

# ÚČINNOST ODSTRANĚNÍ PŘÍRODNÍCH ORGANICKÝCH LÁTEK PŘI POUŽITÍ HLINITÝCH A ŽELEZITÝCH DESTABILIZAČNÍCH ČINIDEL

**Mgr. Lenka Pivokonská, PhD., RNDr. Martin Pivokonský, PhD.**

Ústav pro hydrodynamiku AV ČR, v.v.i. Pod Patankou 30/5, Praha 6, 166 12

E-mail: pivokonska@ih.cas.cz

## ÚVOD

Odstranění organických látek přírodního původu tzv. NOM (Natural Organic Matter) je jednou z hlavních priorit při úpravě povrchových zdrojů pitné vody. NOM jsou tvořeny heterogenní směsí látek nesoucích řadu funkčních skupin ( $-OH$ ,  $-SH$ ,  $-S-$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_2$ ,  $-NH-$  a  $-CONH_2$ ) a mající široký rozsah molekulových hmotností (řádově 1-1000 kDa). Do této skupiny látek patří látky huminového charakteru, dále různé proteiny, aminokyseliny, polysacharidy, hydroxylové kyseliny a další látky [1,2].

Účinnost destabilizace a následné agregace NOM při chemické úpravě je závislá především na velikosti, tvaru a polaritě jejich molekul a samozřejmě také na podmínkách úpravy, zejména na typu a dávce použitého destabilizačního činidla a na reakčním pH [3,4,5]. Procesy probíhající při úpravě vody s obsahem NOM je možné detailně popsat na základě klasifikace organických látek, které umožňují jejich dělení na čtyři následující frakce [2,6,7]:

- VHA (silně hydrofobní kyselá frakce) - jedná se o látky huminového typu s převahou huminových kyselin
- SHA (slabě hydrofobní kyselá frakce) - látky huminového typu s převahou fulvokyselin
- CHA (hydrofilní nabitá frakce) - látky nehuminového typu, kyselé (převážně směs různých hydroxykyselin) nebo zásadité (zejména látky proteinového typu)
- NEU (hydrofilní neutrální frakce) - bez náboje, jedná se zejména o polysacharidy).

Příspěvek se zabývá vlivem reakčních podmínek (pH, typ a dávka destabilizačního činidla) na účinnost destabilizace a agregace NOM. Porovnává vliv síranu hlinitého a železitého na účinnost odstranění jednotlivých frakcí NOM při úpravě surové vody s obsahem NOM rozdílného charakteru (syntetická voda a dva přírodní zdroje).

## MATERIÁL A METODIKA

Syntetická voda byla připravena z rašelinného výluhu (Fluval peat fiber, Hagen, Německo). Celková koncentrace organických látek dosahovala hodnoty  $DOC_T = 6,24 \text{ mg.l}^{-1}$ . Dále byly použity dva přirozené zdroje surové vody s rozdílným složením a obsahem NOM. Pro surovou vodu z nádrže Fláje je typická poměrně značná koncentrace huminových látek ( $DOC_T = 6,68 \text{ mg.l}^{-1}$ ) a nízká kyselinová neutralizační kapacita ( $KNK_{4.5} = 0,20 \text{ mmol.l}^{-1}$ ). Naopak ve vodě z údolní nádrže Vrchlice jsou obsaženy převážně organické látky nehuminového charakteru. Celková koncentrace NOM dosahuje hodnot  $DOC_T \text{ DOC} = 8,19 \text{ mg.l}^{-1}$ . Ostatní chemické ukazatele pro všechny typy surové vody jsou uvedeny v tab. 1.

