

## FRAKCIONACE PŘÍRODNÍCH ORGANICKÝCH LÁTEK A HLINÍKU PŘI OPTIMALIZACI ÚPRAVY VODY DESTABILIZACÍ A AGREGACÍ NEČISTOT

HANA TOMÁŠKOVÁ, LENKA PIVOKONSKÁ  
a MARTIN PIVOKONSKÝ

Ústav pro hydrodynamiku AV ČR, v.v.i., Pod Paťankou 5,  
166 12 Praha 6  
tomaskova@ih.cas.cz, pivokonska@ih.cas.cz,  
pivo@ih.cas.cz

Došlo 16.8.07, přepracováno 19.6.08, přijato 20.8.08.

Klíčová slova: frakcionace hliníku, frakcionace NOM, sklenicová optimalizační zkouška, úprava vody

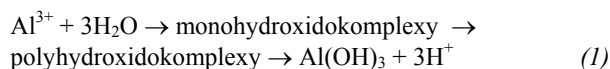
### Úvod

Organické látky přírodního původu (NOM – natural organic matter) jsou běžnou součástí povrchových zdrojů surové vody používaných pro úpravu na vodu pitnou. NOM představují různorodou skupinu látek, která zahrnuje huminové látky, proteiny, polysacharidy a další biopolymery<sup>1,2</sup>. Úprava surové vody s obsahem NOM je obvykle velmi problematická, výskyt vyšších koncentrací NOM může negativně ovlivňovat technologické postupy při úpravě vody. Závažným důvodem pro odstranění NOM je i skutečnost, že se tyto látky mohou po desinfekci (nejčastěji sloučeninami chlóru) transformovat na vedlejší produkty desinfekce vody s možnými karcinogenními účinky<sup>3</sup>. Pro surovou vodu s obsahem NOM (zejména huminového typu) jsou typické i další, z hlediska úpravy problematické vlastnosti, jako je nízký obsah vápníku, hořčičku a hydrogenuhlíčitanových iontů, nízká hodnota pH a kyselinové neutralizační kapacity – KNK<sub>4,5</sub>. Upravená voda pak často vykazuje nevyhovující senziorické vlastnosti jako je barva, chuť nebo zápach<sup>4</sup>.

Pro řadu povrchových vod se zvýšeným obsahem NOM (zejména huminového charakteru) je často typický také zvýšený obsah některých kovů, především pak hliníku<sup>5</sup>. Zvýšené koncentrace NOM a hliníku v surové vodě jsou často příčinou vyšších koncentrací tohoto kovu ve filtrátu, a to zejména v případech, kdy se jako destabilizační činidla používají hlinité soli (podrobněji viz další text). Především při nízkých hodnotách pH se může vlivem nedostatečné hydrolyzy použitého destabilizačního činidla zvyšovat koncentrace hliníku ve filtrátu. S vyšší reziduální koncentrací hliníku v upravené vodě souvisejí i některé problémy při zásobování pitnou vodou, jako je usazování produktů hydrolyzy hliníku v potrubí, následné snížení

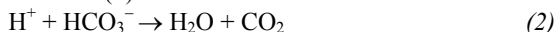
jejich průtokové kapacity a také zvýšení zákalu<sup>6</sup>. Dalším důvodem pro odstranění hliníku z pitné vody je jeho potenciální toxicita související s koncentrací a zastoupením jednotlivých sloučenin hliníku. Hliník se ve vodě vyskytuje v různých formách s odlišnou toxicitou. Běžná je monomerní forma (volný hlinitý ion), ale často se také objevují různé komplexy hliníku s rozpuštěnými organickými či anorganickými sloučeninami<sup>7</sup>. Toxické sloučeniny, zejména monomerní anorganické sloučeniny hliníku ve formě  $Al^{3+}$ ,  $AlOH^{2+}$  a  $Al(OH)_2^+$ , se ve větší míře začínají ve vodě objevovat, pokud hodnota pH vody poklesne pod 6.

Hledání optimálních způsobů úpravy vod se zvýšeným obsahem NOM je po dlouhou dobu věnována celosvětově značná pozornost. S ohledem na různorodé složení a obsah NOM v přírodních vodách je základem jejich účinného odstranění charakterizace, stanovení podílu a odstranitelnosti jednotlivých frakcí a následný výběr technologie úpravy vody a její optimalizace. Technologické procesy by měly být zaměřeny především na problematicky odstranitelné frakce NOM (cit.<sup>4,8</sup>). Existuje mnoho způsobů úpravy těchto typů vod, ale jako nejvýhodnější se stále jeví chemický způsob úpravy založený na destabilizaci a agregaci částic s následnou separací na pískových filtrech. Podmínkou produkce kvalitní pitné vody je však důsledná optimalizace chemických a fyzikálních parametrů ovlivňujících úpravu (reakční pH, typ a dávka destabilizačního činidla). Pro úpravu surové vody s vysokou koncentrací NOM se většinou používají hlinité destabilizační činidla, protože rozmezí hodnot pH, kdy jsou hlinité činidla maximálně účinná (pH 5,8–6,2) se překrývá s optimální hodnotou pH pro odstranění NOM (pH 5,0–6,5)<sup>9</sup>. Hlinité soli používané jako destabilizační činidla po nadávkování do vody disociují a hydratují za tvorby hydroxidokomplexů. Hydroxidokomplexy jsou schopny polymerace, vytvořené polymery nesou na svém povrchu náboj (s opačným znaménkem než mají koloidní částice obsažené ve vodě) a specificky se adsorbují na cizích površích<sup>10</sup>. Hydrolyza probíhá jako vratná reakce, je značně závislá na iontové síle, teplotě a pH vody a na koncentraci použitého destabilizačního činidla. Hydrolyzu hlinitých iontů probíhající po přidání jejich solí do vody můžeme popsat rovnicí (1).



