
VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ
V BRNĚ

Financováno Evropskou unií
NextGenerationEU

NÁRODNÍ PLÁN OBNOVY

MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FAKULTA CHEMICKÁ

FAKULTA STAVEBNÍ

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

Přednáška magisterského studijního programu JADERNÁ ENERGETIKA

TECHNOLOGIE A ANALÝZA VODY

1.1 Úvod do problematiky

Fyzikálně-chemické složení a vlastnosti vod

Fakulta chemická

doc. Mgr. Renata Komendová, Ph.D.

CC BY NC SA

VLASTNOSTI VODY

BY NC SA

VLASTNOSTI VODY

- mimořádné fyz.-chem. vlastnosti
- důsledek geometrie molekuly vody
- dipólový, polární charakter
  - příčina – rozdíl elektronegativit H a O
- dobrá rozpustnost polárních a iontových látek
- vznik vodíkových můstků
  - vodíkové vazby
  - sklon molekul vody sdružovat se do větších celků
  - příčina anomálií
- hustotní anomálie vody

BY NC SA

VLASTNOSTI VODY

Hustotní anomálie vody

- objemová roztažnost vody
- zahřívání vody
  - ↑T od 0°C do 3,98°C – objem vody se zmenšuje a hustota roste
  - normální stav – s rostoucí T roste V
  - hustota největší při 3,98°C
  - další ↑T → ↓ ρ, ↑ V
- ochlazování vody
  - ke dnu klesá voda o T 3,98°C (nejvyšší ρ)
  - chladnější voda u hladiny – zamrzání
- urychlování zvětrávacích procesů

BY NC SA

VLASTNOSTI VODY

Izotopové složení vody

- izotopy lehkého vodíku ^{1}H a kyslíku ^{16}O
- těžší stabilní izotopy ^{2}H (deuterium), ^{17}O, ^{18}O
- lehká voda
  - oba vodíky jsou protia, chemický vzorec je $^{1}H_2O$
- polotěžká voda
  - jeden vodík je protium a jeden deuterium, vzorec se dá zapsat jako HDO
- těžká voda
  - oba vodíky jsou deuteria, vzorec je $^{2}H_2O$, D_2O
  - v přírodě se nachází běžně ve směsi s normální vodou v nízké koncentraci
  - těžká voda sloužila ke konstrukci prvních atomových reaktorů
- tritiová voda
  - supertěžká voda, kdy jeden nebo oba vodíky jsou radioaktivně nestabilním tritiem (^{3}H, T)

BY NC SA

VLASTNOSTI VODY

Povrchové napětí, viskozita a tepelná vodivost

Teplota °C	Povrchové napětí mN/m	Viskozita mPa.s	Tepelná vodivost W/(m.K)
0	75,6	1,78	Kapalina0,564 Led 2,22
10	74,2	1,31	0,584
20	72,8	1,00	0,597
30	71,2	0,80	0,618
50	67,9	0,55	0,645
100	58,9	0,28	0,682

cc BY NC SA

VLASTNOSTI VODY

Termodynamické vlastnosti vody

- měrná tepelná kapacita
  - 3-10x větší než u většiny látek
- vysoká tepelná setrvačnost
  - klimatický vliv na transport tepla
  - moře - teplotní regulace Země
- fázový diagram vody
  - skupenské přeměny vody
- zamrznutí vody
  - nutná krystalizační centra
  - podchlazená ustálená voda
- skupenské teplo tání a varu
  - ↑výparné teplo (ochlazování teplokrevných živočichů)

BY NC SA

VLASTNOSTI VODY

Elektrolytická konduktivita

- konduktivita, (vodivost)
- míra koncentrace ionizovatelných anorganických a organických součástí vody
- přírodní a užitkové vody – míra obsahu anorganických elektrolytů (aniontů, kationtů)
  - neelektrolyty (Si, B) !
- průmyslové OV – vliv ionizovatelných OL
- konduktivita – kontrola výsledků chemického rozboru

BY NC SA

VLASTNOSTI VODY

Elektrolytická konduktivita

- konduktivita κ - převrácená hodnota odporu roztoku obsaženého mezi 2 elektrodami o ploše 1 m^2, které jsou od sebe vzdáleny 1 m
- $\kappa = 1 / \Omega$
- S/m, mS/m, μS/cm
  - 1 μS/cm = 0,1 mS/m
- závisí
  - na koncentraci iontů
  - nábojovém čísle
  - pohyblivosti
  - teplotě!

Druhy vod	Konduktivita mS/m
Destilovaná	0,05 – 0,3
Srážková	2 - 5
Povrchová	5 - 50
Vodovodní	5 - 100
Studniční	20 - 200
minerální	200 - 1000

CC BY NC SA

VLASTNOSTI VODY

Povrchové napětí

- vliv na fyz.-chem. a biologické vlastnosti vody
- kapilární voda (půdy)
- snížení povrchového napětí
  - pěnění (splavy)
  - vliv na život organismů
  - vliv na přestup O_2 difúzí
  - důvod – povrchově aktivní látky (tenzidy)
- tenzidy
  - přírodní - HA
  - antropogenní - OV
- povrchové napětí ≈ míra znečištění vody

CC BY NC SA

VLASTNOSTI VODY

Oxidačně-redukční potenciál

- vliv na formy výskytu prvků (pH)
- ox. – red. reakce ve vodách, sedimentech, kalech
  - O_2, O_3, CH_4, H_2S, CO_2, Cl_2
  - (l) - rozpuštěné látky vyskytující se v ox. stupních (sloučeniny S, N, Fe, Mn)
  - (s) - tuhé fáze prvků vyskytující se ve více ox. stupních ($FeCO_3$, $MnCO_3$, FeOOH, MnO_2)
- vliv na chemické procesy
- vliv na biochemické procesy
  - nitrifikace, denitrifikace, asimilace, disimilace, oxidace, redukce sloučenin S

- praxe – velice obtížné měření!

CC BY NC SA

VLASTNOSTI VODY

Oxidačně-redukční potenciál

- ox. – red. reakce
  - bez katalýzy velice pomalý průběh
  - ustalování potenciálu, dosažení rovnováhy – velice dlouhé
- anorganické systémy
  - aplikace výpočtů z ORP
  - automatizace technologických procesů
  - předpoklad – v systému převažuje jeden oxidačně-redukční pár, rce probíhá rychle
- biologické procesy - komplikace
  - probíhají ireverzibilní reakce
  - pouze orientační hodnoty ORP

CC BY NC SA

VLASTNOSTI VODY

Oxidačně-redukční potenciál

- měření ORP
  - jednoduché
  - zdlouhavé
  - složitá interpretace
- platinová x argentochloridová elda
  - doba měření - Pt elda – ustalování 1 hod>
  - čistota eldy
  - získané info - mV, T, pH

CC BY NC SA

VLASTNOSTI VODY

Oxidačně-redukční potenciál

- ORP přírodních vod
  - dán c rozp. O_2
  - $\downarrow$ c O_2 – ORP dle Fe(II) – Fe(III), Mn(II) – Mn(III, IV), H_2S – SO_4^{2-}, CH_4 – CO_2
- rozsah ORP v přírodních vodách
  - -500 mV až +500 mV
- dříve
  - aerobní (kyslíkaté, oxické)
  - anaerobní (bezkyslíkaté, anoxické)
  - s rozvojem procesů biologické nitrifikace a denitrifikace - anoxické
- procesy dle ORP

podmínky	ORP (mV)
obvyklý rozsah	-500 až + 500
aerobní	pozitivní
anaerobní	negativní
anoxické	150 až 250

CC BY NC SA

VLASTNOSTI VODY

Oxidačně-redukční potenciál

- anoxické podmínky
  - není přítomen rozp. kyslík
  - organotrofní mikroorganismy – pro ox. OL využívají NO_2^- a NO_3^-
  - redukce na elementární N_2
  - nevznikají typické produkty anaerobního metabolismu (CH_4, sulfidická S)
  - H_2S – vznik po vyčerpání O_2 a NO_2^- i NO_3^-
- heterogenní systémy voda-biomasa, voda-sediment, voda-kal
  - mikroaerobní podmínky – kyslík je měřitelný v (l), není už v (s)
- ORP
  - slouží k výpočtům poměrného zastoupení jednotlivých oxidačních stupňů daného prvku
  - slouží i k odhadu z chemického složení vod

CC BY NC SA

VLASTNOSTI VODY

Oxidačně-redukční potenciál

- kontrola chlorace vod
- geochemie vod
- vertikální hydrochemická zonálnost
- vylučování Fe z vody – kolmatace vrtů
- biologické procesy – reakce v následujícím pořadí
  - redukce Mn(III, IV) $\rightarrow$ Mn(II)
  - redukce NO_3^- $\rightarrow$ N_2 (g) (denitrifikace)
  - redukce Fe(III) $\rightarrow$ Fe(II)
  - redukce SO_4^{2-} $\rightarrow$ S(-II) a C_{org} $\rightarrow$ CH_4 (methanizace)
  - redukce N_2 $\rightarrow$ NH_4^+

CC BY NC SA

VLASTNOSTI VODY

Rozpustnost tuhých látek, plynů a kapalin ve vodě

- chemický přístup – existují nerozpustné látky
- hydrochemický přístup - všechny látky se částečně rozpouštějí
  - rozpustnost Hg 20 – 60 µg/l
  - NMH PiV Hg 1 µg/l
  - rozpustnost benzínu 20 – 150 mg/l
- množství a variabilita dle druhu vody
  - AV, PřV, PiV, MinV, OV…
- rozpustnost - ↑ mineralizace, ↑ iontová síla
- vliv T
  - endotermické rozpouštění - rozpustnost ↑ s ↑ T
  - exotermické rozpouštění – rozpustnost ↓ s ↑ T – $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $CaSO_4$, $CaCO_3$, $MgCO_3$, CaF_2, $FePO_4$
  - účinnější odstranění z vody za horka