Optimalizace reakčních podmínek (pH a dávky destabilizačního činidla) byly prováděny pomocí sklenicové optimalizační zkoušky na osmimístné míchací koloně LMK 8 (ÚH AV ČR, ČR) s pádlovými míchadly. Jako destabilizační činidlo byly použity síran hlinitý a železitý. Reakční pH bylo upravováno pomocí vápenné vody (hydroxid vápenatý). Hodnoty aplikovaných gradientů rychlosti byly zvoleny na základě již dříve publikovaných výsledků [4,8]. Pro homogenizaci byl použit střední gradient rychlosti míchání  $\bar{G} = 400\text{s}^{-1}$  ( $t = 1 \text{ min.}$ ), tvorba agregátů probíhala při aplikaci gradientu  $\bar{G} = 100 \text{ s}^{-1}$  ( $t = 15 \text{ minut}$ ). Vytvořené agregáty byly následně separovány odstředěním při 3500 ot./min po dobu 20 min. Účinnost agregace NOM a Fe/Al byla hodnocena pomocí stupně agregace  $\alpha$ , který je dán následující rovnicí [9,10]:

$$\alpha = \frac{C_0 - C_F}{C_0} \quad (1)$$

kde  $C_0$  je koncentrace monitorovaného indikátoru (Al/Fe, DOC) a  $C_F$  koncentrace tohoto indikátoru po separaci suspenze odstředěním při definovaných podmínkách (odstředění při 3500 ot.min<sup>-1</sup> po dobu 20 minut).

Kvalita vytvořené suspenze byla hodnocena pomocí testu agregace, který umožňuje rozdělení tvořených agregátů do čtyř kategorií na makroagregáty (MA), mikroagregáty (MI), primární agregáty (PR) a neagregovaný podíl (NA). Podrobně je postup stanovení testu agregace popsán v literatuře [4,9,10].

K rozlišení jednotlivých skupin NOM v surové i upravené vodě byla použita metoda jejich frakcionace založená na principu sorpce organických látek na organických pryskyřicích Supelite DAX-8, Amberlite XAD-4 a Amberlite IRA-958. Metoda umožňuje dělit organické látky na frakce VHA, SHA, CHA a NEU. Použitá metoda je detailně popsána v literatuře [7].

## VÝSLEDKY

V tab. 1 je uveden přehled kvality syntetické vody a surové vody z nádrží Fláje a Vrchlice.

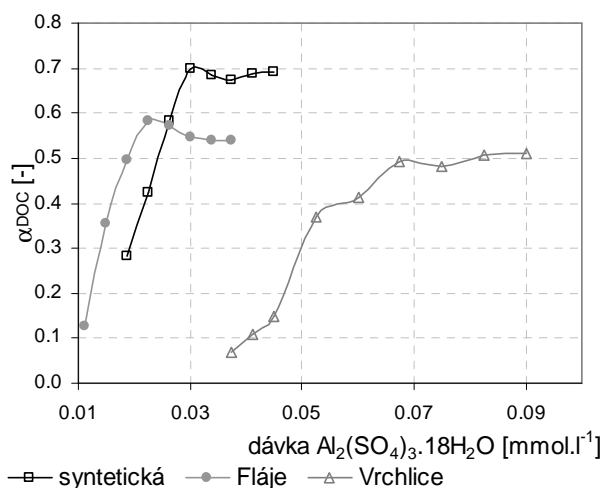
**Tabulka 1. Kvalita surové vody**

parametr	syntetická	Fláje	Vrchlice
CHSK <sub>Mn</sub> [mg.l <sup>-1</sup> ]	8.63	6.05	6.18
TOC [mg.l <sup>-1</sup> ]	6.42	6.96	8.83
DOC [mg.l <sup>-1</sup> ]	6.24	6.68	8.19
DOC <sub>VHA</sub> [mg.l <sup>-1</sup> ]	4.83	3.61	2.79
DOC <sub>SHA</sub> [mg.l <sup>-1</sup> ]	0.52	1.28	1.25
DOC <sub>CHA</sub> [mg.l <sup>-1</sup> ]	0.16	0.06	1.16
DOC <sub>NEU</sub> [mg.l <sup>-1</sup> ]	0.73	1.73	2.99
UV <sub>254</sub> [-]	0.19	0.20	0.12
SUVA [m <sup>-1</sup> .mg <sup>-1</sup> .l]	3.12	3.04	1.52
Al [mg.l <sup>-1</sup> ]	< 0.02	0.10	0.04
Fe [mg.l <sup>-1</sup> ]	< 0.02	0.02	0.03
pH [-]	5.92	6.61	7.72
KNK <sub>4,5</sub> [mmol.l <sup>-1</sup> ]	0.12	0.20	1.80