Při hodnotách pH pod 4,5 převažuje v roztoku z rozpuštěných forem hliníku jednoduchý hydratovaný ion  $Al^{3+}$ , při hodnotách pH nad 8,5 jsou pak dominantní formou výskytu  $Al^{III}$  aniontové hydroxidokomplexy. Hydrolyza dále pokračuje polymeračními reakcemi za vzniku kladně nebo záporně nabitých polyhydroxidokomplexů, mezi něž patří např.  $[Al_2(OH)_2]^{4+}$  a  $[Al_7(OH)_{17}]^{4+}$ . Nízkomolekulární polyhydroxidokomplexy jsou rozpuštěné, se zvyšující se molekulovou hmotností nabývají koloidního charakteru a vylučuje se tuhá fáze, hydratovaný oxid hlinitý  $Al_2O_3 \cdot xH_2O$  – amorfni  $Al(OH)_3$  (cit.<sup>5,10,11</sup>). Nehydrolyzované ionty Al a neagregované produkty částečné hydrolyzy přítomné v rozpustné formě nejsou v procesu úpravy

zachyceny a zhoršují jakost upravené vody. Částečně agregované produkty hydrolyzy přítomné většinou v koloidní formě mohou být zčásti odstraněny na pískových filtrech<sup>12</sup>. Při hydrolyze vznikají také vodíkové ionty, které jsou neutralizovány ve vodě přítomnými hydrogenuhličitaný podle rovnice (2).



Pokud je ale přirozená neutralizační kapacita vody vyčerpána, snižuje se vlivem hydrolyzy pH vody, což následně vede k jejímu zpomalení či zastavení. V takovém případě je třeba pH vody udržovat ve vhodné oblasti např. dávkováním vápna nebo sody. Vliv hodnoty pH vody na průběh destabilizace je výrazný a projevuje se následujícím způsobem. Hodnota pH ovlivňuje velikost náboje částic a jejich strukturu a vedle toho určuje také typ převládajícího hydroxidopolymeru, charakterizovaného sorpčními schopnostmi a velikostí náboje<sup>11</sup>. Při optimalizaci chemické úpravy vody je hledána taková hodnota pH, při které je schopný destabilizace největší podíl obsažených NOM. Stanovení optimálních podmínek úpravy vody se provádí sklenicovou optimalizační zkouškou<sup>13</sup> (viz kap. Experimentální část).

## Experimentální část

### Sklenicová optimalizační zkouška

Optimalizační testy se surovou vodou z údolní nádrže Fláje v Krušných horách byly prováděny sklenicovou optimalizační zkouškou na osmimístné míchací koloně LMK 8 (Ústav pro hydrodynamiku AV ČR, ČR) s pádlovými míchadly. Vzhledem k charakteru surové vody (pH 6,61;  $\text{KNK}_{4,5}$  0,20  $\text{mmol l}^{-1}$ ) byla při úpravě nutná předalkalizace pomocí  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Jako destabilizační činidlo byl použit síran hlinitý  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ . Intenzita míchání (gradient rychlosti) byla zvolena v souladu s již dříve publikovanými výsledky<sup>14</sup>. Při sklenicových zkouškách byl jako homogenizační zvolen gradient rychlosti  $G = 400 \text{ s}^{-1}$  (doba aplikace 1 min) a jako agregační pak gradient  $G = 100 \text{ s}^{-1}$  (doba aplikace 15 min). Po ukončení míchání a 60 min sedimentace byly odebrány vzorky pro stanovení vybraných parametrů sloužících k hodnocení účinnosti procesu úpravy. Koncentrace organických látek byla měřena jako  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$  (chemická spotřeba kyslíku manganistanem), TOC a DOC (celkový resp. rozpuštěný organický uhlík; měřeno na přístroji TOC- $V_{\text{CPH}}$  Shimadzu analyzer). Mez stanovitelnosti koncentrace DOC byla  $10 \mu\text{g l}^{-1}$ . Dalšími sledovanými parametry byly frakce hliníku a NOM, pH a  $\text{KNK}_{4,5}$ . U jednotlivých vzorků byla dále měřena absorbance při vlnové délce 254 nm ( $\text{UV}_{254}$ ). Organické látky, které obsahují aromatickou strukturu nebo systém konjugovaných dvojných vazeb, absorbují světlo v UV oblasti, a proto je absorbance při 254 nm vhodnou charakteristikou zejména pro vody se zvýšenou koncentrací huminových látek<sup>15</sup>. Z parametrů DOC a  $\text{UV}_{254}$  byla vypočtena hodnota specifické UV absorbance = SUVA, tj.

podíl absorbance vzorku při 254 nm a koncentrace rozpuštěného uhlíku (DOC) v tomto vzorku<sup>16</sup>.

$$\text{SUVA} = \frac{A_{254}[\text{cm}^{-1}] \cdot 100}{\text{DOC}[\text{mg l}^{-1}]} \quad (3)$$

Hodnota SUVA udává poměr mezi hydrofobními a hydrofilními frakcemi NOM; čím je hodnota SUVA vyšší, tím je vyšší i zastoupení hydrofobních frakcí. Vysoké hodnoty SUVA také naznačují zvýšenou možnost tvorby vedlejších produktů desinfekce. Podle hodnoty SUVA se rozlišují tři typy přírodních organických vod. Hodnota SUVA vyšší než 4 signalizuje převahu přírodních organických látek huminového typu, které jsou poměrně hydrofobní, aromatické s vysokými molekulovými hmotnostmi. Hodnota SUVA v rozmezí 2 až 4 naznačuje přítomnost směsi huminových látek a dalších NOM, tj. hydrofilních a hydrofobních látek o různé molekulové hmotnosti. Pokud je hodnota SUVA nižší než 2, pak jsou ve vodě přítomny hlavně látky nehumínového typu, které jsou hydrofilní, málo aromatické a s nižšími molekulovými hmotnostmi<sup>16</sup>.

