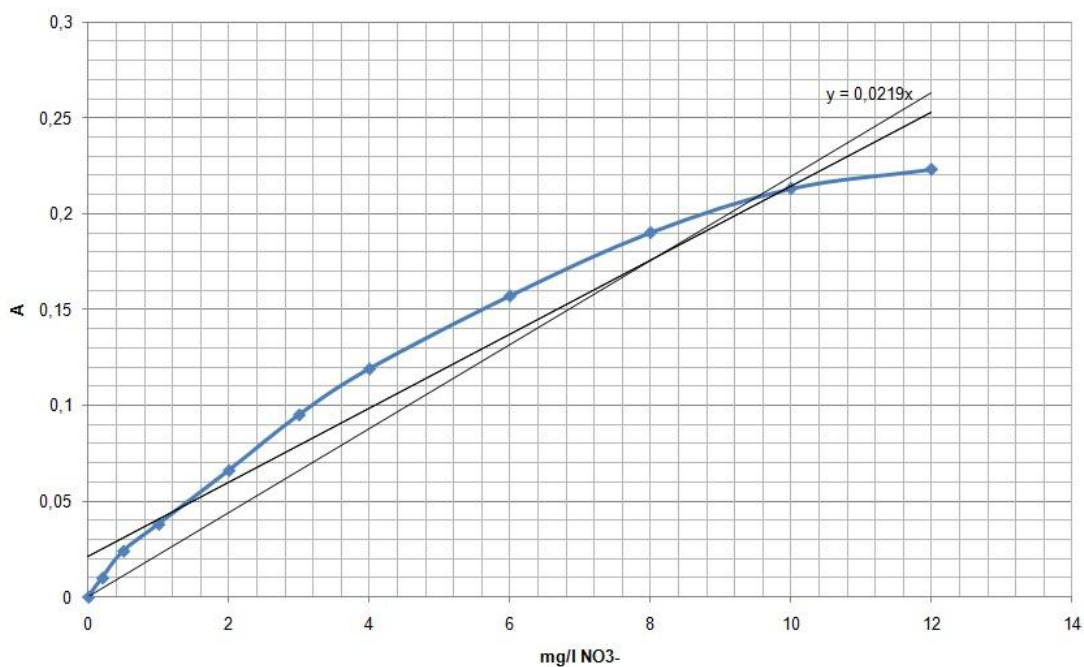
\* Vzorek Labské vody měřen v akreditované laboratoři v jiný čas a datum.

Kalibrační roztoky měření / naměřené hodnoty:												
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup> kalibrační křivka, závislost Absorbance (A) ne koncentraci (C) v mg/l, λ = 425 nm</b>												
<b>C</b>	0	0,1	0,2	0,4	0,75	1	1,5	2	3	4	5	
<b>A</b>	0	0,015	0,038	0,108	0,189	0,258	0,398	0,529	0,78	1,013	1,218	
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup> kalibrační křivka, závislost Absorbance (A) ne koncentraci (C) v mg/l, λ = 214 nm</b>												
<b>C</b>	0	0,2	0,5	1	2	3	4	6	8	10	12	
<b>A</b>	0	0,01	0,024	0,038	0,066	0,095	0,119	0,157	0,19	0,213	0,233	

Tab. č. 4: Měření kalibračních roztoků dusičnanů a amonných iontů pro zhotovení kalibrační křivky závislosti koncentrace na měřené hodnotě absorbance. (autor)



**Graf. č. 1: Kalibrační křivka, Závislost Absorbance (A) ne koncentraci (C) v mg/l,  $\lambda = 425$  nm. Měření NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.  $C = A/0,2514$ ,  $k = 3,977725$ . (autor)**



**Graf. č. 2: Kalibrační křivka, závislost Absorbance (A) ne koncentraci (C) v mg/l,  $\lambda = 214$  nm. Měření NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.  $C = A/0,0219$ ,  $k = 45,6621$ . (autor)**