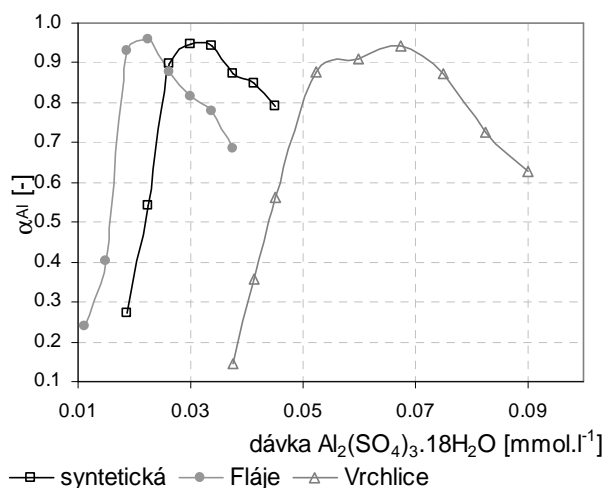
Všechny použité zdroje obsahují zvýšené koncentrace přírodních organických látek. U syntetické vody a u vody z údolní nádrže Fláje byla zjištěna převaha hydrofobních huminových látek. Pro surovou vodu z nádrže Vrchlice je pak typický výskyt hydrofobních i hydrofilních organických látek.

Obr. 1-4 znázorňují účinnost odstranění DOC a Al/Fe v závislosti na dávce a typu použitého destabilizačního činidla. Při optimalizovaných dávkách destabilizačního činidla je

dosahováno nejvyšších účinností odstranění jak organických látek tak i hliníku nebo železa. Na obr. 1. je znázorněna účinnost agregace organických látek ( $\alpha_{DOC}$ ) v závislosti na dávce síranu hlinitého. Při úpravě syntetické vody byla maximální účinnosti agregace ( $\alpha_{DOC} = 0,70$ ) dosažena při dávce  $0,030 \text{ mmol.l}^{-1}$  síranu hlinitého. Nižších účinností bylo v porovnání se syntetickou vodou dosaženo při úpravě přírodních zdrojů. Maximální účinnosti pro surovou vodu z údolní nádrže Fláje bylo dosaženo při dávce síranu hlinitého  $D = 0,023 \text{ mmol.l}^{-1}$  ( $\alpha_{DOC} = 0,58$ ), u surové vody z nádrže Vrchlice pak bylo dosaženo účinnosti agregace  $\alpha_{DOC} = 0,49$  při dávce  $D = 0,068 \text{ mmol.l}^{-1} \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . Při těchto hodnotách dávek destabilizačních činidel bylo dosaženo i maximálních účinností agregace hliníku, tj.  $\alpha_{Al} = 0,95$  u syntetické vody,  $\alpha_{Al} = 0,96$  u vody z nádrže Fláje a  $\alpha_{Al} = 0,94$  u vody z nádrže Vrchlice, viz obr. 2.