Postupy stanovení všech základních sledovaných parametrů jsou podrobně popsány v literatuře<sup>5</sup>. Při fyzikálně-chemických stanoveních se používaly chemikálie analytické čistoty a všechna stanovení byla prováděna nejméně třikrát, s chybou měření pod 5 %.

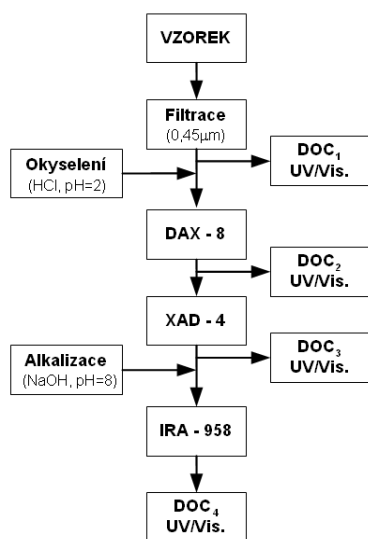
### Metodika frakcionace

Při optimalizaci surové vody s obsahem NOM je vhodné řídit technologický proces v závislosti na obsahu a složení NOM. Obdobně je při zvýšeném obsahu hliníku v surové vodě nebo při použití hlinitých destabilizačních činidel výhodné znát jednotlivé formy výskytu hliníku či jejich transformace v průběhu technologického procesu. Znalost výskytu jednotlivých frakcí NOM a Al umožňuje následně optimalizovat jednotlivé technologické postupy tak, aby bylo možné účinně odstranit problematické komponenty NOM i Al.

### Frakcionace přírodních organických látek

Nejběžnější frakcionační metodiky umožňují dělení NOM na čtyři skupiny látek: silně hydrofobní kyseliny (VHA), slabě hydrofobní kyseliny (SHA), hydrofilní nabitě (CHA) a hydrofilní neutrální látky (NEU)<sup>17</sup>, viz obr. 1. Frakcionace NOM je založena na principu sorpční chromatografie a iontové výměny<sup>1,18</sup>. Frakce VHA zahrnuje látky huminového typu s převahou huminových kyselin, frakce SHA je tvořena látkami huminového typu s převahou fulvokyselin, frakce CHA je tvořena kyselými (převážně směs různých hydroxykyselin) nebo zásaditými (zejména látky proteinového typu) látkami nehumínového typu, frakce NEU pak představuje látky bez náboje, zejména polysacharidy.

Průběh frakcionace NOM je následující: vzorek surové vody se předupraví filtrací přes 0,45  $\mu\text{m}$  membránový



Obr. 1. Schéma frakcionace NOM

filtr, při níž se odstraní suspendované a koloidní částice. U takto připraveného vzorku se dále provede analýza obsažených organických látek (DOC<sub>1</sub>) a zjistí absorbance v UV/Vis oblasti. V další fázi se vzorek okyselí koncentrovanou HCl (pH 2) a poté aplikuje na kolonu s náplní Supelite DAX-8 (Sigma-Aldrich, USA). Na sorbentu DAX-8 se zachytí silně hydrofobní frakce VHA (humínové kyseliny). V přirozených podmínkách povrchových vod mají humínové kyseliny hydrofilní charakter, ale při kyselém pH (pH 2) se jejich molekuly rozbalují a zpřístupňují se hydrofobní struktury umístěné uvnitř molekuly. Zachyt huminových kyselin ve struktuře sorbentu je způsoben povrchovou sorpcí slabými vazebnými interakcemi, jako jsou van der Waalsovy síly nebo vodíkové vazby<sup>19,20</sup>.

Část eluentu z první kolony je dále odebrána pro analýzu DOC<sub>2</sub> a UV/Vis absorbanci. Zbylá část eluentu je následně vedena na kolonu s polymerem Amberlite XAD-4 (Sigma-Aldrich, USA). V tomto sorbentu se zachytí slabě hydrofobní frakce SHA (fulvokyseliny). Fulvokyseliny mají nižší molekulové hmotnosti a výrazně kyselější charakter než huminové kyseliny<sup>21</sup>. Princip jejich zachycení na sorbentu opět spočívá v působení slabých vazebných interakcí. Na výtoku z kolony je provedena analýza DOC<sub>3</sub> a UV/Vis absorbance. Zbylé množství vzorku je po úpravě pH roztokem NaOH (pH 8) přivedeno na chromatografickou kolonu se slabě bazickým anexem Amberlite IRA-958 (Sigma-Aldrich, USA). V tomto sorbentu se zachytí frakce CHA, tedy nabitě hydrofilní látky. V tomto případě se však nezachytí sorpcí, ale iontovou výměnou. Dochází ke specifickým interakcím mezi povrchovými karboxylovými a hydroxyskupinami NOM a funkčními skupinami ionexu<sup>19, 20, 22</sup>. Po průchodu vzorku kolonou je stanoveno DOC<sub>4</sub> a absorbance UV/Vis. V eluentu prošlém všemi kolonami zůstává obsažena pouze frakce NEU. Koncentrace jednotlivých frakcí organických látek se sta-