CC BY NC SA

VLASTNOSTI VODY

Rozpustnost tuhých látek, plynů a kapalin ve vodě

- rozpustnost AL
  - tabelované hodnoty v dest. vodě
  - skutečná rozpustnost ve vodách - výpočty dle K_s
  - vliv vedlejších reakcí
- rozpustnost OL
  - pokud nepodléhají disociaci - ↓ vliv vedlejších reakcí
  - kyseliny, zásady – vliv pH
  - nedisociované formy se rozpouštějí méně

sloučenina	teplota	rozpustnost mg/l
anthracen	25	0,045
benzen	20	1740
benz(a)pyren	25	0,004
hexan	15	140
nitrobenzen	20	1900
oktan	15	15
tetraCM	20	800
toluen	20	500
triCM	20	8100

VLASTNOSTI VODY

Rozpustnost plynů

- Henryho zákon – rozpustnost plynu je při nízkých tlacích přímo úměrná parciálnímu tlaku daného plynu nad roztokem
  - pro málo rozpustné plyny
  - nereagující s rozpouštědlem
  - pro nízké tlaky
- podzemní vody - ↑T, ↑p
- roztoky elektrolytů, neelektrolytů - ↓ rozpustnost plynů
  - větší rozdíly až při celkové mineralizaci nad 1000 mg/l
  - mořská voda – rozpustnost O_2 o 20 % ↓
- hmotnostní koncentrace - jednotky mg/l
- vliv styku vody s atmosférou – vliv poměrného objemového zastoupení plynů
  - voda vy styku se vzduchem – rozpuštěno více dusíku než kyslíku, ačkoli je dusík málo rozpustný

CC BY NC SA

VLASTNOSTI VODY

Organoleptické vlastnosti vody

- organoleptické ukazatele
  - teplota, barva, zákal, pach, chuť
- organoleptické vlastnosti
  - takové vlastnosti, které jsou zjistitelné smyslovými orgány (zrak, čich, chuť)
  - jejich zkoušení – senzorická analýza
- výsledky analýz
  - vliv hodnotitele – zkušenost, vnímavost, zdravotní stav
  - potravinářství – dodržování zásad hodnocení
  - využití v analýze vody – spotřebitel pitné vody snadno zjistí změněnou kvalitu vody

21
BY NC SA

VLASTNOSTI VODY

Organoleptické vlastnosti vody

Teplota

- ukazatel jakosti a vlastností vody
- vliv na chemickou a biochemickou reaktivitu
- přírodní vody 0 – 30 °C
- údaj nezbytný při výpočtech, při analýzách
  - chemické rovnováhy (vápenato-uhličitá rovnováha)
  - agresivita vody
  - rozpustnost látek
  - toxicita různých forem (NH_3)

CC BY NC SA

VLASTNOSTI VODY

Organoleptické vlastnosti vody

Teplota podzemních vod

- T↑ s ↑hloubkou
- geotermický stupeň 33 m/K
- T lze v různých hloubkách odhadnout z chemického složení
  - rozpustnost modifikací SiO_2
  - vyhledávání geotermálních zdrojů E
- stálá T, ↓vliv ročního období
  - PodzV s mělkým oběhem – nestálá T
  - 10 m pod povrchem – 9,5°C (Evropa)
- kolísání T
  - pronikání AV, PV
  - nebezpečí kontaminace!

CC BY NC SA

VLASTNOSTI VODY

Organoleptické vlastnosti vody

Teplota povrchových vod

- vliv T na
  - rozp. O_2
  - biochemické procesy
  - schopnost samočištění!
- T<5° - zpomalení procesů
- tepelné znečištění PV
  - vypouštění OV – T!
  - PV – nesmí být překročena T 25°C, narůst T max o 3 °C
- průměrná celoroční T v tocích v ČR 10°C
- teplotní stratifikace PV (viz Druhy vod)

CC BY NC SA

VLASTNOSTI VODY

Organoleptické vlastnosti vody

Teplota pitné vody

- ideální T 8 - 12 °C
  - T > 15° neosvěžuje
  - T < 5° může poškodit GIT

Teplota závlahové vody

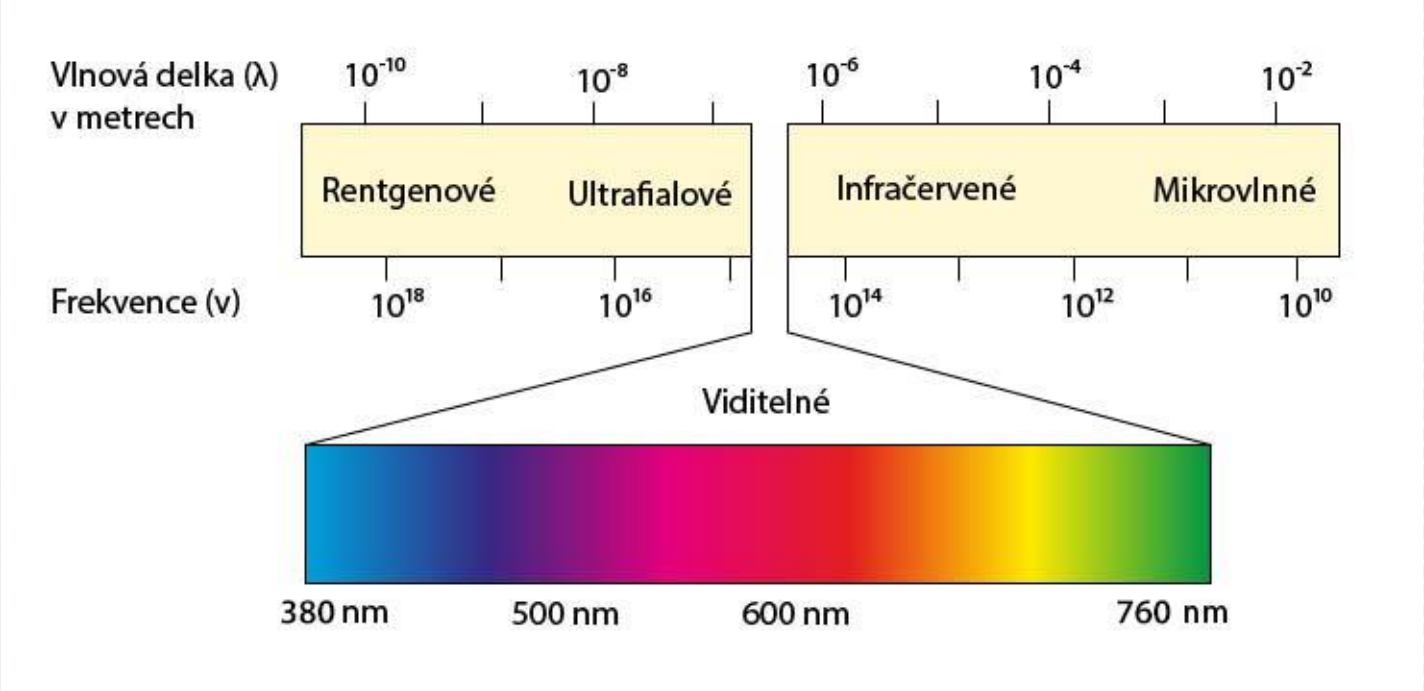
- vyšší než T půdy
  - jaro 10 – 15°C
  - léto 15 – 25 °C
- vliv
  - rozdíl T vody a ovzduší
  - druh kultury, růstová fáze
  - způsob závlahy

BY NC SA

VLASTNOSTI VODY

Organoleptické vlastnosti vody

Barva



BY NC SA

VLASTNOSTI VODY

Organoleptické vlastnosti vody

Barva

- absorpční spektrum vody
  - VIS – neabsorbuje
  - delší λ - 1000 nm značná absorpce (dostatečná hloubka – modrá)
- barva přírodního původu
  - HA, FA, RL
  - NL (jíl, fytoplankton)
- barva antropogenního původu
  - OV
  - výroba barviv, textilní průmysl

CC BY NC SA

VLASTNOSTI VODY

Organoleptické vlastnosti vody

Barva

- skutečná barva
  - RL, 0,45 μm
- zdánlivá barva
  - barevnost RL i NL
  - eutrofizované vody - zelená, zelenomodrá – sinice, řasy (filtrace)
- prahová koncentrace barvy
  - hmotnostní c látky, která způsobuje právě postižitelnou barvu vody
- vliv pH, ORP, odbarvování vody (mm)

28

BY NC SA

VLASTNOSTI VODY

Organoleptické vlastnosti vody

Zákal

- snížení průhlednosti vody NL
- důležitý parametr – PiV, UV, výrobní voda (potravinářský, papírenský, textilní průmysl)
  - nežádoucí
- AL, OL
- přírodní původ
  - jílové minerály, hydratované oxidy Fe a Mn, bakterie, plankton, detrit
- antropogenní původ
  - OV

29

CC BY NC SA

VLASTNOSTI VODY

Organoleptické vlastnosti vody

Zákal

- podzemní vody
  - zřídka, AL
- povrchové vody
  - splachy z půdy (jíly)
  - plankton
  - dnové sedimenty
- splaškové OV
  - OL

30

BY NC SA

VLASTNOSTI VODY

Organoleptické vlastnosti vody

Pach

- prvotní indikace znečištění vod
- nemusí být zdravotně závadná
- znehodnocení PiV
- vliv T, c, složení vod, pH (protolytické rovnováhy)
- přírodní vody
  - přirozeně se vyskytující látky – H_2S, I
  - látky biologického původu – vznik terpenů
  - znečištění – SOV, POV

31

BY NC SA

VLASTNOSTI VODY

Organoleptické vlastnosti vody

Pach

- primární pach
  - formování složení
  - znečišťování vod
- sekundární pach
  - hygienické zabezpečení chlorací
  - pach chloru, chlorderivátů (vznik z přítomných OL)
  - chlorfenoly!
- pach biologického původu
  - životní činnosti – odumírání rostlin, sinic, řas, bakterií, aktinomycet, plísní, hub
  - druh a intenzita – dle druhu a stupně vývoje organismu
  - říční sedimenty