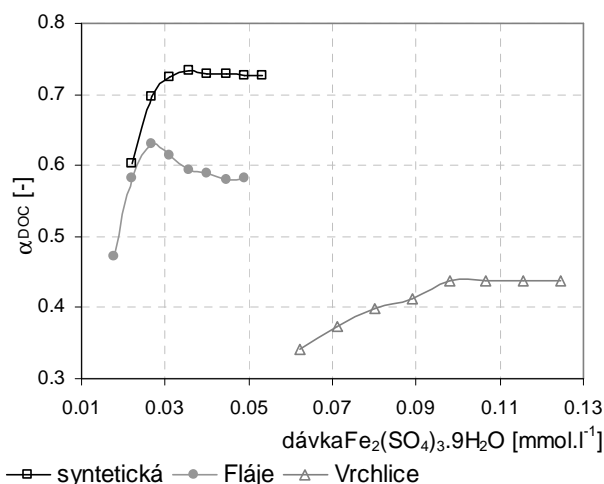


**Obr. 1.** Závislost  $\alpha_{DOC}$  na dávce síranu hlinitého

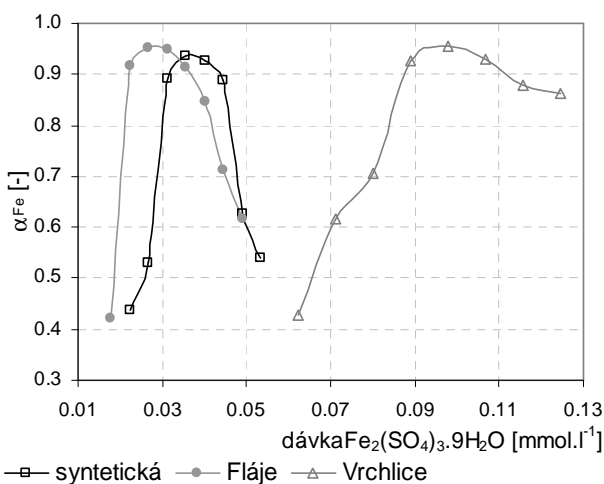


**Obr. 2.** Závislost  $\alpha_{Al}$  na dávce síranu hlinitého

Obdobné výsledky při použití síranu železitého jsou znázorněny na obr. 3 a 4. Při úpravě syntetické vody dosahoval stupeň agregace maximálních hodnot ( $\alpha_{DOC} = 0,73$  a  $\alpha_{Fe} = 0,94$ ), která byly dosaženy při dávce  $0,036 \text{ mmol.l}^{-1} \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Obdobně u vody z nádrže Fláje bylo maximální účinnosti agregace ( $\alpha_{DOC} = 0,63$  a  $\alpha_{Fe} = 0,95$ ) dosaženo při dávce  $0,027 \text{ mmol.l}^{-1} \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Z výsledků týkajících se úpravy vody z nádrže Vrchlice ( $\alpha_{DOC} = 0,44$  a  $\alpha_{Fe} = 0,95$ ) je patrné, že organické látky i železo byly nejlépe agregovány při dávce  $0,100 \text{ mmol.l}^{-1} \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .



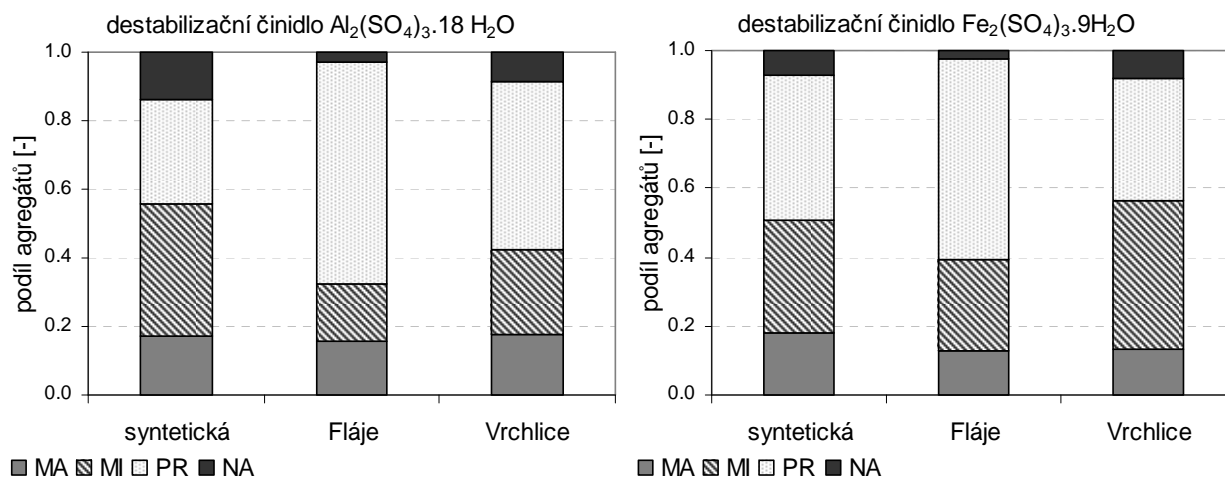
**Obr. 3.** Závislost  $\alpha_{DOC}$  na dávce síranu železitého