noví pomocí následujících rovnic:

$$\text{DOC}_{\text{VHA}} = \text{DOC}_1 - \text{DOC}_2 \quad (4)$$

$$\text{DOC}_{\text{SHA}} = \text{DOC}_2 - \text{DOC}_3 \quad (5)$$

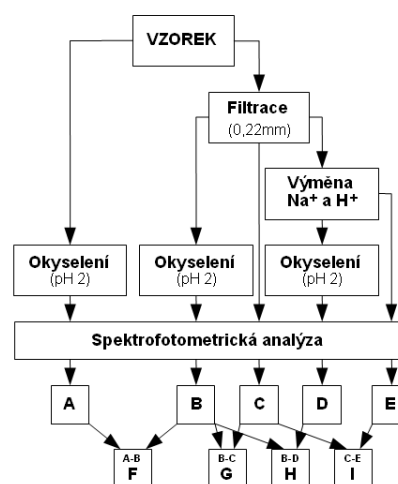
$$\text{DOC}_{\text{CHA}} = \text{DOC}_3 - \text{DOC}_4 \quad (6)$$

$$\text{DOC}_{\text{NEU}} = \text{DOC}_4 \quad (7)$$

### Frakcionace hliníku

Frakcionace hliníku je založena na záchytu jednotlivých forem Al na vhodném ionexu. Na katexech se zachytí všechny kladně nabitě anorganické formy Al, a naopak organické komplexy Al, které mají negativní náboj nebo jsou bez náboje, kolonou procházejí<sup>23</sup>. Pro stanovení koncentrace hliníku bylo použito spektrofotometrické stanovení s pyrokatecholovou violetí PCV, které je dostatečně citlivé a umožňuje stanovovat hliník až do koncentrací 2 µg l<sup>-1</sup> (cit. 5). Ze zjištěných výsledků byla jako mez stanovitelnosti určena koncentrace 5 µg l<sup>-1</sup> hliníku. Vlastní frakcionace hliníku byla provedena za použití upravené metodiky publikované van Benschotenem a Edzwaldem<sup>24</sup>.

Ve vzorcích s obsahem Al se stanovují následující frakce hliníku (viz obr. 2): **A** – celkový reaktivní Al (okyselení nefiltrovaného vzorku kyselinou dusičnou na pH 2 po dobu minimálně 60 min), **B** – celkový rozpuštěný Al (filtrace přes 0,22 µm membránový filtr Millipore, filtrát okyselen a analyzován), **C** – rozpuštěný monomerní Al (vzorek zfiltrován (Millipore 0,22 µm) a filtrát analyzován bez okyselení), **D** – rozpuštěný organický Al (vzorek zfiltrován (Millipore 0,22 µm), filtrát uveden na kolonu se silně kyselým katexem v kombinované Na<sup>+</sup> a H<sup>+</sup> formě (Noromit 001\*7, ERspol, ČR), zvolená rychlost průtoku vzorku kolonou – 2,7 ml min<sup>-1</sup> ml<sup>-1</sup> ionexu, eluent okyselen a analyzován), **E** – rozpuštěný organický monomerní Al (vzorek zfiltrován (Millipore 0,22 µm), filtrát uveden na kolonu se silně kyselým katexem v kombinované Na<sup>+</sup> a H<sup>+</sup> formě (Noromit 001\*7, ERspol, ČR), eluent analyzo-



Obr. 2. Schéma frakcionace hliníku

ván bez předcházejícího okyselení). Další frakce byly stanoveny výpočtem: **F** – suspendovaný Al (rozdíl celkového reaktivního a celkového rozpuštěného hliníku A–B), **G** – polymerní, koloidní a silně vázaný organický Al (rozdíl mezi celkovým rozpuštěným a rozpuštěným monomerním hliníkem B–C), **H** – rozpuštěný anorganický Al (rozdíl mezi celkovým rozpuštěným a organickým rozpuštěným hliníkem B–D), **I** – rozpuštěný anorganický monomerní Al (rozdíl mezi rozpuštěným monomerním a rozpuštěným organicky vázaným hliníkem C–E).

## Výsledky a diskuse

Parametry kvality surové vody z nádrže Fláje jsou uvedeny v tabulce I. Z hodnot je patrné, že jde o vodu s vysokým obsahem organických látek (celková koncentrace DOC 6,68 mg l<sup>-1</sup>) s dominantním zastoupením frakce VHA (humínové kyseliny), která tvoří cca 54 % z celkového obsahu organických látek. Zjištěná hodnota SUVA je 3,04 m<sup>-1</sup> mg<sup>-1</sup> l, ta indikuje převahu hydrofobních huminových látek. Koncentrace přirozeného hliníku zjištěná v surové vodě je 0,095 mg l<sup>-1</sup>, dominantní formu představuje rozpuštěný organický hliník, který tvoří 57 % z celkového reaktivního hliníku.