32

BY NC SA

VLASTNOSTI VODY

Organoleptické vlastnosti vody

Pach

- prahová koncentrace pachotvorné látky
  - taková c, která vyvolává právě postižitelný pach
  - µg/l, µmol/l (vliv počtu částic v objemové jednotce)
  - ↓ než prahová c chuti
  - ↓ než nejvyšší přípustné c toxického působení
- chlorfenoly, methoxyfenoly
  - PiV
  - chlorace, biomethylace – vznik v potrubí
- tabulizované hodnoty - orientační
- hodnocení pachu – subjektivní
- synergismus, antagonismus

CC BY NC SA

VLASTNOSTI VODY

Organoleptické vlastnosti vody

Chuť

- látky ovlivňující pach ovlivní i chuť
- nevhodné minerální složení vod – chuťové závady
- některé látky jsou pro chuťový vjem však nezbytné
- vliv c - Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu, HCO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}, CO_2
- vliv
  - celkového složení vody
  - vzájemného ovlivňování
  - poměru A : K

CC BY NC SA

VLASTNOSTI VODY

Organoleptické vlastnosti vody

Chuť

- vliv pH
  - ideální 6,5 – 7,5
- vliv T
- mýdlovitá chuť – pH 9
- hořká chuť – Mg, SO_4^{2-}
- slaná chuť – Cl^-, Na

BY NC SA

OBECNÉ SLOŽENÍ VOD

cc BY NC SA

OBECNÉ SLOŽENÍ VOD

Látky ve vodách

- makrokomponenty
- mikrokomponenty
- stopové prvky
- rozpuštěné plyny, RL, NL
- AL, OL

- **Zdroje**
- z atmosféry, pedosféry, geosféry, biosféry
- přírodní zdroje
- antropogenní zdroje
  - OV, znečištěná atmosféra

CC BY NC SA

OBECNÉ SLOŽENÍ VOD

Látky ve vodách

- iontově rozpuštěné látky IRL
  - elektrolyty
  - makrokomponenty, základní hmotnostní a látkové bilance - Ca, Mg, Na, K, HCO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-, NO_3^-
- neiontově rozpuštěné látky
  - neelektrolyty
  - sloučeniny Si, B, rozp. plyny O_2 CO_2
- nerozpuštěné látky
  - usaditelné
  - neusaditelné
  - vzplývavé
- OL – přirozeně ↓ c (rašeliniště)

CC BY NC SA

OBECNÉ SLOŽENÍ VOD

Mikrokomponenty

- stanovují se, ale nezahrnují se do bilancí
- velký hydrochemický význam
- amoniakální N, Fe, Mn, Al, Cu, Zn, NO_2^-, PO_4^{3-}, F^-, sulfidická S

Vlastnosti

- významná sorpce na (s)
  - sedimenty, kaly, hydratované oxidy, stěny nádob, potrubí – sorpcí na (s) ↓ c v (l)
- překročení K_s – vznik koloidních disperzí
- pomalá reakční rychlost → pomalé ustavování rovnováhy
- ↑ zředění – jiný reakční mechanismus
- s ↓ c ↑ stupeň disociace a hydrolýzy

CC BY NC SA

OBECNÉ SLOŽENÍ VOD

Skupinová stanovení

- stanovení celkové koncentrace látek
- základní chemické charakteristiky přírodních, užitkových a odpadních vod
- sušina VL, RL, NL
- ztráta žíháním VL, RL, NL
  - rozdíl – ztráta žíháním
- celková mineralizace – míra obsahu anorganických látek
  - klasifikace chemického složení přírodních vod
- rozpuštěné anorganické soli (RAS)
- neutralizační kapacity (NK)
- tvrdost vody
- CHSK, BSK, TOC atd.

40

BY NC SA

OBECNÉ SLOŽENÍ VOD

Formy výskytu látek ve vodách

- odlišné vlastnosti
  - fyzikální
  - chemické
  - biologické
  - toxicita
  - bioakumulace
  - sorpční schopnost
  - mobilita
  - odstranitelnost z vody
- vlastnosti vod závisí na koncentraci a formách výskytu látek (speciace)

41

BY NC SA

OBECNÉ SLOŽENÍ VOD

Formy výskytu látek ve vodách

- celková koncentrace
  - základní metody chemického rozboru
  - zahrnuje všechny formy – nutná správná interpretace výsledků!
- různé formy výskytu
- vliv rovnováh
  - protolytických
  - komplexotvorných
  - oxidačně-redukčních
  - polymeračních
- distribuce forem výskytu
  - výpočtem – řešení chemických rovnováh (znalosti termodynamiky)
  - analytické techniky – speciační analýza

BY NC SA

OBECNÉ SLOŽENÍ VOD

Formy výskytu látek ve vodách

- jednoduché ionty - ↑ toxicita
- komplexní formy (stabilita) - ↓ toxicita
  - diferenciace snadno komplexujících kovů
- iontové asociáty
- organokovové sloučeniny - ↑ toxicita
- náboj prvků – migrace x toxicita
- eutrofizace vod
  - rozpuštěný reaktivní P
  - nerozpuštěný nereaktivní P

CC BY NC SA

OBECNÉ SLOŽENÍ VOD

Formy výskytu látek ve vodách

Příklady rozdílných vlastností jednotlivých forem

- NH_3/NH_4^+; $H_2S/HS^-/S^{2-}$
  - vyšší toxicita nedisociovaných forem
- CN^-/kyanokomplexy; F^-/fluorokomplexy
  - vyšší toxicita jednoduchých iontů (čím stabilnější komplex, tím méně toxický
- organokovové sloučeniny Hg
  - alkyderiváty/anorganické sloučeniny Hg – vyšší toxicita organokovových sloučenin

CC BY NC SA

OBECNÉ SLOŽENÍ VOD

Speciační analýza

- ISE
- anodická stripovací voltametrie
- separační techniky s následným stanovením forem
  - extrakce
  - sorpce
  - iontoměniče
  - HPLC
  - elektromigrační metody
- spojení technik HPLC – ICP-MS

45

BY NC SA

KOLOIDNÍ LÁTKY VE VODÁCH

Koloidní látky ve vodách

- přírodní voda – disperzní systém
  - obsahuje AL i OL
- disperzní systémy
  - soustavy 2 složek nebo 2 fází
  - jedna je rozptýlená ve druhé
- disperzní podíl – disperzní prostředí
- homogenní disperzní systém
  - 2 složky, 1 fáze – pravé roztoky, hydrofilní koloidy
- heterogenní koloidní disperze (sol)
  - disperzní prostředí voda – hydrosol
- koloidní disperze v (g)
  - aerosol

46
BY NC SA

KOLOIDNÍ LÁTKY VE VODÁCH

Disperzní systémy

- hrubě disperzní
  - velikost částic > 500 - 1000 nm
  - suspenze – disperzní podíl (s)
  - emulze – disperzní podíl (l)
  - pěna – disperzní podíl (g)
- koloidně disperzní (koloidy)
  - velikost částic 1-ky nm – 500 nm
  - makromolekuly (M_r > 1000)
- analyticky disperzní (pravé roztoky)
  - velikost částic < 1 – 5 nm
  - roztoky obsahující jednoduché ionty a molekuly (M_r 10-ky – 100-ky)
  - nanočástice

KOLOIDNÍ LÁTKY VE VODÁCH

Koloidy

- významný podíl v přírodních a odpadních vodách
- odstranění
  - získání požadované jakosti
  - metody odstranění - dle fyz.-chem. vlastností

Vlastnosti koloidů

- zákal vody – Tyndallův je
  - pozorujeme kolmo ke směru dopadajícího záření (opalescence)
- náboj na koloidních částicích – elektromigrační vlastnosti
- nesedimentují
- procesy odstranění z vody – koagulace, adsorpce, membránová filtrace atd.

CC BY NC SA

KOLOIDNÍ LÁTKY VE VODÁCH

- dle afinity k vodě
  - hydrofilní koloidy – koloidní roztoky
  - hydrofobní koloidy – hydrosoly

Hydrofilní koloidní disperze

- homogenní soustava
- disperzní částice
  - makromolekuly – vysokomolekulární koloidní roztoky
  - asociáty (micely) – micelární, asociativní koloidy
- vznik – samovolným rozpouštěním
- stálé

CC BY NC SA

KOLOIDNÍ LÁTKY VE VODÁCH

Vysokomolekulární koloidní roztoky

- ve vodách
  - bílkoviny
  - polysacharidy
  - huminové kyseliny
  - polyfosforečnany
  - třísloviny – lineární polymery
- vliv pH na disociaci skupin
- HA – záporný náboj (-OH, -COOH)
- bílkoviny – amfoterní (-OH, -COOH, aminoskupiny)

CC BY NC SA

KOLOIDNÍ LÁTKY VE VODÁCH

Micelární koloidy

- disperzní částice, micely – mnoho malých molekul
- ↓c – pravé roztoky
- ↑c – překročení kritické micelární koncentrace → vznik micel (asociací)
- náboj – vznik disociací charakteristických skupin
- ve vodách
  - tenzidy (PAL)
  - přírodní saponiny (sója, čočka, špenát)
  - některá barviva

CC BY NC SA

KOLOIDNÍ LÁTKY VE VODÁCH

Hydrofobní koloidy (hydrosoly)

- heterogenní koloidní soustavy
- nejsou v TD rovnováze, agregátně nestálé
- koagulace – děj agregace dispergovaných částic ve větší celky
  - samovolně
  - uměle
  - opačný proces – peptizace (sraženina se přemění na koloidní disperzi)
- ve vodách
  - amorfní SiO_2
  - hydratované oxidy kovů
  - hlinitokřemičitany (jílové minerály)
  - emulze olejů a tuků

BY NC SA

KOLOIDNÍ LÁTKY VE VODÁCH

Povrch koloidní částice

- náboj koloidní částice
  - ochrana před koagulací
  - míra stability částice ve vodě
  - stabilita ↓ s ↑ I
  - mořská voda - ↓ stabilita koloidů
- vody s ↑ mineralizací
  - koloidy málo stabilní
- vody s ↓ mineralizací
  - často zakaleny
  - obsahují často ↑ c Fe, Mn, HA