Označení vzorku	Název vzorku použitého koagulantu	Příloha č.	NO <sub>3</sub> - (mg/l)	NH <sub>4</sub> + (mg/l)
U1	PAX18 50mg/l bez PRAESTOLU	5	95,9	16,0
U2	PAX18 50mg/l bez PRAESTOLU s AK2	5	98,6	16,5
U3	PAX18 100mg/l	5, 10	94,5	16,7
U4	PAX18 50 mg/l	5, 10	99,1	15,8
U5	FeCl <sub>3</sub> 100 mg/l	2, 10	105,5	21,2
U6	FeCl <sub>3</sub> 50 mg/l	2, 10	112,8	16,5
U7	PAX18 50mg/l + 0,3mg/l NaClO	5, 10, 12	115,1	14,8
U8	PAX18 50mg/l + 0,6mg/l NaClO	5, 10, 12	116,9	10,7
U9	PAX18 50mg/l + 1,5mg/l NaClO	5, 10, 12	117,4	7,3
U10	PAX18 50mg/l + 5mg/l KMnO <sub>4</sub>	5, 10, 11	119,6	15,0
U11	PAX18 50mg/l + 50mg/l KMnO <sub>4</sub>	5, 10, 11	121,5	15,2
U12	PAX18 50mg/l + 100mg/l H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5, 10, 13	141,1	15,6
U13	PAX18 50mg/l + 1000mg/l H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5, 10, 13	152,5	20,5
U14	C591 25mg/l + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 100mg/l	8, 10, 13	138,4	18,2
U15	C591 25mg/l + 50mg/l KMnO <sub>4</sub>	8, 10, 11	126,0	14,5
U16	C591 50mg/l	8, 10	118,3	22,4
U17	C591 25mg/l	8, 10	118,3	13,1
U18	C577 25mg/l	8, 10	116,0	24,0
U19	C577 50mg/l	8, 10	117,4	31,5
U20	PAS-3 50mg/l	7, 10	138,8	16,9
U21	PAS-3 100mg/l	7, 10	125,6	15,2
U22	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 50mg/l	3, 10	119,6	14,5
U23	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 100mg/l	3, 10	124,2	14,9
U24	AL <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 50mg/l	4, 10	121,5	15,3
U25	MAGNAFLOC 50mg/l	9, 10	129,2	20,5
U26	MAGNAFLOC 100mg/l	9, 10	132,0	26,8
U27	PAX 19 XL 50mg/l	6, 10	120,5	14,5
U28	PAX 19 XL 100mg/l	6, 10	120,1	14,8
U29	AL <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 100mg/l	4, 10	118,7	14,4

**Tab. č. 5: Změřené a vypočítané hodnoty koncentrací pro jednotlivé koagulanty (autor)**

## 8. 4. Shrnutí výsledků testů

Na základě výsledků a porovnání hodnot upravované surové vody z tabulky č. 3 a upravené vody po přidání různých koagulantů a chemických činidel z tabulky č. 5 není výsledek na první pohled příliš zřetelný. Dopředu můžu vyloučit vliv vzdušné oxidace amonných iontů po třech hodinách časového rozdílu mezi začátkem prací a jejich ukončením. Průměrný rozdíl amonných iontů a dusičnanů (S2 - S3) činí pouze v průměru 2,5%, což je v toleranci nejistoty měření. Navíc kalibrační křivka pro dusičnany jevila nelinearitu, tudíž nejistota měření se v laboratorních testech bude vyskytovat.

Celkově bych stanovil míru nejistoty měření a interpretace, i s ohledem na problematické koagulační zkoušky (v jednom případě vyšší dávka organického koagulantu mírně zakalila roztok pro fotometrické měření, tím pádem i absorbance byla neobjektivní vůči sledovaným skutečnostem (vzorek U19, amonné ionty), na hodnotu 10%.

Pokud budeme uvažovat průměrné hodnoty sledovaných anorganických látek v surové vodě pro koagulační pokusy v hodnotě 117,80 mg/l  $\text{NO}_3^-$  a 13,85 mg/l  $\text{NH}_4^+$  (průměr S2 a S3), jsou výsledky upravené vody dle tabulky č. 5 následující.:

- koagulanty  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , PAX 19 XL nemají chemicky žádný vliv na obsahovou redukci dusičnanů a amonných iontů ve vodě.
- Organické koagulanty C591 a C577 nemají vliv na obsah dusičnanů a pravděpodobně ani amonných iontů. U vzorku došlo k mírnému zakalení, díky čemuž i hodnota amonných iontů byla velmi vysoká při fotometrickém stanovení obsahu toho iontu. Při kombinaci organického koagulantu C591 s dávkou 50 mg/l  $\text{KMnO}_4$  nebyl znát rozdíl, v případě použití  $\text{H}_2\text{O}_2$  v dávce 100 mg/l byl téměř zanedbatelný rozdíl. Organické koagulanty se v praxi musí mnohem více ředit, než anorganické koagulanty.
- Přípravek MANGNAFLOC se ukázal jako pomocný flokulant, mírně zvedl viskozitu a zákal měřeného roztoku, čímž mohl zvýšit hodnoty absorbance, a tím i uměle hodnotu sledovaných iontů. Není předpokládán jeho pozitivní vliv na obsahovou redukci anorganických dusíkatých látek ve vodě.
- Vliv pomocného flokulantu (PRAESTOL nebo AK2) na dusíkaté látky je nulový (U1, U2 a U4 jsou téměř totožné).

- Vliv koagulantů PAS-3, FeCl<sub>3</sub> a PAX18 byl sice v nízké míře prokázán, reálně však (provozní testy úpraven vody VIWA 5 STANDARD, rešerše) není možný. Navíc i naměřené hodnoty nejsou logické (např. stoupání a klesání hodnot koncentrace bez ohledu na látkové poměry). Pravděpodobně jde o chybu.
- Dávky manganistanu draselného ke koagulaci nemají smysl ani v případech vyšších koncentrací, jak dokazují vzorky U10 a U11.
- Dávkování roztoku peroxidu vodíku nepřinesl žádný pozitivní účinek na obsahovou redukci dusíkatých látek ve vodě (vzorky U12 a U13). Vyšší naměřené hodnoty souvisí pravděpodobně s mírně zvýšeným zákalem vzorku.
- Laboratorními pokusy byl prokázán pozitivní účinek chlornanu (volného chloru) na redukci dusičnanů ve vodě. Předností je skutečnost, že ve vzorcích U7, U8 a U9 nedošlo při oxidaci k nárůstu obsahu dusičnanů. Nevýhodou metody je nutnost přechlorování vody. Koncentrace 1,5 mg/l je již velmi vysoká pro vodárenské účely a i když je účinnost přibližně 50%, praktické uplatnění by tato dávka nenašla.

Problematická je koncentrace vysocebazických organických i anorganických polymerovaných koagulantů a pomocných koagulantů, které při vyšších dávkách do vody zvyšují absorbanci při fotometrických analytických stanovení tak, jak je vidět v tabulce č. 5. Použití pomocného flokulantu při koagulačních zkouškách, které mají simulovat reálný provoz, spíše přitížilo na reprezentativnosti výsledných měření.

## 9. Diskuze

Problematika odstranění hlavních zástupců anorganických dusíkatých látek z vody, dusičnanů a amonných iontů, je značně problematická. Již při mých provozních testech v minulosti s in-line koagulační filtrací hlinitým polymerním koagulantem PAX18 před mikrofiltrací bylo zjištěno, že amonné ionty i dusičnany procházejí beze změny. Stejný problém jsem měl i při provezech s dvoustupňovým čiřením (viz foto č. 1, 2 a 5) a s koagulanty  $\text{FeCl}_3$  nebo s PAX18. Průtoky těchto úpraven povrchové vody se pohybovaly kolem 2000 až 5000 litrů upravené vody za hodinu a byly určeny pro provoz v nouzových situacích. (Matyáš, 2007) Ani v případě konkurenčních výrobků, se kterými jsem se seznámil, neexistuje řešení na obsahovou redukci dusíkatých látek ve vodě. Ve většině případů se přistupuje v případě zjištění obsahu amonných iontů ve vodě ke chloraci do bodu zlomu nebo vzdušné oxidaci, která není příliš účinná. Zde však mluvíme o malých úpravnách vody pro bodové zásobování obyvatelstva pitnou vodou.