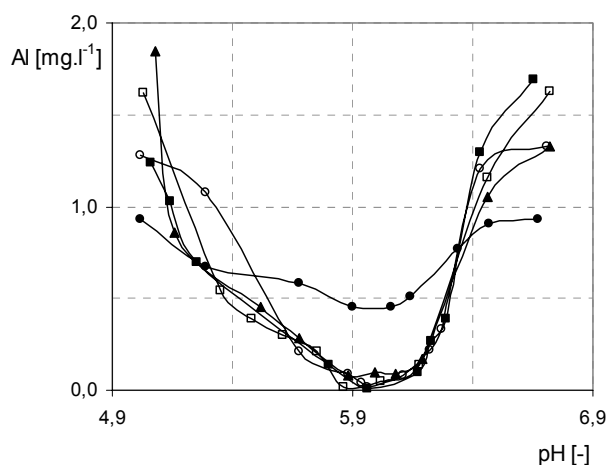
Tabulka I  
Parametry surové vody (Fláje 20.9.2006)

Parametr	Jednotka	Hodnota
pH	–	6,61
KNK <sub>4,5</sub>	mmol l <sup>-1</sup>	0,20
CHSK <sub>Mn</sub>	mg l <sup>-1</sup>	6,05
TOC	mg l <sup>-1</sup>	6,96
DOC	mg l <sup>-1</sup>	6,68
DOC <sub>VHA</sub>	mg l <sup>-1</sup>	3,61
DOC <sub>SHA</sub>	mg l <sup>-1</sup>	1,28
DOC <sub>CHA</sub>	mg l <sup>-1</sup>	0,06
DOC <sub>NEU</sub>	mg l <sup>-1</sup>	1,73
UV <sub>254</sub>	–	0,20
SUVA	m <sup>-1</sup> mg <sup>-1</sup> l	3,04
Al	mg l <sup>-1</sup>	0,095
Al <sub>A</sub>	mg l <sup>-1</sup>	0,100
Al <sub>B</sub>	mg l <sup>-1</sup>	0,080
Al <sub>C</sub>	mg l <sup>-1</sup>	0,060
Al <sub>D</sub>	mg l <sup>-1</sup>	0,055
Al <sub>E</sub>	mg l <sup>-1</sup>	0,045
Al <sub>F</sub>	mg l <sup>-1</sup>	0,020
Al <sub>G</sub>	mg l <sup>-1</sup>	0,020
Al <sub>H</sub>	mg l <sup>-1</sup>	0,025
Al <sub>I</sub>	mg l <sup>-1</sup>	0,015

Protože účinnost destabilizace organických látek v upravené vodě je značně závislá na hodnotě pH, součástí každé série sklenicových testů musí být současně s optimalizací dávky destabilizačního činidla (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18 H<sub>2</sub>O) i optimalizace reakčního pH, resp. dávky alkalizačního činidla, v našem případě Ca(OH)<sub>2</sub>.

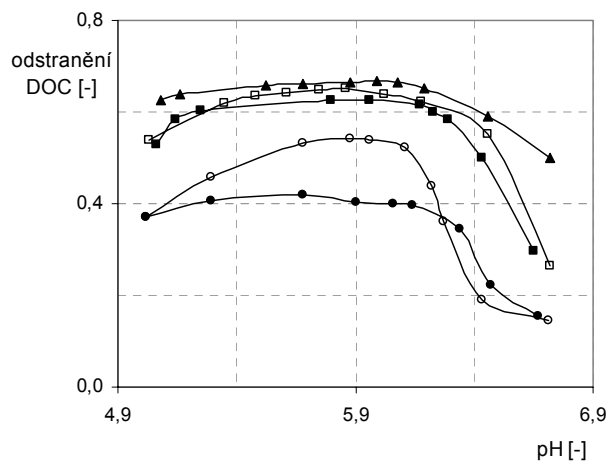
Na obr. 3 a 4 je znázorněna optimalizace pH při sklenicových testech s různými dávkami destabilizačního činidla. Účinnost procesu byla hodnocena zbytkovou koncentrací hliníku (Al) a organických látek (DOC).

Z výsledků optimalizace pH je patrné, že nejvyšších účinností úpravy vody je dosahováno v poměrně úzkém



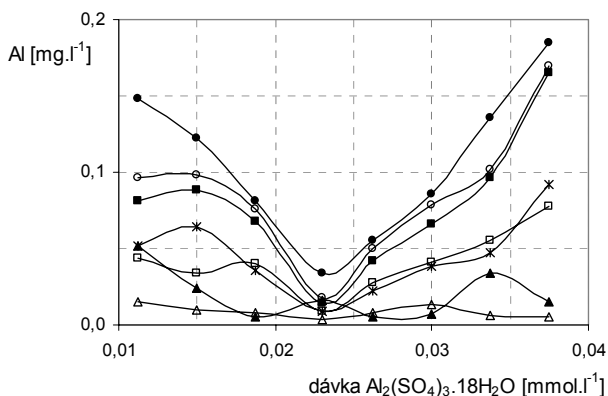
Obr. 3. Optimalizace reakčního pH a dávky síranu hlinitého podle zbytkového Al Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18 H<sub>2</sub>O [mmol l<sup>-1</sup>]

—●— 0,015 —○— 0,023 —■— 0,030 —□— 0,038 —▲— 0,045

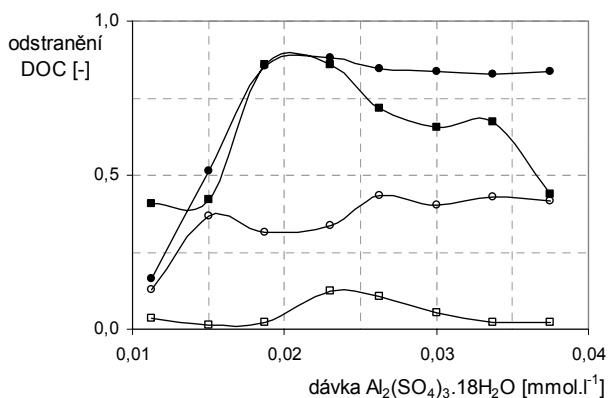


Obr. 4. Optimalizace reakčního pH a dávky síranu hlinitého podle účinnosti odstranění DOC Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18 H<sub>2</sub>O [mmol l<sup>-1</sup>]