**Obr. 4.** Závislost  $\alpha_{Fe}$  na dávce síranu železitého

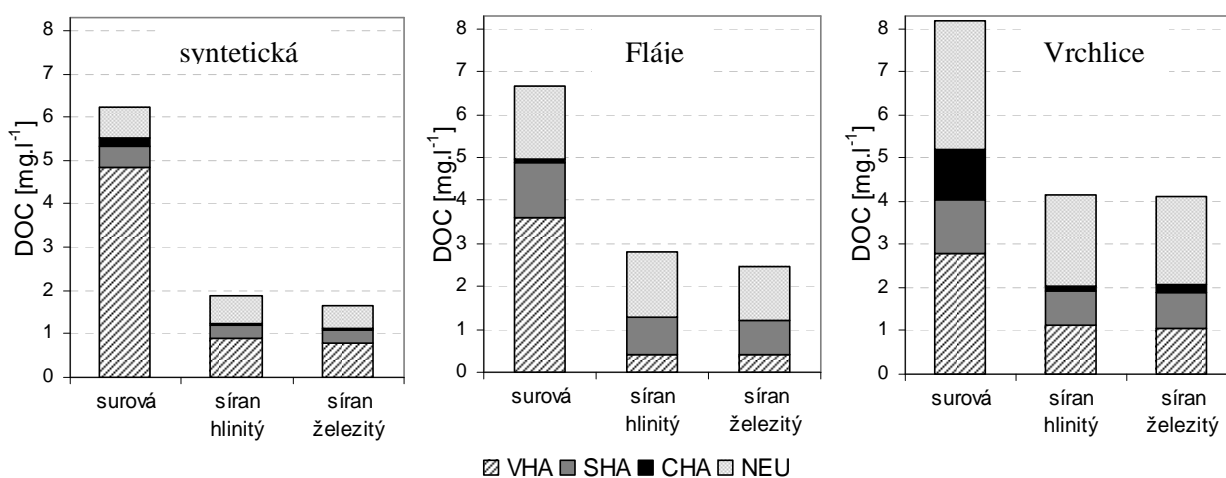
Z hlediska maximální agregační účinnosti se jako optimální jeví rozmezí hodnot pH 5,9 až 6,0 při použití hlinitého destabilizačního činidla při úpravě všech typů vod. Optimální reakční pH při použití železitého destabilizačního činidla je výrazně nižší, pohybuje se okolo hodnoty 5,2.

Výsledky testů agregace při optimalizovaných dávkách destabilizačních činidel jsou znázorněny na obr. 5. U všech typů vod a při použití obou destabilizačních činidel převažovaly primární agregáty a mikroagregáty ( $p_{PR+MI} = 0,69-0,85$ ). Podíl velkých agregátů byl poměrně nízký ( $p_{MA} = 0,13-0,18$ ). Nízký byl i podíl neagregovaných částic, který se pohyboval v rozmezí  $p_{NA} = 0,02-0,14$ .



**Obr. 5. Velikostní distribuce částic při optimalizovaných dávkách destabilizačních činidel**

Z výsledků frakcionace je patrné, že oproti surové vodě, se zastoupení jednotlivých NOM frakcí po chemické úpravě významně změnilo, viz obr. 6. V připravené syntetické vodě a v surové vodě z nádrže Fláje byla převážná část NOM tvořena hydrofobními huminovými látkami (podíl frakcí VHA a SHA tvořil u syntetické vody 85% a u vody z nádrže Fláje 73%). V surové vodě z nádrže Vrchlice se vyskytovala směs huminových a nehuminových látek, nejvíce byla zastoupena frakce VHA (24%) a frakce NEU (37%).