I v případech velkých úpraven vody se o chemické úpravě vody pro selektivní odstranění dusičnanů a amonných iontů nedá hovořit. „Výhodou“ stacionárních úpraven vody je možnost se předem technologicky připravit na vodu a zvolit kombinaci fyzikálně-chemických metod, například ionexových úpraven. (ústní sdělení zástupce SČVAK) Zajímavé je, a vyplynulo to z literární rešerše (Sabová, 2005), použití přírodních zeolitů pro odstranění dusičnanů i amonných iontů ve vodě. Na toto téma by bylo v hodné do budoucna provést laboratorní zkoušky. Jistá naděje je i v katalytické redukci dusičnanů na Pd-Cu katalyzátorech. (Gašparovičová et. Králik, 2000) Osobně si však myslím, že z ekonomických důvodů je tento proces neprůchodný pro masovější použití. Zde spíše vidím prostor pro levné přírodní materiály - zeolity.

Co se týče možností koagulace a odstranění dusíkatých anorganických látek z vody, i při použití nových koagulantů na trhu nebyla dle očekávání zjištěna možnost koagulace, sorpce nebo sekundární oxidačně-redukční pozitivní reakce. Problém není nijak závažný a v případě, že je možné se předem technologicky připravit, dá se záměr chemické oxidace nebo redukce nahradit standardními biologickými, biochemickými a fyzikálně-chemickými metodami. Ve své práci jsem však sledoval možnost chemické cesty tam, kde již není možné technologii upravovat, tedy možnost mobilních a přepravitelných úpraven vody. Mobilní a



přepřavitelné úpravy vody jsou velmi často řešeny jako filtrační, koagulačně-filtrační a čiřící technologie, které si s dusíkem většinou nedokáží poradit. V momentě kdy se u těchto úpraven objeví ve vodě dusíkaté látky, není možné sáhnout po konvenčních biochemických a fyzikálně-chemických technologiích. Tedy jedinou metodou je upravit dávku chemikálie (koagulační chemie), a to bylo i cílem této diplomové práce.

Během testování koagulantů v laboratorních podmínkách byly vyzkoušeny zástupci anorganických, polymerních anorganických a polymerních organických koagulantů. Výsledky vlivů byly negativní. Velmi zajímavé by bylo i testování nanočástic železa na koagulaci (sorpci) dusíkatých látek ve vodě. K těmto testům jsem se nedostal z důvodu problematického dostání se k tomuto produktu na českém trhu. Nicméně vypůjčil jsem si pro účely zhodnocení praktické testy, provedené týmem Ya Hsuan Liou z národní Taiwanské univerzity roku 2005. Tým testoval účinnost nanočástic železa na redukci dusičnanů ve vodě. Ze závěru prací vyplynulo, že účinné odstranění dusičnanů na elementární dusík a amoniakální dusík je možné až při hodnotách pH 10, tedy v alkalické oblasti (Ya Hsuan Liou et al., 2005). Tento výsledek dává vodárensky prakticky podobný závěr jako při testování vlivu hydroxidu železnatého na chemickou redukci dusičnanů ve vodě, tedy redukce je možná pouze v silně alkalickém prostředí. (Boleslav et Pitter, 1992)

S ohledem na chemickou podstatu reakcí a chemismus jako takových, je koagulace pro redukci obsahu dusíkatých anorganických látek nepoužitelná. Příslibem je pouze přidání oxidačně-redukčních chemikálií (nebo podmínek, za kterých se tyto jevy začnou uplatňovat), nicméně právě tato možnost je též komplikovaná a má mnoho problematických faktorů.

## 10. Závěr

Výsledky experimentálních pokusů i literárních rešerší jasně ukazují, že prostou koagulací není možné efektivně odstranit amoniakální nebo dusičnanové znečištění povrchových a podzemních vod při technologiích koagulace a flokulace vody. Dostupné anorganické koagulanty, polymerní anorganické koagulanty, polymerní organické koagulanty a organické flokulanty nemají ani s ohledem na vysokou bazicitu možnost sorbovat dusíkaté látky, případně je ovlivňovat. Nové směry v oblasti nanotechnologií, nanočástice železa, také nemají při standardních podmínkách hodnoty pH vliv na oxidačně-redukční poměry dusíkatých látek. Oxidačně-redukční vlivy nastávají až při vysokých hodnotách alkality, což je pro vodárenství nepoužitelné. Dostupné koagulanty v sobě v základu nenesí účinné redox potenciály nutné k tomu, aby docházelo k oxidačně-redukčním stavům. Otázkou je, jestli se do budoucna na trhu neobjeví směsný koagulant s chemickým redox činidlem již v základu. Osobně si ale myslím, že nikoliv, jelikož stabilita a jakostní kvalita takové chemikálie by byla komplikovaná.