—●— 0,015 —○— 0,023 —■— 0,030 —□— 0,038 —▲— 0,045



Obr. 5. Reziiduální koncentrace vybraných Al frakcí  
 —●— A —○— B —■— C —□— D —▲— F —△— G —\*— H



Obr. 6. Účinnost odstranění NOM frakcí  
 —●— VHA —○— SHA —■— CHA —□— NEU

rozmezí hodnot pH 5,8–6,2. Zjištěný rozsah pH odpovídá optimální odstranitelnosti obou hodnocených parametrů, přičemž organické látky jsou s vysokou účinností odstraňovány i při pH pod 5,8. Jako optimální dávka byla zjištěna hodnota 0,023 mmol l<sup>-1</sup> síranu hlinitého při dávce vápna 0,062 mmol l<sup>-1</sup>.

Dalším způsobem vyhodnocení sklenicových testů je zhodnocení odstranitelnosti jednotlivých frakcí NOM a Al v závislosti na měnících se dávkách destabilizačního činidla (dávky destabilizačního činidla jsou uváděny v milimolech činidla na litr upravované vody). Na obr. 5 je znázorněna účinnost odstranění frakcí NOM a na obr. 6 jsou uvedeny zbytkové koncentrace vybraných frakcí hliníku. U frakcí hliníku nelze uvést účinnosti odstranění jako u NOM, protože u některých frakcí Al (v důsledku dávkování hlinitého destabilizačního činidla) druhotně narůstají v upravené vodě jejich koncentrace. To se týká zejména rozpuštěného anorganického a suspendovaného hliníku.

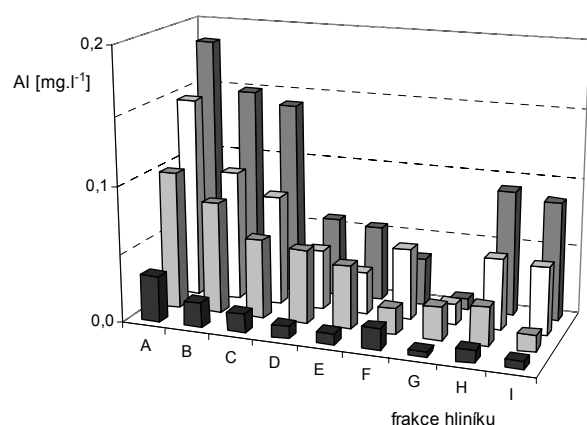
Z obr. 5 je patrné, že frakce VHA a CHA jsou při optimální dávce 0,023 mmol l<sup>-1</sup> Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18 H<sub>2</sub>O odstra-

ňovány s vysokou účinností, 88 resp. 83 %. Účinnost odstranění frakce SHA je 34 %. Naopak frakce NEU je odstraňována jen v malé míře (méně než 13 %). Zbytkové koncentrace všech frakcí hliníku je v porovnání s NOM ještě výrazněji závislá na dávce destabilizačního činidla a hodnotě reakčního pH. Při optimálně zvolené dávce 0,023 mmol l<sup>-1</sup> síranu hlinitého jsou však zbytkové koncentrace všech frakcí hliníku velmi nízké.

Obr. 7 zobrazuje zastoupení frakcí hliníku v surové vodě, po přidání optimální dávky síranu hlinitého (0,023 mmol l<sup>-1</sup>), v oblasti poddávkované (tedy při dávce 0,011 mmol l<sup>-1</sup>) a předdávkované (0,038 mmol l<sup>-1</sup>). Z výsledků je patrný značný vliv dávky destabilizačního činidla na zastoupení jednotlivých frakcí hliníku.

V oblasti optimální dávky destabilizačního činidla je koncentrace celkového zbytkového hliníku i jednotlivých frakcí hliníku velmi nízká. Mírné zvýšení je patrné pouze u koncentrace suspendovaného hliníku, které je pravděpodobně způsobeno nedostatečnou separací vytvořených agregátů. Zastoupení jednotlivých frakcí se částečně liší v závislosti na dávce destabilizačního činidla. Při poddávkování se výrazně zvyšuje koncentrace anorganického hliníku. Tato skutečnost je pravděpodobně způsobena nedostatečnou tvorbou agregátů, kdy část síranu hlinitého zůstává v neagregované formě a hliník se do upravené vody dostává v rozpuštěné anorganické formě. Při vyšší dávce destabilizačního činidla než je optimální, je většina zbytkového hliníku ve formě nehydrolyzované iontové a v menší míře pak také tvoří komplexy nehydrolyzovaného hliníku s organickými látkami. I v tomto případě výrazně narůstá koncentrace rozpuštěného anorganického hliníku<sup>12</sup>.