CC BY NC SA

KOLOIDNÍ LÁTKY VE VODÁCH

Povrch koloidní částice

- velký měrný povrch koloidních částic
  - 10-ky – 100-ky m^2/g
  - HA 1000-ce m^2/g
- $\rightarrow$ velká adsorpční výměnná kapacita
  - vliv na složení PV, PodzV
  - využití – odstraňování látek z vody (PiV)

CC BY NC SA

KOLOIDNÍ LÁTKY VE VODÁCH

Stopové koloidy

- stopové kovy, radionuklidy
- nmol/l, 1 – 5 nm (dáno ↓c)
- nekoagulují za vzniku sraženiny
- vznik - adsorpcí na cizí koloidní částice – vliv na migraci!
- adsorpční koloidy
  - adsorpce forem kovů (iontové, molekulární, koloidní) na koloidní částice ve vodě (jíly, HA)
- pravé koloidy
  - překročen podmíněný K_s
  - heterogenní nukleace
  - vznik pravých koloidů:

jednoduché ionty → mononukleární hydroxokomplexy →
polynukleární hydroxokomplexy → pravé koloidy

CC BY NC SA

KOLOIDNÍ LÁTKY VE VODÁCH

Analytické disperze – pravé roztoky

- látky rozpuštěné
  - iontové - Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, SO_4^{2-} , Cl^{-} , NO_3^{-} , HCO_3^{-}
  - neiontové - sloučeniny Si, B, plyny – O_2 , CO_2
- dělení podle kvantitativního zastoupení:
  - makrokomponenty
  - mikrokomponenty – c < 1 mg/l , resp. < 0,02 mmol/l
  - stopové látky - c < 1 μg/l , resp. < 0,02 μmol/l
- vlastnosti mikrokomponent
  - sorpce na tuhých fázích – hlinitokřemičitany, sedimenty, kaly, hydratované oxidy kovů atd.
  - tvoří koloidní disperze, netvoří sraženiny
  - pomalé ustavování reakční rovnováhy

KOLOIDNÍ LÁTKY VE VODÁCH

Význam koloidních látek ve vodách

1. zákal PiV způsobený koloidy je nepřijatelný, i když je způsoben zdravotně nezávadnými látkami
2. půdní koloidy významně ovlivňují formování chemického složení PV a PodzV
3. přechod rozpuštěných forem do koloidního stavu
   - ovlivňuje migraci látek
   - vliv na odstranitelnost z vody
4. některé komponenty PřírV a OV jsou přítomné převážně koloidně dispergované
   - radionuklidy, organické makromolekulární látky, HA
5. ↑ adsorpční výměnná kapacita koloidních disperzí
   - kumulace látek na tuhých fázích
   - ↓ c ve vodě
   - analýza vody neodpovídá skutečnosti – nutná analýza celého systému!

CC BY NC SA

ADSORPCE

Adsorpce

- proces hromadění částic (atomů, molekul) plynu, kapaliny či pevné látky na povrchu (fázovém rozhraní) účinkem mezipovrchových přitažlivých sil
- vody - proces hromadění rozpuštěné látky v kapalině (adsorbátu) na povrchu pevné látky (adsorbentu)
- velký význam v hydrochemii, technologii vody, analýze vody

Výměna iontů

- výměna (l) ↔ (s)
- vliv afinity k povrchu

BY NC SA

ADSORPCE

Adsorpce a výměna iontů, probíhající na povrchu (s) - vlivy

- tvorba chemického složení PřírV
- distribuce prvků mezi (l) a (s)
- kumulace látek v živých organismech
- agregace a transport suspendovaných látek ve vodě
- chemická reaktivita na (s)
- volba procesu separace OL před analýzou
- odstraňování toxických AL, OL z vody

CC BY NC SA

ADSORPCE

Hydrochemie

- adsorpce na hydratovaných oxidech kovů
- adsorpce na hydratovaných křemičitanech
- adsorpce na hlinitokřemičitanech

- polární adsorbenty (s) (PdzV, PV)
  - jílové minerály
  - hydratované oxidy
  - křemičitany
  - uhličitany
  - fosforečnany
  - sedimenty

CC BY NC SA

ADSORPCE

- vliv velikosti adsorpčního povrchu → adsorpce zejména u částic koloidně disperzních
- odstraňování aniontů a kationtů
  - As, Se, Cr, Pb, Hg atd.
  - F^-, PO_4^{3-} atd.
  - radionuklidy
- infiltrace vody půdním sorpčním komplexem
  - NH_4^+, PO_4^{3-} - odstranění
  - NO_3^- - méně
- abiotické transformace OL
  - hydrolýza, redukce, oxidace, fotochemické reakce
  - probíhají rychleji po adsorpci OL na (s) – vyšší c
- koprecipitace – spolusrážení
  - zadržování na vznikající sraženině
  - adsorpce, tvorba směsných krystalů, okluze (uzavírání iontů uvnitř sraženiny), inkluze (znečištění sraženiny uvnitř částeček)

61

BY NC SA

ADSORPCE

Typy adsorpce

- fyzikální adsorpce
  - nespecifická
  - podstatou jsou van der Waalsovy mezimolekulární síly
- chemisorpce
  - specifická
  - podstatou je elektronová vazba
- elektrostatická adsorpce – výměna iontů
  - uplatňují se coulombovské síly

62

BY NC SA

ADSORPCE

Druhy adsorpce

- molekulová adsorpce
  - adsorbuje se celá molekula
- iontová adsorpce
  - sorpce buď kationtů nebo aniontů
  - kladně/záporně nabité povrchy
- koloidní adsorpce
  - sorpce stopových koloidů
  - fyzikální nebo elektrostatická adsorpce

- adsorbát – látka, která se adsorbuje
- adsorbent – látka, na které probíhá adsorpce

BY NC SA

ADSORPCE

Molekulová adsorpce

- polární adsorbenty
  - lépe sorbují polární sloučeniny
  - silikagel, hydratované oxidy, hlinitokřemičitany
- nepolární adsorbenty
  - lépe sorbují nepolární sloučeniny
  - aktivní uhlí

BY NC SA

ADSORPCE

Iontová adsorpce

- vliv pH prostředí
- procesy probíhající v přírodních vodách na (s)
- procesy probíhající při čištění vod
- prostá iontová adsorpce
- výměnná iontová adsorpce

- zásadité adsorbenty
  - hydratované oxidy
- kyselé adsorbenty
  - silikagel, křemičitany

CC BY NC SA

ADSORPCE

Iontová adsorpce

- sorpce iontů ↑
  - s ↑ c iontu
  - s ↑ nábojovým číslem
  - s ↑ hustotou náboje (↓ hydratační poloměr)
  - jsou součástí krystalové mřížky adsorbentu
  - chemicky podobné iontu z krystalové mřížky
  - tvoří s iontem mřížky nerozpustnou nebo málo disociovanou sloučeninu

BY NC SA

ADSORPCE

Prostá iontová adsorpce

- přednostně se sorbuje jeden druh iontů
- tím povrch adsorbentu získává náboj
- → vnitřní (primární) část elektrické dvojvrstvy
  - může být součástí (s)
  - vznik disociací povrchových skupin
  - hydratované oxidy, hlinitokřemičitany
- vyrovnání náboje adsorpcí opačně nabitých iontů
- → vnější (sekundární) část elektrické dvojvrstvy
- Sternova teorie dvojvrstvy
  - difúzní vrstva
  - elektrokinetické jevy – elektrokinetický potenciál

CC BY NC SA

ADSORPCE

Výměnná adsorpce

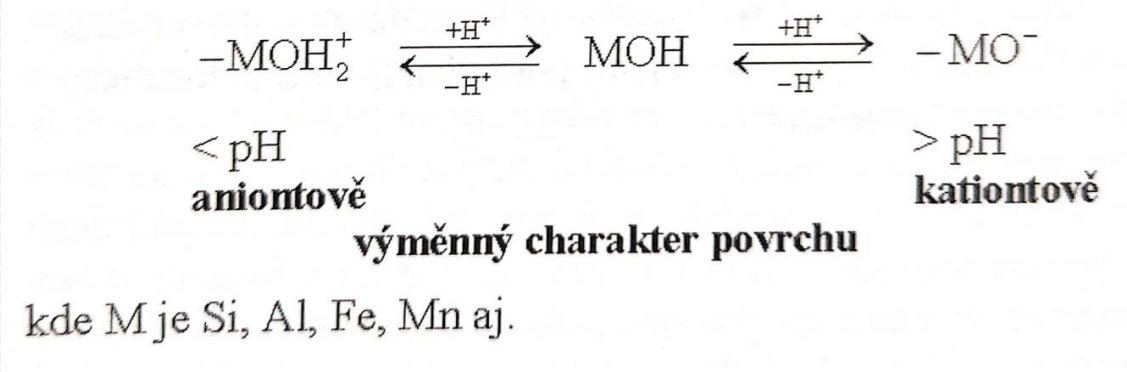
- výměna mezi ionty (I) a ionty krystalové mřížky
- výměna mezi ionty vnitřní a vnější části elektrodvojvrstvy
- měniče iontů – ionexy
  - mimořádně velká výměnná kapacita
  - aniontoměniče – mění anionty
  - kationtoměniče – mění kationty
- využití
  - odstraňování Ca, Mg – změkčování vody
  - deionizace vody – FCH
  - odstraňování kationtů kovů z vod (PiV)

BY NC SA

ADSORPCE

Původ povrchového náboje

- suspendované a koloidní látky ve vodách
  - disociace skupin v povrchové vrstvě (s) – hydroxidové skupiny
  - prostá iontová adsorpce
- dle pH protonace nebo deprotonace