V případě, že se v upravovaných vodách objeví amoniakální a dusičnanové znečištění a je použita pouze chemická úprava vody, není v současné době dostupná chemická cesta, která by s ohledem na ekonomickou, efektivní a kvalitativní stránku věci řešila. Komplikované způsoby chlorace, alkalizace, anoxického prostředí aj. nejsou ideální a mimo chlorace do bodu zlomu, v případě redukce amonných iontů, nenacházejí ostatní jmenované ve vodárenství uplatnění.

Velkým příslibem do budoucna je možnost dávkování vytvořené vodné suspenze přírodních zeolitů (např. Klinoptilolit) do dusíkem kontaminované vody. Z teoretických rešerší vyplývá, že účinnost na odstranění dusičnanu i amonných iontů zde existuje. Je však třeba v této oblasti podniknout přesné kvalitativní kvantitativní testy.

Dusíkaté látky v životním prostředí budou i do budoucna stále více dominující složkou polutantů, je třeba proto hledat nové technologické metody pro jejich efektivní obsahovou redukci ve vodách. Mimo standardních biochemických metod, vhodných u čištění odpadních vod, je vhodné znát i chemické způsoby pro odstranění těchto látek ve vodách. V místech, kde není možné provozovat stacionární a investičně nákladné úpravy vody, je vhodné mít v záloze i cenově dostupné, malé, chemické úpravy vody, které však v případě dusíkatých látek zatím selhávají

v zajištění kvalitní pitné vody dle platné legislativy. Případně jí zajistí, ale s rizikem vzniku karcinogenních organických derivátů chloru (při chloraci povrchové vody s obsahem huminových látek do bodu zlomu), které se musí nákladně separovat následnou sorpcí. Ať již se do budoucna budou cesty užitých technologií obsahové redukce anorganických dusíkatých látek pohybovat jakýmkoliv směrem, myslím, že právě směrem chemické koagulace a chemické oxidačně-redukční reakce to nebude. Cestu vidím ve fyzikálně-chemických a biochemických cestách a výše zmíněných přírodních zeolitech.

## 11. Přehled literatury a použitých zdrojů

- **BENEŠ J., 1995:** Odstraňování dusičnanů z pitné vody. VTEI 6/1995: 224 - 228.
- **BERKA P., 1995:** Čištění průmyslových odpadních vod koagulací s využitím polymerních flokulantů (nepublikováno). Dep.: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta technologie ochrany prostředí, Ústav technologie vody a prostředí, Praha: 41s.
- **BINNIE C., KIMBER M. et SMETHURST G., 2002:** Basic water treatment (3rd Edition). Thomas Telford Publishing, London: 287 s.
- **BOLESLAV L. et PITTER P., 1992:** Chemická redukce dusičnanů ve vodách. Vodní hospodářství 8/1992, ročník 42: 250 - 253.
- **ČKD DUKLA, 1981:** Technická příručka pro pracovníky úprav vody. N.P. ČKD DUKLA PRAHA, Praha: 778 s.
- **DIBLÍKOVÁ K., 1995:** Ionexová denitratace pitné vody (nepublikováno). Dep.: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta technologie ochrany prostředí, Ústav technologie vody a prostředí, Praha: 60s.
- **DELPHOS P. J. et WESNER G. M., 2005:** Mixing, coagulation and flocculation. In: BARUTH E. E. [ed.]: Water treatment plant design (4th Edition). McGraw-Hill, Inc., New York: 6.1 - 6.17.
- **FRANSON M. A. H. [ed.], 2005:** Standard methods for the examination of water & wastewater (21st Edition). Port City Press, Baltimore: *nepravidelné stránkování*.
- **GAŠPAROVIČOVÁ D. et KRÁLÍK M., 2000:** Katalytická redukcia dusičnanov v pitnej vode na Pd-Cu katalyzátoroch. Chemické listy, ročník 94/2000: 308 - 313.
- **GRAY N. F., 2008:** Drinking Water Quality (2nd Edition). Cambridge University Press, Cambridge: 572 s.
- **GUNDERLOY F. C., WAGNER R. L. et DAYAN V. H., 1970:** Development of a chemical denitrification proces. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio: 36 s.
- **HOLKOVÁ M., 1996:** Úprava vody polyaluminium chloridem (nepublikováno). Dep.: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta technologie ochrany prostředí, Ústav technologie vody a prostředí, Praha: 44s.