**Obr. 6. Srovnání DOC koncentrací v surové a upravené vodě**

V upravené syntetické vodě (pomocí síranu hlinitého i železitého) převažovaly frakce VHA (47-48%) a NEU (32-33%). V upravené vodě z nádrže Fláje (oběma činidly) tvořila frakce VHA jen 15% a naopak převažovala frakce NEU 51-54% a SHA 30-32%. V upravené vodě z nádrže Vrchlice, obdobně jako v surové vodě převažovala frakce NEU (49-51%) a nezanedbatelný byl i podíl frakce VHA (26-28%)

**Tab. 2. Účinnost agregace NOM frakcí**

destabilizační činidlo $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$				
	$\alpha_{\text{VHA}}$	$\alpha_{\text{SHA}}$	$\alpha_{\text{CHA}}$	$\alpha_{\text{NEU}}$
syntetická	0.82	0.39	0.69	0.13
Fláje	0.88	0.34	0.86	0.12
Vrchlice	0.59	0.38	0.90	0.30
destabilizační činidlo $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$				
	$\alpha_{\text{VHA}}$	$\alpha_{\text{SHA}}$	$\alpha_{\text{CHA}}$	$\alpha_{\text{NEU}}$
syntetická	0.83	0.42	0.77	0.27
Fláje	0.89	0.37	0.85	0.27
Vrchlice	0.62	0.35	0.82	0.32

destabilizačních činidel byly patrné nejvíce právě u frakce NEU, kdy při použití síranu železitého jsou dosahovány vyšší účinnosti jejich odstranění.

Účinnost agregace jednotlivých NOM frakcí při optimalizovaných dávkách destabilizačních činidel je shrnuta v tab. 2. Z výsledků je zřejmé, že účinně byla agregována frakce VHA ( $\alpha_{\text{VHA}} = 0,59-0,88$  při použití síranu hlinitého a  $\alpha_{\text{VHA}} = 0,62-0,89$  při použití síranu železitého) a frakce CHA ( $\alpha_{\text{CHA}} = 0,69-0,90$  při použití síranu hlinitého a  $\alpha_{\text{CHA}} = 0,77-0,85$  při použití síranu železitého), zatímco zejména pro NEU frakci je proces chemické úpravy málo účinný ( $\alpha_{\text{NEU}} = 0,12-0,30$  při použití síranu hlinitého a  $\alpha_{\text{NEU}} = 0,27-0,32$  při použití síranu železitého). Odlišnosti v účinnostech obou studovaných

## ZÁVĚR

- Z dosažených výsledků je patrné, že při zajištění reakčních podmínek odpovídajících charakteru organických látek a použitému destabilizačnímu činidlu je síran hlinitý i železitý vhodným destabilizačním činidlem pro úpravu surové vody se zvýšeným obsahem NOM.
- Nejvyšší účinnosti úpravy všech sledovaných typů vod s obsahem NOM bylo dosaženo v úzkém rozmezí pH = 5,9-6,0 u síranu hlinitého a pH = 5,1-5,2 u síranu železitého. Zjištěný rozsah hodnot odpovídá optimu pro oba sledované parametry (DOC, Al/Fe), přičemž organické látky jsou s vysokou účinností odstraňovány i při nižších hodnotách pH.
- Dávka destabilizačního činidla má zásadní vliv nejen na zbytkové koncentrace NOM a destabilizačního činidla (Al nebo Fe), ale také do jisté míry ovlivňuje charakter tvořené suspenze. Při optimálních dávkách, kdy je nejvyšší účinnost destabilizace převažují v systému primární agregáty a mikroagregáty. Účinností destabilizace NOM je ale ovlivněno především zastoupení neagregovaných částic, které jsou v systému nežádoucí.
- V závislosti na charakteru surové vody se optimální dávky destabilizačních i alkalizačních činidel lišily. Při úpravě huminových vod byly optimální dávky destabilizačních činidel nižší než při úpravě surové vody obsahující různorodou směs organických látek. Dávky síranu hlinitého jsou nižší než dávky síranu železitého.
- Agregační účinnost železitého destabilizačního činidla byla ve srovnání s účinností hlinitého činidla nepatrně vyšší (s výjimkou vody z nádrže Vrchlice).
- Zastoupení jednotlivých frakcí NOM ve všech studovaných zdrojích vody bylo odlišné. Syntetická rašelinná voda obsahovala 85 % hydrofobních huminových NOM a 15 % hydrofilních nabitých a neutrálních látek. Surová voda z nádrže Fláje obsahovala zejména

hydrofobní organické látky huminového typu (73% ze všech přítomných NOM), zatímco v surové vodě z nádrže Vrchlice byly přítomny převážně hydrofilní, problematicky odstranitelné frakce (51% ze všech přítomných NOM).