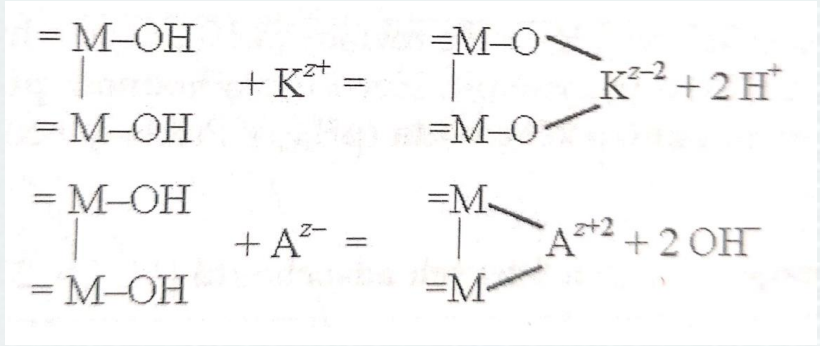
CC BY NC SA

ADSORPCE

Adsorpce na hydratovaných oxidech

- sorpční modely – vysvětlují mechanismy adsorpce
  - více mechanismů adsorpce – více modelů
  - model coulombovské a specifické adsorpce
  - hydrolytický sorpční model
  - model iontové výměny

$$\equiv M\text{–}OH + K^{z+} = \equiv M\text{–}OK^{z-1} + H^+$$
$$\equiv M\text{–}OH + A^{z-} = \equiv M\text{–}A^{z+1} + OH^-$$



  - model povrchových komplexů

$$FeO(OH)(s) + HPO_4^{2-} = FeO(HPO_4)^- + OH^-$$
$$MnO_2.H_2O + Zn^{2+} = MnO(OH)OZn^+ + H^+$$

CC BY NC SA

ADSORPCE

Adsorpce na hydratovaných oxidech

- ↓ pH – kladný náboj povrchu, výměna aniontů za OH^-
- ↑ pH – záporný náboj povrchu – výměna kationtů za H^+
- v určitém intervalu pH může probíhat adsorpce kationtů i aniontů
- nulový bod náboje, izoelektrický bod – nulový celkový náboj povrchu
  - pH nulového bodu náboje, pH izoelektrického bodu – vliv H^+ na náboj povrchu

CC BY NC SA

ADSORPCE

Sorpční kapacita hydratovaných oxidů - vlivy

- modifikace a fyzikální stav hydratovaných oxidů
- forma výskytu adsorbované látky
- fyz. – chem. vlastnosti látky
- c látky
- celkové složení roztoku
- vliv použité metody stanovení sorpční kapacity

CC BY NC SA

ADSORPCE

Adsorpce na hlinitokřemičitanech

- největší význam – jíly
- hlavní nositelé koloidních vlastností půd
- fyzikální jíl - $< 2\ \mu m$
- koloidní jíl - $< 0{,}1\ \mu m$
- vznik – zvětrávání křemičitanových hornin $\rightarrow$ jílové minerály
- jílové minerály – křemičitanové tetraedry a hlinitanové oktaedry
- povrchové hydroxidové skupiny – nositel výměnných vlastností
- pH 6-8 přírodních vod – měniče kationtů

BY NC SA

ADSORPCE

- **Adsorpční mohutnost**
- hlinitokřemičitany s vrstevnatou strukturou
  - jílové minerály
  - výměnná adsorpce na povrchu
  - ↓ sorpční kapacita
- hlinitokřemičitany s trojrozměrnou strukturou
  - živce, zeolity
  - vulkanický původ
  - dutiny s kanálky - ↑ měrný povrch
  - ↑ adsorpční kapacita
  - měniče iontů přírodního původu
  - odstraňování toxických kovů – Pb, Cd, Cr, Hg
  - selektivní adsorbenty – výměna kationtů s +1 nábojem

$$Cs^+ > K^+ > NH_4^+ > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$$

CC BY NC SA

ADSORPCE

Závislost adsorpce na koncentraci

- adsorpční izotermy – popisují vliv c
- Langmuirova izoterma
  - chemisorpce, elektrostatická adsorpce
  - vznik monomolekulární vrstvy na povrchu adsorbentu
- Freundlichova izoterma
  - fyzikální adsorpce
  - adsorpce na heterogenním povrchu

BY NC SA

ADSORPCE

Adsorpce kovů, nekovů a radionuklidů ve vodách

- adsorpce na hydratovaných oxidech a hlinitokřemičitanech
- adsorpce na málo rozpustných sloučeninách dvojsytných a jednosytných kyselin
- adsorbenty – $BaCO_3$, $CaCO_3$, $BaCrO_4$, $PbSO_4$, PbF_2, AgBr, AgI, kyanoželeznatany, sulfidy
  - selektivní sorpce
  - měrný sorpční povrch a kapacita ↓
- PV
  - NL, sedimenty ($CaCO_3$, oxidy Fe, Al, Si, hlinitokřemičitany, detritus)
  - neživé AL, OL, živé organismy (adsorpce, inkorporace kovů)
- sorpce na (s) → akumulace kovů
- c kovů ve vodách
  - vliv adsorpčních rovnováh (ne srážecích)
  - vliv speciace, pH
- odstraňování radionuklidů z vod

CC BY NC SA

ADSORPCE

Adsorpce organických látek

- sorpce - hydratované oxidy, jílové minerály, půdní organická hmota (HA)
- sorpce OL – vliv
  - velikosti molekuly – roste s ↑ velikostí
  - chemické struktury – disociace skupin, vliv pH
  - polarity – roste s ↓ polaritou
- polární – alifatické alkoholy, kyseliny
  - vliv funkčních skupin, disociace
- nepolární – uhlovodíky
  - vliv velikosti molekuly, polarity

BY NC SA

ADSORPCE

Adsorpce na aktivním uhlí

- nepolární adsorbent
- sorpce
  - nepolární OL, neelektrolyty
  - po styku s vodou – sorpce polárních látek
- ↑ měrný povrch
- vlastnosti AU – dle způsobu přípravy
- H-uhlí
  - přítomnost O_2 při aktivaci při ↑ T
  - pH vody ↑, povrch má + náboj, adsorpce aniontů
- L-uhlí
  - přítomnost O_2 při aktivaci při ↓ T
  - vznik fčních skupin, disociací – náboj, sorpce kationtů
- AU – redukční vlastnosti (redukce během sorpce Cr VI na Cr III)

BY NC SA

Magisterský studijní program JADERNÁ ENERGETIKA vznikl za přispění



Financováno Evropskou unií
NextGenerationEU



NÁRODNÍ PLÁN OBNOVY



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

NPO_VUT_MSMT-16609_2022

CC BY NC SA


VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ
V BRNĚ

Financováno Evropskou unií
NextGenerationEU

NÁRODNÍ PLÁN OBNOVY

MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FAKULTA CHEMICKÁ

FAKULTA STAVEBNÍ

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

Přednáška magisterského studijního programu JADERNÁ ENERGETIKA

TECHNOLOGIE A ANALÝZA VODY

1.2 Úvod do problematiky

Zdroje vod

Fakulta chemická

doc. Mgr. Renata Komendová, Ph.D.

CC BY NC SA

DRUHY VOD

- dle původu
  - přírodní
  - odpadní
    - splaškové
    - průmyslové
    - městské
    - průsaky (odkaliště, skládky)
- dle výskytu
  - atmosférické
  - povrchové
  - podzemní
  - zvláštní (minerální, balneologické, důlní)

BY NC SA

DRUHY VOD

- dle použití
  - voda pitná
  - užitková
  - provozní
  - odpadní
- dle specifického použití
  - voda pro závlahu
  - rybářství
  - stavebnictví
  - voda chladící
  - napájecí pro parní kotle atd.

- důlní voda – podzemní, povrchová, srážková, vzniklá do hlubinných nebo povrchových důlních prostor

BY NC SA

DRUHY VOD

Vodní útvar

- vymezené významné soustředění povrchových nebo podzemních vod v určitém prostředí
  - útvary povrchových vod
  - útvary podzemních vod

Vodní zdroj

- povrchové nebo podzemní vody
- jsou nebo mohou být využívány pro uspokojení potřeb člověka

BY NC SA

DRUHY VOD

Citlivé oblasti

- vodní útvary povrchových vod, v nichž dochází nebo může dojít **v důsledku vysoké koncentrace živin** k nežádoucímu stavu jakosti vod, nebo které jsou nebo budou využívány jako zdroje pitné vody, v nichž koncentrace dusičnanů přesahuje hodnotu 50 $mg.l^{-1}$

Zranitelné oblasti

- území, kde se vyskytují povrchové nebo podzemní vody, v nichž **koncentrace dusičnanů** přesahuje hodnotu 50 $mg.l^{-1}$, nebo povrchové vody, v nichž v důsledku vysoké koncentrace dusičnanů ze zemědělských zdrojů dochází nebo může dojít k nežádoucímu zhoršení jakosti vod

§ https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2001-254

BY NC SA

DRUHY VOD

Závadné látky (254/2001)

- mohou ohrozit jakost povrchových nebo podzemních vod
  - nebezpečné látky
  - zvlášť nebezpečné látky

CC BY NC SA

PŘÍRODNÍ VODY

- atmosférické vody
- podzemní vody
- minerální vody
- povrchové vody

BY NC SA

PŘÍRODNÍ VODY

§ EUR-Lex - 32000L0060 - EN - EUR-Lex (europa.eu)

Směrnice 2000/60/ES Evropského parlamentu a Rady (23. 10. 2000)

- vodní politika - stanoví rámec pro ochranu povrchových vod, brakických vod, pobřežních a podzemních vod
- zabránění zhoršování jakosti vod
- hlavní znečišťující látky

1. Halogenované organické sloučeniny a látky, které takové sloučeniny ve vodách vytváří	7. Kovy a jejich sloučeniny
2. Organofosforové sloučeniny	8. As a jeho sloučeniny
3. Organocínové sloučeniny	9. Biocidy a prostředky na ochranu rostlin
4. Látky – karcinogenní, mutagenní, ovlivňující rozmnožování, endokrinní systém	10. Nerozpuštěné látky
5. POPs	11. Látky přispívající k eutrofizaci
6. Kyanidy	12. Látky s nepříznivým vlivem na kyslíkovou rovnováhu