Tabulka II shrnuje kvalitu upravené vody při použití optimální dávky síranu hlinitého. Porovnáním jednotlivých parametrů v tab. II s totožnými parametry v tab. I (kvalita surové vody) je zřejmé, že po úpravě se vlastnosti vody značně změnily. Velmi výrazný pokles je patrný u obsahu



Obr. 7. Srovnání zastoupení frakcí Al v surové a ve vodě upravené různými dávkami destabilizačního činidla

■ optimalně upraveno □ surová voda □ poddávkováno  
 ■ předdávkováno

Tabulka II

Parametry optimálně upravené vody (dávka síranu hlinitého 0,023 mmol l<sup>-1</sup>)

Parametr	Jednotka	Hodnota	Parametr	Jednotka	Hodnota
pH	–	5,88	Al	mg l <sup>-1</sup>	0,030
KNK <sub>4,5</sub>	mmol l <sup>-1</sup>	0,21	Al <sub>A</sub>	mg l <sup>-1</sup>	0,035
CHSK <sub>Mn</sub>	mg l <sup>-1</sup>	1,57	Al <sub>B</sub>	mg l <sup>-1</sup>	0,020
TOC	mg l <sup>-1</sup>	3,50	Al <sub>C</sub>	mg l <sup>-1</sup>	0,015
DOC <sub>celk.</sub>	mg l <sup>-1</sup>	2,80	Al <sub>D</sub>	mg l <sup>-1</sup>	0,010
DOC <sub>VHA</sub>	mg l <sup>-1</sup>	0,43	Al <sub>E</sub>	mg l <sup>-1</sup>	0,010
DOC <sub>SHA</sub>	mg l <sup>-1</sup>	0,85	Al <sub>F</sub>	mg l <sup>-1</sup>	0,015
DOC <sub>CHA</sub>	mg l <sup>-1</sup>	0,01	Al <sub>G</sub>	mg l <sup>-1</sup>	0,005
DOC <sub>NEU</sub>	mg l <sup>-1</sup>	1,51	Al <sub>H</sub>	mg l <sup>-1</sup>	0,010
UV <sub>254</sub>	–	0,05	Al <sub>I</sub>	mg l <sup>-1</sup>	0,005
SUVA	m <sup>-1</sup> mg <sup>-1</sup> l	1,78			

organických látek (TOC a CHSK<sub>Mn</sub>) a u koncentrace celkového hliníku.

Z výsledků frakcionace NOM je patrné, že i zastoupení jednotlivých frakcí NOM se výrazně změnilo. Ve vzorcích surové vody původně převažuje frakce VHA a nejméně je zastoupena frakce CHA. V upravené vodě pak převládá frakce NEU (tvoří cca polovinu zbytkového DOC), naopak podíl VHA frakce významně klesl. Tyto rozdíly jsou dány různou účinností odstranění jednotlivých frakcí NOM (viz obr. 5). Účinnost odstranění frakcí NOM je zpravidla nejvyšší v oblasti optimalizovaných reakčních podmínek, jen frakce SHA je lépe odstraňována v oblasti s vyšší dávkou destabilizačního činidla. Z výsledků frakcionace vyplývá, že chemickou úpravou se u daného typu surové vody nejlépe odstraňují frakce VHA a CHA, nejproblematictější z hlediska odstranění fyzikálně-chemickou úpravou se jeví frakce NEU. Tyto výsledky potvrzují teorii, že vysokomolekulární NOM jsou většinou úpravárenských procesů z vody snáze odstranitelné než nízkomolekulární<sup>25</sup> a huminové látky jsou obvykle lépe odstranitelné než nehuminové organické látky, které jsou součástí NOM<sup>26</sup>. Také hodnota parametru SUVA, která v upravené vodě dosahuje hodnoty 1,78 m<sup>-1</sup> mg<sup>-1</sup> l, naznačuje, že se obsah zejména hydrofobních látek huminového typu snížil, a že v upravené vodě převažují látky hydrofilní<sup>16</sup>.

Koncentrace jednotlivých frakcí hliníku v surové a v upravené vodě jsou také odlišné. Zatímco v surové vodě je nejvíce zastoupena frakce rozpuštěného organického hliníku (odpovídá i vyšším hodnotám DOC a CHSK<sub>Mn</sub> v surové vodě), v upravené vodě převažuje frakce suspendovaného hliníku (při optimálních reakčních podmínkách). Při dávkách mimo oblast optima (poddávování a předávování destabilizačního činidla) se výrazně zvyšuje poměrné zastoupení především frakce anorganického hliníku. Také koncentrace frakce suspendovaného hliníku ve srovnání se surovou vodou mírně vzrostla. Z výsledků je patrné, že při optimálních reakčních podmínkách jsou téměř

všechny frakce hliníku odstraňovány s vysokou účinností (nad 50 %), zejména frakce organického rozpuštěného hliníku se v upravené vodě nacházejí již ve velmi nízkých koncentracích, což souvisí i s vysokou účinností odstranění frakcí organických látek VHA, CHA a SHA.

## Závěry

Z výsledků vyplývá, že při dodržení optimálních reakčních podmínek pro úpravu daného typu surové vody lze dosáhnout vysokých účinností separace NOM, a tím zaručit i vhodnou kvalitu pitné vody. Při optimalizaci podmínek chemické úpravy povrchových vod se zvýšeným obsahem huminových látek se jako velice výhodné ukazuje použití metody frakcionace NOM. Frakcionační technika umožňuje určit, které typy NOM se chemickou úpravou obtížně odstraňují a pro tyto látky je následně možné zvolit další způsob doúpravy, např. membránovou filtrací nebo sorpcí na aktivním uhlí<sup>3</sup>.