- **HORÁKOVÁ M. et al., 2007:** Analytika vody. Vydavatelství VŠCHT, Praha: 335 s.
- **HARRISON R. M. [ed.], 1999:** Understanding our environment an introduction to environmental chemistry and pollution (3rd Edition). The Royal society of chemistry, Cambridge: 437 s.
- **HILL M. [ed.], 1996:** Nitrates and Nitrites in food and water. Woodhead Publishing Limited, Abington: 194 s.
- **HLAVÁČ J. et al., 2005:** Vodárenství, elektronická učebnice (2. Vydání). Hlaváč (formát .PDF elektronické knihy), Brno: 517 s.
- **HRUŠKA J. et OULEHLE F., 2008:** Dusík v lesních ekosystémech. Vesmír, 87, 12/2008: 866 - 869.
- **HUBÁČKOVÁ J. et MATULOVÁ D., 1994:** Koagulační a flotační zkoušky s eutrofizovanou vodou. In: Sborník 10. Semináře, kolektiv autorů: Aktuální otázky vodárenské biologie. Pobočka České vědeckotechnické vodohospodářské společnosti Ministerstva životního prostředí ČR, Praha: 36 - 40.
- **HÜBNER P. et al., 2006:** Úprava vody pro průmyslové účely. Vydavatelství VŠCHT, Praha: 132 s.
- **HÜBNER P., 2010:** Úprava vody v energetice. Vydavatelství VŠCHT, Praha: 304 s.
- **JANDA V., 1993:** Odstraňování anorganických sloučenin dusíku biologickými metodami při úpravě pitné vody (nepublikováno). Dep.: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta technologie ochrany prostředí, Ústav technologie vody a prostředí, Praha: 76s.
- **JANDA V., 2008:** Odstraňování anorganických sloučenin dusíku při úpravě pitné vody. In: Sborník konference, kolektiv autorů: Sborník konference pitná voda 2008. W&ET Team, České Budějovice: 177 - 187.
- **Kemwater Prochemie s.r.o., 2011:** Bezpečnostní a technické listy k dodávaným chemikáliím, Kosmonosy, online: <http://www.prochemie.cz/chemikalie.htm>, cit. 29. 3. 2011.
- **KUBIŠTA M., 2010:** Technologie úpravy vody. AQUACON.cz, Ústí nad Labem, online: <http://www.aquacon.cz/technologie-2.html>, cit. 28. 3. 2011.
- **KUBIŠTA M., 2009:** Užití technologie elektroflotace a elektrokoagulace při čištění odpadních vod (nepublikováno). Dep.: Univerzita J. E. Purkyně v Ústí nad Labem, Fakulta životního prostředí, Ústí nad Labem: 77 s.