CC BY NC SA

ATMOSFÉRICKÉ VODY

BY NC SA

ATMOSFÉRICKÉ VODY

Atmosférická depozice

- přenos látek z atmosféry k zemskému povrchu
- g m^{-2}, kg ha^{-1}, kg km^{-2} za rok
- suchá depozice
  - (s), (g), probíhá neustále
- mokrá depozice
  - děj epizodický
  - převládá v průmyslových oblastech
  - vertikální – déšť, sníh, kroupy
  - horizontální – mlha, námraza, jinovatka
- celková depozice – suchá + mokrá

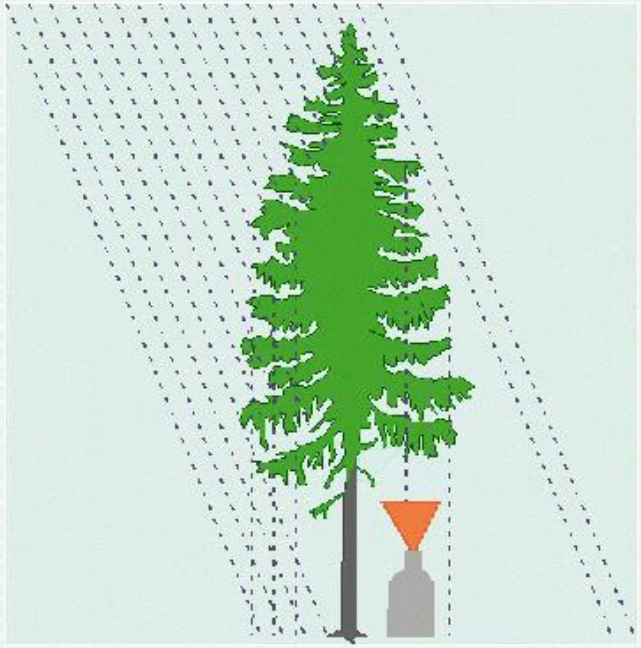
CC BY NC SA

ATMOSFÉRICKÉ VODY

- atmosférická voda - veškerá voda bez ohledu na skupenství

Atmosférické srážky

- kondenzace vodní páry - v ovzduší, na površích
- kapalné - déšť, mrholení, mlha, rosa
- tuhé - sníh, kroupy, námraza, jinovatka
- podkorunové
- čisté srážky x „bulk“ metoda



- srážková výška mm (1 mm ≈ 1 l na 1 m^2, 1000 m^3 na 1 km^2)
- srážkový úhrn – mm/plochu/za období
- trvání deště, intenzita deště
- ČR 700 mm / rok

CC BY NC SA

ATMOSFÉRICKÉ VODY

Chemické složení srážek

- rainout - vymývání aerosolů, látek v oblaku (kondenzační jádra)
- washout – vymývání pod oblakem (vliv úhrnu, trvání, intenzity)

Neznečištěná atmosféra

Plyn	Podíl v jednotkovém objemu
dusík	78,084 %
kyslík	20,946 %
argon	0,934 %
oxid uhličitý	0,035 %
neon	0,001 820 %
helium	0,000 524 %
metan	0,000 170 %
krypton	0,000 140 %
vodík	0,000 055 %

ATMOSFÉRICKÉ VODY

Znečištění atmosféry

- přírodní
  - vulkanismus
  - exhalace z rozkladu organického materiálu živočišného a rostlinného původu
  - částečky půdy, minerálů
  - pyl
  - částečky detritu
  - mořská voda
- antropogenní
  - spalování fosilních paliv
  - automobilová doprava
  - emise z průmyslu (metalurgický, cementárny, výroba stavebních hmot)

BY NC SA

ATMOSFÉRICKÉ VODY

Sloučeniny síry

- SO_2 – antropogenní původ
- oxidace na SO_3, s vodou tvoří H_2SO_4
- tlumivá kapacita vody
- acidifikace přírodních vod

CC BY NC SA

ATMOSFÉRICKÉ VODY

Sloučeniny dusíku

- N_2O, NO, NO_2 – NO_x
  - velké aglomerace - spalování paliv, chemické výroby, elektrické výboje v atmosféře, denitrifikace
- acidifikace - vznik HNO_3
- fotochemický smog
- amoniakální dusík – atmosférický aerosol
  - mikrobiální rozklad, hnojiva, exkrementy, spalování

CC BY NC SA

ATMOSFÉRICKÉ VODY

Chloridy

- přírodní původ – mořská voda, exhalace
- antropogenní původ – HCl (spalování PVC)

Ostatní anorganické látky

- Ca, Mg, alkalické kovy, další kovy, sloučeniny P
- částečky půdy, minerálů, mořská voda
- spalovací procesy, exhalace z průmyslu, zemědělství

BY NC SA

ATMOSFÉRICKÉ VODY

Sloučeniny uhlíku

CO_2 - klimatické změny (skleníkový efekt)

- interakce atmosféra x hydrosféra

CO – fotochemický smog

organické uhlíkaté látky

uhlovodíky (alifatické, aromatické), PAHs

- spalování, doprava
- zpracování ropy

nasycené i nenasycené alifatické kyseliny, heterocyklické sloučeniny, ftaláty

CH_4 – anaerobní rozklad organických látek v půdě a vodě

- smog

CC BY NC SA

ATMOSFÉRICKÉ VODY

Chemické složení srážek

- složení atmosféry, úhrn srážek, trvání, intenzita
- průmyslové aglomerace
- kvalitativní složení – povrchové a podzemní vody
- kvantitativní složení – rozdíly v poměrech jednotlivých složek

BY NC SA

ATMOSFÉRICKÉ VODY

Chemické složení srážek

- dle lokality!
- mineralizace < 1 mg/l
- kationty
  - pořadí složení stejné pro hmotnostní i látkové koncentrace
  - $NH_4^+ > (H^+) > Na^+ > Ca^{2+} > K^+ > Mg^{2+}$
- anionty
  - dle hmotnostní koncentrace
  - $Cl^- > SO_4^{2-} > F^- > NO_3^- > PO_4^{3-}$
  - dle látkové koncentrace (skutečný počet iontů v objemu)
  - $Cl^- > F^- > SO_4^{2-} > NO_3^- > PO_4^{3-}$
  - Na, Cl – dle přímořských oblastí

Průměrné složení srážkových vod v ČR v letech 1995 a 2000

ukazatel	jednotka	1995	2000
pH	-	4,45	4,65
NH_4^+	$mg.l^{-1}$	1,21	0,94
NO_3^-	$mg.l^{-1}$	2,58	2,74
SO_4^{2-}	$mg.l^{-1}$	4,00	2,17
F^-	$mg.l^{-1}$	0,06	0,02
Pb	$\mu g.l^{-1}$	9,7	4,3
Cd	$\mu g.l^{-1}$	0,40	0,22

CC BY NC SA

ATMOSFÉRICKÉ VODY

Podkorunové srážky (throughfall)

- voda odkapávající z povrchu rostlin
- voda propadající mezerami v koruně stromu
- voda stékající po kmeni
- jehličnaté porosty – zachycení 20- 50 % srážek
- vyšší pH, vyšší koncentrace látek, N, P
- interakce se suchou depozicí

ATMOSFÉRICKÉ VODY

- celková mineralizace
- NH_4^+ - acidobazické reakce ve srážkových vodách (neutralizace)
  - zásadní rozdíl atmosférických vod od vod podzemních a povrchových
- K^+ - podkorunové srážky
- Na^+, Cl^-
- H^+ - látkové bilance kationtů
- PO_4^{3-} - rozpuštěné x nerozpuštěné
- HCO_3^- - minoritní zastoupení nebo vůbec
  - zásadní rozdíl atmosférických vod od vod podzemních a povrchových
- pH – vliv CO_2, iontových forem, oxidů S, N, NH_4^+
  - neznečištěná atmosféra 5,5 - 6
  - znečištěná atmosféra (80. léta) 3,5 - 4,5
- tlumivá kapacita – pokud je vyčerpána → kyselé srážky
  - uhličitanový tlumivý systém (1. bod ekvivalence pH 4,5)

CC BY NC SA

ATMOSFÉRICKÉ VODY

Vliv srážek na terestrické a vodní ekosystémy

- acidifikace půd
  - eluce K, Ca, Al, remobilizace kovů
  - vliv na kořenový systém, úrodu
- acidifikace povrchových vod
  - poškození vodní fauny a flory
- přísun nutrientů a kovů do ŽP
- koroze stavebních materiálů
- poškození vegetace
  - rozvoj škůdců
  - druhové ochuzení
- vliv na podzemní vody

CC BY NC SA

ATMOSFÉRICKÉ VODY

Vliv srážek na terestrické a vodní ekosystémy

- významný zdroj nutrientů (P, N)
- zdroj toxických kovů
- vliv – lokality, ročního období
- vliv odběru vzorků
  - celková, mokrá, suchá atmosférická depozice
  - podkorunové srážky

CC BY NC SA

PODZEMNÍ VODY

BY NC SA

PODZEMNÍ VODY

Podzemní voda

- voda přirozeně se vyskytující pod zemským povrchem v pásmu nasycení
- voda v přímém styku s horninami
- voda v dutinách i zvodnělých vrstvách
- voda z drenáží
- voda ve studních a vrtech
- důlní voda (podzemní x povrchová)
- zdroje pitné vody

- kolektor – propustná horninová vrstva
- izolátor – nepropustná vrstva

CC BY NC SA

PODZEMNÍ VODY

Podzemní voda

- prostá – nízký obsah rozpuštěných látek
- minerální – vysoká mineralizace
- pohyb podzemní vody
  - průlinová propustnost hornin (sedimentární horniny, písky, pískovce)
  - puklinová propustnost hornin (metamorfované, vyvřelé horniny)
  - krasová propustnost – pohyb soustavou kanálů
- intersticinální voda, průlinová voda, pórová voda – voda v pórech mezi pevnými částicemi
- pásmo provzdušnění – část pórů vyplněná vzduchem
- pásmo nasycení – póry zcela zaplněny vodou
- zvodeň – hydraulicky spojitá akumulace gravitačních podzemních vod v pásmu nasycení vyplňující kolektor