Z výsledků frakcionace NOM je patrné, že v surové vodě převažuje frakce VHA (huminové kyseliny), která tvoří 54 % ze všech přítomných NOM. Frakce SHA (zejména fulvokyseliny) byla zastoupena z 19 %. Podíl frakce CHA (různorodá směs látek, často proteiny nebo hydroxykyseliny) na celkovém obsahu NOM se pohybuje okolo 1 % a frakce NEU (směs látek bez náboje, často sacharidového typu) tvoří 26 % z přítomných NOM. Pro úpravu surové vody z nádrže Fláje je při odběru dne 20.9.2006 jako optimální dávka síranu hlinitého určena dávka 0,023 mmol l<sup>-1</sup> při dávkce vápna 0,062 mmol l<sup>-1</sup>. Optimalizací dávek alkalizačního a destabilizačního činidla a optimalizací hodnoty reakčního pH je dosaženo téměř 60% účinnosti odstranění všech přírodních organických látek přítomných v surové vodě a rovněž účinnost odstranění celkového hliníku je vysoká (70 %). Z přítomných organických látek je s nejvyšší účinností odstraňována frakce VHA, s velkou účinností také frakce CHA

a naopak problematické je odstranění frakce NEU, která ani při optimálních reakčních podmínkách není odstraňována s příliš vysokou účinností.

Z výsledků frakcionace hliníku je patrné, že při optimálně zvolené dávce destabilizačního činidla ( $0,023 \text{ mmol l}^{-1}$ ) je dosaženo velmi nízkých zbytkových koncentrací všech sledovaných forem hliníku. S nejvyšší účinností jsou odstraňovány rozpuštěné organické, polymerní a koloidní formy hliníku (75–85 %). V upravené vodě převažuje hliník ve formě suspendované (43 %) a významný je i podíl rozpuštěného anorganického hliníku (29 %).

*Práce je řešena v rámci grantového projektu GA ČR 103/07/0295 a výzkumného záměru ÚHAV ČR AV0Z20600510.*

#### LITERATURA

1. Leenheer J. A., Croue J. P.: *Environ. Sci. Tech.* 37, 18A (2003).
2. Pivokonský M., Klouček O., Pivokonská L.: *Water Res.* 40, 3045 (2006).
3. Krasner S. W., Amy G.: *JAWWA* 87, 93 (1995).
4. Matilainen A., Lindqvist N., Korhonen S., Tuhkanen T.: *Environ. Int.* 28, 457 (2002).
5. Nollé L. M. L. (ed.): *Handbook of Water Analysis*. 2. vyd. Taylor & Francis Group, New York, 2007.
6. Srinivasan P. T., Viraraghavan T., Subramanian K. S.: *Water SA* 25, 47 (1999).
7. Bi S., Yang X., Zhang F., Wang X., Zou G.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 370, 984 (2001).
8. Frimmel F. H.: *J. Contamin. Hydrol.* 35, 201 (1998).
9. Polasek P., Mutl S.: *Guidelines to Coagulation and Flocculation for Surface Waters*. 1. díl: Design principles for coagulation and flocculation. Marshalltown 1996.
10. Stumm W., Morgan J. J.: *Aquatic Chemistry*. 3. vyd. Wiley, New York 1996.
11. Pivokonský M.: *Kandidátská dizertační práce*. Univerzita Karlova, Praha 2002.
12. Žáček L.: *Odstraňování hliníku z huminových vod*. Práce a studie 190. Výzkumný ústav vodohospodářský T.G.M., Praha 1997.
13. Mutl S.: *Sklenicová optimalizační zkouška*. Metodická informace 17. Ministerstvo lesního a vodního hospodářství ČSR, Praha 1984.
14. Pivokonská L., Pivokonský M.: *Water Sci. Technol.-Water Supply* 6, 211 (2006).
15. Marhaba T. F., Pu Y.: *J. Hazard. Mater.* A73, 221 (2000).
16. Edzwald J. K., Tobiasson J. E.: *Water Sci. Technol.* 40, 63 (1999).
17. Chow C. W. K., Fabris R., Drikas M.: *J. Water Supply Technol. Aqua* 53, 85 (2004).
18. Thurman E. M., Malcolm R. L.: *Environ. Sci. Technol.* 15, 463 (1981).
19. Fu P. L. K., Symons J. M.: *JAWWA* 82, 70 (1990).
20. Bolto B., Dixon D., Eldridge R., King S., Linge K.: *Water Res.* 36, 5057 (2002).
21. Leenheer J. A., Wershaw R. L., Brown G. K., Reddy M. M.: *Appl. Geochem.* 18, 471 (2002).
22. Croue J. P., Violleau D., Bodaire C., Legube B.: *Water Sci. Technol.* 40, 207 (1999).
23. Clarke N., Danielsson L. G., Sparen A.: *Pure Appl. Chem.* 68, 1597 (1996).
24. Van Benschoten J. E., Edzwald J. K.: *J. AWWA* 82, 71 (1990).
25. Bennett L. E., Drikas M.: *Water Res.* 27, 1209 (1993).
26. Kim H. C., Yu M. J.: *Water Res.* 39, 4779 (2004).

**H. Tomášková, L. Pivokonská, and M. Pivokonský**  
(*Institute of Hydrodynamics, Academy of Sciences of Czech Republic, Prague*): **Application of Fractionation of Natural Organic Materials and Aluminium in Water Treatment Optimization**

The aim of this paper is to describe the efficiency of natural organic matter (NOM) and Al in water treatment. NOM can be removed from drinking water by chemical treatment based on its destabilization and aggregation. The coagulation conditions (dose of destabilization agent and pH) were optimized to obtain the maximum NOM and Al removal. Fractionation was used to improve the characterization of NOM and Al in the treated water. The fractionation could help in understanding which of the NOM and Al fractions are difficult to remove in water treatment. The raw water was taken from a water reservoir and tested in laboratory using jar tests. The optimized doses of destabilization agents are characterized by the lowest concentration of the total reactive Al and a low concentration of dissolved organic Al. The doses influence in particular the removal of charged hydrophilic and hydrophobic acid fractions. The efficiency of removal of neutral hydrophilic fraction was very low (13 %).