- Optimalizací reakčních podmínek lze ovlivnit destabilizaci a následnou agregaci zejména nabitých frakcí NOM. Účinnost agregace jednotlivých frakcí je závislá na míře jejich destabilizace. Účinnost agregace byla nejvyšší u hydrofilní nabité frakce ( $\varphi_{CHA} = 0,69-0,90$ ) a to u všech typů sledovaných vod při použití obou destabilizačních činidel.
- Vysoká agregační účinnost byla pozorována i u frakce silně hydrofobní kyselé ( $\varphi_{VHA} = 0,59-0,89$ ), a to při použití obou destabilizačních činidel.
- Agregační účinnost slabě hydrofobní frakce se pohybovala v rozmezí  $\varphi_{SHA} = 0,34-0,42$  u všech typů vod. Účinnost obou destabilizačních činidel byla opět srovnatelná.
- Problematická je především destabilizace a agregace hydrofilní neutrální frakce, její účinnost je velmi nízká. Při použití síranu železitého ( $\varphi_{NEU} = 0,27-0,32$ ) byla účinnost částečně vyšší než u síranu hlinitého ( $\varphi_{NEU} = 0,12-0,30$ ). Frakce NEU byla přítomna ve velké míře i v upravené vodě. Rozdíly v účinnostech byly patrné zejména u vzorků vod s vysokým obsahem huminových látek.

## PODĚKOVÁNÍ

Výzkum, jehož dílčí výsledky jsou publikovány v tomto příspěvku, byl řešen v rámci projektu GA ČR 103/07/0295 a výzkumného plánu AV0Z20600510. Autoři děkují za poskytnutou finanční podporu.

## LITERATURA

1. Pivokonsky, M., Kloucek, O., Pivokonska, L. (2006): Evaluation of the production, composition and aluminium and iron complexation of algogenic organic matter. *Water Research* 40(16), 3045-3052.
2. Leenheer, J.A., Croué, J.P. (2003): Characterizing aquatic dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 37(1), 18A-26A.
3. Bolto B., Dixon D., Eldridge R., King S. (2002): Removal of THM precursors by coagulation or ion exchange. *Wat. Res.* 36, 5066-5073.
4. Pivokonska, L., Pivokonsky, M. (2006): The influence of agitation on aggregates formed during treatment of water with a content of humic substances. *Wat. Sci. Technol.-Water Supply* 6, 211-218.
5. Pivokonska L., Pivokonsky M., Tomaskova H. (2008): Optimization of NOM removal during water treatment. *Sep. Sci. Technol.* 43, 1-14.
6. Leenheer, J.A. (1981): Comprehensive Approach to Preparative Isolation and Fractionation of Dissolved Organic Carbon from Natural Waters and Wastewaters. *Environ. Sci. Technol.* 15, 578-587.
7. Chow, Ch.W.K., Fabris, R., Drikas, M. (2004): A rapid fractionation technique to characterise natural organic matter for the optimisation of water treatment. *J. Water Suppl. & Technol.-Aqua* 53(2), 85-92.
8. Mutl, S., Polasek, P., Pivokonsky, M., Kloucek, O. (2006): The influence of G and T on the course of aggregation at the treatment of medium polluted surface water. *Wat. Sci. Technol.-Water Supply* 6, 39-48.
9. Hereit, F., Mutl, S., Vagner, V. (1980): Formation of separable suspension and methods of its evaluation. *J. Water Suppl. & Technol.-Aqua* 29(5), 95-99.
10. Polasek, P., Mutl, S. (1995): Guidelines to Coagulation and Flocculation for Surface Waters, Volume 1: Design Principles for Coagulation and Flocculation. PPA, Marshalltown, Rep.of South Africa.