CC BY NC SA

PODZEMNÍ VODY

Půda

- polydisperzní systém
- dle zrnitosti - písčité, hlinité, jílovité
- propustnost klesá, sorpční schopnost vzrůstá
- půdní koloidy (0,5 μm)
  - iontová výměna
  - vázání vody – vliv na pohyblivost vody
- půdní sorpční systém
  - jílové minerály
  - hydratovaný SiO_2
  - oxidy Fe, Al
  - HA

BY NC SA

PODZEMNÍ VODY

Geneze podzemní vody

- infiltrace srážkových a povrchových vod
- kondenzace vodní páry v půdě
- vznik a kondenzace vodních par z magmatu
- fosilní voda
  - neúčastní se oběhu
- juvenilní voda
  - uvolňuje se z magmatu a vstupuje do oběhu

- ČR – podél toků Labe, Orlice, Moravy, Bečvy, Svratky, Opavy, Ostravice

29

BY NC SA

PODZEMNÍ VODY

Tvorba chemického složení

- vliv
  - srážkových vod
  - povrchových vod
  - podzemní atmosféry
  - horninového prostředí

1. přímé rozpouštění
2. chemické působení
3. vliv srážkových a povrchových vod
4. modifikující přeměny

CC BY NC SA

PODZEMNÍ VODY

1. Přímé rozpouštění

- nízké koncentrace látek
- snadno rozpustné chloridy, sírany
- obohacování huminovými látkami

2. Chemické působení

- vliv CO_2, minerálních kyselin
- málo rozpustné uhličitany Ca, Mg, Fe, Mn $\rightarrow$ rozpustné hydrogenuhličitany
- obohacování Ca, Mg, Na, K, HCO_3^-, Si
- oxidace sulfidů na sírany (pyrit)

31

BY NC SA

PODZEMNÍ VODY

3. Vliv srážkových a povrchových vod
- obohacení o běžné komponenty těchto vod
- obohacení o specifické anorganické nebo organické látky – toxické kovy, uhlovodíky

4. Modifikující přeměny
- primárně vzniklé komponenty podléhají změnám
- výměna iontů
- chemická oxidace a redukce
  - formy výskytu, rozpustnost, migrace, dostupnost
- sorpční a výměnná kapacita (kationty)
- biochemické procesy
  - aerobní rozklad OL, nitrifikace
  - anaerobní redukce síranů, dusičnanů

BY NC SA

PODZEMNÍ VODY

Horizontální a vertikální hydrochemická zonálnost

- chemické složení podzemních vod
  - vliv - doba cirkulace, rychlost oběhu, parciální tlak CO_2, O_2, T
  - stacionární stav $\rightarrow$ změna hydrochemického typu vody
- změny
  - horizontální x vertikální
  - kontinuální x rozhraní
- vertikální zonálnost
  - vliv horninového prostředí
  - vliv koncentrace kyslíku – oxidačně-redukční zonálnost

CC BY NC SA

PODZEMNÍ VODY

Oxidačně-redukční zóny

1. Oxidační (zvětrávací) zóna
   - přítomnost rozpuštěného kyslíku, oxidace na H_2O_2
   - ORP 300 – 500 mV
   - HCO_3^-, SO_4^{2-}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, nitrifikace, ↓ mineralizace (rychlý oběh podzemní vody)
2. Přechodná zóna
   - redukce Fe(III) na Fe(II) – rovnováha mezi limonitem $Fe(OH)_3$ a sideritem $FeCO_3$
   - ORP 0 – 300 mV
   - ↑ mineralizace (delší oběh podzemní vody), Cl^-, alkalické kovy, denitrifikace
3. Redukční (hloubková) zóna
   - rovnováha mezi hematitem Fe_2O_3 a magnetitem Fe_3O_4
   - ORP -100 – 0 mV
   - redukce síranů na sulfidickou síru
   - ↑ ↑ mineralizace, Na^+, Cl^-

BY NC SA

PODZEMNÍ VODY

Chemické složení podzemních vod

- nutno zohlednit odběr vzorku (pramen, vrt)
- významné změny složení v čase
- vliv antropogenního znečištění
- hydrogeologické mapy
  - geologické a hydrogeologické poměry
  - hydraulické vlastnosti hornin
  - údaje o pohybu podzemních vod
  - údaje o chemickém složení podzemních vod
  - hydrologie nerostlých surovin
  - ochrana podzemních vod

35
BY NC SA

PODZEMNÍ VODY

Chemické složení podzemních vod

Teplota

- vliv – chemické složení, geneze, využití
- denní změny 0,5-1 m
- T stálá 20-30 m, roste s hloubkou (o 1° na 30 – 35 m)
- prameny, mělké podzemní vody 10 °C
- termální vody (minerální) > 20 °C

pH

- 5,5-7,5 (vápenato-uhličitanová rovnováha)
- kyselé vody – důlní, naleziště sulfidických rud
- alkalické vody – 8-8,5

36

BY NC SA

PODZEMNÍ VODY

Celková mineralizace

- prosté vody > 100 mg/l
- minerální vody min 1000 mg/l

Volný CO_2, jeho iontové formy

- odlišnost od srážkových a povrchových vod
- Původ – biogenní, hlubinný
- 1-ky – 10-ky mg/l

Poměrné zastoupení aniontů a kationtů

- **Ca^{2+} - Na^{+} - Mg^{2+} >> K^{+} - NH_4^{+}**
- **HCO_3^{-} - SO_4^{2-} - Cl^{-} > NO_3^{-}**

BY NC SA

PODZEMNÍ VODY

Kovy

- **Fe > Mn >> Al**
- ↑ koncentrace než v povrchových vodách
- vliv ORP

Chemické složení

- anomálie – vyhledávání ložisek nerostných surovin (rudy a soli, ropa, zemní plyn)
- změna chemického složení, koncentrace g/l
- vliv těžby
  - těžba uranu (↓ pH, ↑ sírany, Al, Fe, Mn, U, ^{226}Ra)
  - těžba hnědého uhlí (↓ pH, ↑ sírany, Fe)

CC BY NC SA

PODZEMNÍ VODY

Klasifikace podzemních vod

- balneologická (viz minerální vody)
- hydrochemická
  - HCO_3-Ca hydrogenuhličitano-vápenatá
  - SO_4-Ca sírano-vápenatá
  - HCO_3-SO_4-Ca hydrogenuhličitano-sírano-sodná
  - Cl-Na chloro-sodná
- klasifikace podle převládajících iontů (mol/l)
- klasifikace podle charakteristických iontových kombinací (mol/l)
- vody prosté x minerální (mg/l)

CC BY NC SA

POVRCHOVÉ VODY, PLAVENINY, DNOVÉ SEDIMENTY

BY NC SA

POVRCHOVÉ VODY

- všechny vody přirozeně se vyskytující na zemském povrchu
- voda kontinentální – vznik z vody podzemní a atmosférické
  - tekoucí voda (vodní toky)
  - stojatá vody (jezera, nádrže, rybníky)
  - brakická voda (voda estruárů)
- voda mořská
- znečišťování povrchových vod
  - citlivé oblasti
  - zranitelné oblasti

§ 254/2001 Sb. Vodní zákon (zakonyprolidi.cz)

41

BY NC SA

POVRCHOVÉ VODY

Formování složení povrchových vod

- geologická skladba podloží
- složení dnových sedimentů
- hydrologicko-klimatické poměry
  - srážky, T, roční období, dálkový transport
- půdně-botanické poměry
  - druh půd, zalesnění
- antropogenní činnost
  - průmysl, zemědělství, odpady
- příron podzemních vod
- chemické a biochemické reakce
  - oxidace, redukce, sorpce, komplexace, nitrifikace, denitrifikace atd.

42

BY NC SA

POVRCHOVÉ VODY

Znečištění povrchových vod

- bodové
  - znečištění je přiváděno soustředěně
  - monitoring kvality, kvantity
  - OV, dešťová kanalizace
- plošné
  - splachy z půd
  - zemědělská činnost, lesnictví
  - atmosférická depozice
- difúzní
  - rozptýlené bodové zdroje
- tepelné
  - snížení rozpustnosti O_2

43

BY NC SA

POVRCHOVÉ VODY

Chemické složení povrchových vod

- kvalita jako podzemní vody
- liší se poměry a koncentrace jednotlivých složek
- nižší chemická rozmanitost
  - bezodtoková jezera
  - výpar
- rozpuštěný O_2, málo CO_2
- vyšší c OL

CC BY NC SA

POVRCHOVÉ VODY

Chemické složení tekoucích vod

- celková mineralizace 100 -500 mg/l
  - vliv geologie
  - vliv antropogenní činnosti
  - vliv hydrologických poměrů
- nerozpuštěné látky NL 1-ky mg/l
  - povodně 100-ky mg/l
  - vliv OV
- rozpuštěný kyslík 85 – 95 % nasycení
  - vliv T, OL, fotosyntézy (den x noc), hydraulické podmínky
  - léto 8 – 12 mg/l (ideal. > 6 mg/l)
  - zima 6 – 8 mg/l
  - 0 mg/l! organicky znečištěné vody
  - přesycení – turbulence, fotosyntéza

45

BY NC SA

POVRCHOVÉ VODY

- volný CO_2
  - nízká c, vyšší než odpovídá p_{CO2}
  - atmosféra
  - disimilace vodních rostlin
  - biologický rozklad OL
- pH 6,0 – 8,5
  - uhličitanový systém
  - rašeliniště < 4
- tlumivý uhličitanový systém
  - heterogenní tlumivé systémy (plaveniny, splaveniny, dnové sedimenty – hlinitokřemičitany, $CaCO_3$)
  - hodnocení acidifikace povrchových vod (silné x slabé kyseliny)
- HCO_3^-
  - dominující aniont
  - geologické podloží