- **LESKOVJANOVÁ J. et DOLEJŠ P., 2009:** Vliv pH na průběh koagulace chitosanem. In: Pitná voda 2009, kolektiv autorů: Hydrotechnológia 2009, Bratislava: 185 - 192.
- **MATYÁŠ M., 2007:** Uživatelská příručka VIWA 5 Standard. Tesla Holding a.s., Praha: 71s.
- **PITTER P., 1999:** Hydrochemie. Vydavatelství VŠCHT, Praha: 568 s.
- **PŘIBYLOVÁ R., 1994:** Kombinovaná metoda iontové výměny a biologické denitrifikace (nepublikováno). Dep.: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta technologie ochrany prostředí, Ústav technologie vody a prostředí, Praha: 44s.
- **SABOVÁ L., 2005:** Adsorpcia dusičnanov a fosforečnanov na chemicky preparovanom domácom zeolite. Vodohospodársky spravodajca 3-4/2005: 54 - 55.
- **SOCHOROVÁ H., 1999:** ÚV Nýrsko – zhodnocení provozu optimalizované koagulace. In: Sborník konference, kolektiv autorů: Sborník konference pitná voda 1999. W&ET Team, České Budějovice: 385 - 390.
- **SOVAK ČR, 2005:** Příručka provozovatele úpravní pitné vody. Medim spol. s r.o., Líbeznice: 206 s.
- **STRNADOVÁ N. et KOUBÍKOVÁ J., 1994:** Kombinovaná metoda ionexové denitratace s biologickou denitrifikací regeneračního roztoku. In: Sborník 10. Semináře, kolektiv autorů: Aktuální otázky vodárenské biologie. Pobočka České vědeckotechnické vodohospodářské společnosti Ministerstva životního prostředí ČR, Praha: 101 - 106.
- **ŠORM J., KRUCHŇOVÁ G. et MATULOVÁ D., 1991:** Stanovení optimální dávky koagulantu při úpravě vody. VTEI 2/1991: 65 - 75.
- **TWORT A. C., RATNAYAKA D. D. et BRANDT M. J., 2000:** Water Supply (5nd Edition). Butterworth-Heinemann, Oxford, 669 s.
- **USKOBOVÁ L., 2009:** Odstraňování amonných iontů z vod adsorpcí (nepublikováno). Dep.: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta technologie ochrany prostředí, Ústav technologie vody a prostředí, Praha: 30s.
- **VANLOON G. W. et DUFFY S. J., 2005:** Environmental chemistry a global perspective (2nd Edition). Oxford University Press, Oxford: 507 s.
- **VOSTRČIL J., 1992:** Koagulační a pomocná koagulační činidla současnosti. VTEI 7-8/1992: 257 - 275.

- **VYHLÁŠKA 409/2005 Sb. MZ**, o hygienických požadavcích na výrobky přicházející do přímého styku s vodou a na úpravu vody, v platném znění.
- **VYHLÁŠKA 252/2004 Sb. MZ**, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, v platném znění.
- **WILLIS J. F., 2005**: Clarification. In: BARUTH E. E. [ed.]: Water treatment plant design (4nd Edition). McGraw-Hill, Inc., New York: 7.1 - 7.43.
- **YA HSUAN LIOU, SHANG-LIEN LOA, CHIN-JUNG LIN, WEN HUI KUAN et SHIH CHI WENG, 2005**: Chemical reduction of an unbuffered nitrate solution using catalyzed and uncatalyzed nanoscale iron particles. Research Center for Environmental Pollution Prevention and Control Technology, Graduate Institute of Environmental Engineering, National Taiwan University, Taipei: 9 s.
- **YOUNG G. K., BUNGAY H. R., BROWN L. M. et PARSONS W. A., 1964**: Chemical reduction of nitrate in water. J. Water pollution control. 36/1964: 395 - 398.
- **ŽÁČEK L. et BŮHMOVÁ G., 1998**: Kritéria pro hodnocení účinnosti koagulačních procesů. VTEI 11-12/1998: 378 - 382.
- **ŽIVEL VODA, Kolektiv autorů, 2005**: Živel voda, Agentura Koniklec, Praha: 293 s.

## 12. Přílohy

Řazeno jako klad listů po sobě, dle níže uvedeného obsahu, vždy jeden list A4 odpovídá sestupně jedné příloze. Přílohy technických listů k použitým chemikáliím a analytický rozbor vody.

### Příloha číslo:

1. Protokol o zkoušce číslo PR1115932 - Labská voda.
2. Technická specifikace zboží, chlorid železitý 40%.
3. Bezpečnostní list, síran železitý - PIX - 133
4. Kemwater ProChemie, Síran hlinitý, tekutý, pro úpravu pitné vody
5. Technická specifikace zboží, PAX 18.
6. Kemwater ProChemie, PAX-XL19, Polyaluminiumchlorid - vodný roztok
7. Kemwater ProChemie, PAS-3 polyaluminiumsulfát
8. Kemwater ProChemie, Flokulanty SUPERFLOC
9. Bezpečnostní list MAGNAFLOC LT22S
10. Technická specifikace zboží PRAESTOL 2540
11. Bezpečnostní list Inchema MANGANISTAN DRASELNÝ
12. Bezpečnostní list Inchema CHLORNAN SODNÝ
13. Bezpečnostní list Lach:ner Peroxid vodíku 30%
14. Bezpečnostní list Lach:ner Dusičnan draselný
15. Bezpečnostní list Lach:ner Chlorid amonný