46

BY NC SA

POVRCHOVÉ VODY

- SO_4^{2-}
  - atmosférická depozice, OV
- Cl^-
  - přímořské oblasti, OV, podloží
- sloučeniny N
  - atmosférická depozice, zemědělství, splaškové OV
  - amoniakální dusík 0,01 – 0,1 mg/l, znečištění 1-ky mg/l
  - dusičnanový dusík $<$ 1 mg/l, znečištění > 10 mg/l
- sloučeniny P
  - splaškové OV, zemědělství
  - fosforečnanový P 0,01 – 0,1 mg/l (vliv Ca, Mg, Fe, Al, adsorpce na NL)
- Fe, Mn
  - nízká c $<$ 1 mg/l $\rightarrow$ oxické podmínky $\rightarrow$ Fe(III), Mn(II) $\rightarrow$ hydrolýza $\rightarrow$ nerozpustné oxidy

47

BY NC SA

POVRCHOVÉ VODY

- Ca, Mg, Na
  - Ca, Mg přírodní původ
  - Na OV
- Si
  - podmiňuje rozvoj rozsivkových vodních květů → eutrofizace
- OL
  - přírodní (HA, činnost organismů)
  - antropogenní (OV, zemědělství)
  - specifické OL (PAH, halogenderiváty, fenoly, tenzidy, pesticidy)

- **HCO_3^- ⟩ SO_4^{2-} - Cl^- - slouč. N – slouč. P**
- **Ca^{2+} ⟩ Na^+ ⟩ Mg^{2+} ⟩ K^+ ⟩⟩ Fe, Mn**

CC BY NC SA

POVRCHOVÉ VODY

Změny složení tekoucích vod

- s délkou i šířkou toku
- krátkodobé (hydrologické a klimatické podmínky)
- dlouhodobé (antropogenní činnost – chemizace zemědělství, urbanizace, industrializace)
- během toku ↑ mineralizace, OL
- samočistící schopnost vod (odstranění biologicky rozložitelných OL)
  - schopnost vodního útvaru samovolnými biologickými a chemickými procesy eliminovat znečišťující látky a získat původní čistotu
  - fyzikální procesy (sedimentace, koagulace, odvětrání)
  - chemické procesy (neutr., ox., red., srážení, fotochem. rozklad)
  - biologické procesy (aerobní, anaerobní)
- vliv nádrží na chemické složení vod (stabilizace, biologický rozklad)

CC BY NC SA

POVRCHOVÉ VODY

Znečišťování povrchových vod

- zdroj pitné, užitkové vody, rekreace, chov ryb
- recipient SOV a POV
- znečištění v tocích
  - estetické závady
  - nánosy,
  - chem. a bakteriál. znečištění
  - poškození biocenózy
  - změna fyz. – chem. vlastností
  - úhyn ryb

BY NC SA

POVRCHOVÉ VODY

Znečišťování povrchových vod

- závadné látky (dle ovlivnění kvality vod)
  - látky působící přímo toxicky
  - látky ovlivňující kyslíkovou bilanci toku
  - látky způsobující organoleptické závady
  - inertní látky
    - anorganické nerozpustné
    - rozpustné netoxické
- látka může působit více způsoby současně

CC BY NC SA

POVRCHOVÉ VODY

OV ovlivňující PV

1. vody silně kyselé nebo silně alkalické
2. vody s vysokou konc. anorgan. solí
3. vody s vysokou konc. nerozp. látek
4. vody obsahující látky, ovlivňující přestup O_2
5. vody s vysokým obsahem biologicky snadno rozložitelných látek nebo anorganických látek spotřebovávajících kyslík
6. vody obsahující látky ovlivňující organoleptické vlastnosti vody
7. vody obsahující látky toxické pro vodní organismy
8. vody s možným bakteriálním znečištěním patogenními zárodky
9. vody s vyšším obsahem nutrientů
10. oteplené vody

BY NC SA

POVRCHOVÉ VODY

Klasifikace tekoucích vod podle čistoty

- hodnocení znečištění
- emisní limity
  - max. přípustné konc. v OV vypouštěné do recipientu
- imisní limity
  - konc. ve vodním recipientu, které při vypouštění nesmí být překročeny
- klasifikace toků – roztřídění dle jakosti vody
- ukazatele (indikátory) – vyjadřují fyzikální stav, chemické složení, biologické osídlení vody
  - individuální (Fe, Mn, N, P atd.)
  - skupinové (BSK, CHSK, NL atd.)
- kritéria (sdružení ukazatelů)
  - kritérium kyslíkového režimu vody (rozp. O_2, BSK_5, CHSK, DOC, konc. sulfidů)

BY NC SA

POVRCHOVÉ VODY

§ https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2015-401

Klasifikace tekoucích vod podle čistoty

- **Nařízení vlády č. 401/2015 Sb. Nařízení vlády 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**
- emisní standardy – dle typu průmyslu
- desítky ukazatelů

CC BY NC SA

Příloha č. 3 k nařízení vlády č. 401/2015 Sb.

Ukazatele vyjadřující stav povrchové vody, normy environmentálni kvality a požadavky na užívání vod

A.

Povrchové vody

Tabulka 1a: Ukazatele a hodnoty přípustného znečištění povrchových vod a vod užívaných pro vodárenské účely, koupání osob a lososov kaprové vody, vztahující se k místu odběru vody pro úpravu na vodu pitnou, místu provozování koupání, respektive k úseku vodního t stanoveného jako lososová nebo kaprová voda.

Ukazatel	Značka, zkratka nebo číslo CAS[A)]	Jednotka	Přípustné znečištění pro účely § 31, § 34 a § 35 zákona[B),C),D),E),F)]	Přípustné znečištění	
			roční průměr[G)]	roční průměr	maximum
Všeobecné ukazatele					
teplota vody	t	°C			29
reakce vody	pH	-		5-9	
nasycení vody kyslíkem	O_2	mg/l		>9	
biochemická spotřeba kyslíku	BSK_5	mg/l	2,7[B)] 1,8[D)] 3,2[E)]	3,8	
chemická spotřeba kyslíku	$CHSK_{Cr}$	mg/l	5,9[B)]	26	
celkový organický uhlík	TOC	mg/l	4,5[B)]	10	
celkový fosfor	$P_{celk.}$	mg/l	0,05	0,15	
celkový dusík	$N_{celk.}$	mg/l		6	
dusičnanový dusík	$N\text{-}NO_3^-$	mg/l		5,4	
dusitanový dusík	$N\text{-}NO_2^-$	mg/l	0,08[D)] 0,12[E)]		
amoniakální dusík	$N\text{-}NH_4^+$	mg/l	0,03[D)] 0,16[E)]	0,23	
rozpuštěné látky sušené	RL_{105}	mg/l		750	
rozpuštěné látky žíhané	RL_{550}	mg/l		470	
nerozpuštěné látky	NL_{105}	mg/l		20	
chloridy	Cl^-	mg/l	65[B)]	150	

CC BY NC SA

POVRCHOVÉ VODY

Ukazatel	Značka, zkratka nebo číslo CAS[A)]	Jednotka	Přípustné znečištění pro účely § 31, § 34 a § 35 zákona[B),C),D),E),F)]	Přípustné znečištění	
			roční průměr[G)]	roční průměr	maximum
sírany	SO_4^{2-}	mg/l	180[B)]	200	
hořčík	Mg	mg/l		120	
vápník	Ca	mg/l		190	
Mikrobiologické ukazatele					
Escherichia coli	ECOLI	KTJ/100 ml	[B)]900[C)]		2500
intestinální (střevní) enterokoky	ENT	KTJ/100 ml	1000[B)] 330[C)]		2000
termotolerantní (fekální) koliformní bakterie	FC	KTJ/100 ml	2000[B)]		4000
			15 B) 16 C)		
Ukazatele radioaktivity					
celková objemová aktivita alfa	cα	Bq/l	0,2[F)]	0,2	0,3
celková objemová aktivita beta	cβ	Bq/l		0,5	1
celková objemová aktivita beta opravená na 40K	cß-40K	Bq/l	0,5[F)]	0,5	0,5
cesium 137	^{137}Cs	Bq/l			2
radium 226	^{226}Ra	Bq/l			0,5
stroncium 90	^{90}Sr	Bq/l			1
tritium	^{3}H	Bq/l	100[F)]		3500

CC BY NC SA

POVRCHOVÉ VODY

Příloha č. 2 k nařízení vlády č. 401/2015 Sb.

Ukazatele vyjadřující dobrý stav povrchové vody

1. Neporušená samočisticí schopnost.

2. Stav bez přítomnosti organizmů s potenciálně patogenními a toxickými vlastnostmi.

3. Stav, při němž nedochází k nadměrnému rozvoji autotrofních organismů a ke zvýšení produktivity vodního ekosystému, ani k závažné změně druhové rozmanitosti vodních organizmů.

4. Stav, při němž nedochází ke vzniku kalových lavic nebo pokrytí vodní hladiny pěnou, tuky, oleji nebo jinými závadnými látkami.

5. Pro prioritní látky uvedené v příloze č. 6 k tomuto nařízení pod čísly 2, 5, 6, 7, 12, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 26, 28, 30, 34, 35, 36, 37, 43 a 44 platí, že se koncentrace zjištěná v rámci provádění monitoringu vod podle schváleného plánu monitoringu nesmí v sedimentu nebo biotě výrazně v čase zvyšovat.*

6. Stav, při němž nedochází k porušování hygienických požadavků na ochranu zdraví před ionizujícím zářením.

7. Stav, při němž nedochází v důsledku škodlivého působení látek ke změně produktivity vodního ekosystému, ani k závažnému omezení druhové rozmanitosti vodních organizmů nebo překročení pro ně nejvýše přípustných hodnot dávky nebo objemové aktivity radionuklidů.

* Monitoring pro určení trendů bude prováděn v matrici zvolené na základě charakteristik dané prioritní látky v souladu s plánem monitoringu zpracovaným podle vyhlášky č. 98/2011 Sb.

BY NC SA

POVRCHOVÉ VODY

Příloha č. 6 k nařízení vlády č. 401/2015 Sb.

Seznam prioritních látek a prioritních nebezpečných látek v oblasti vodní politiky

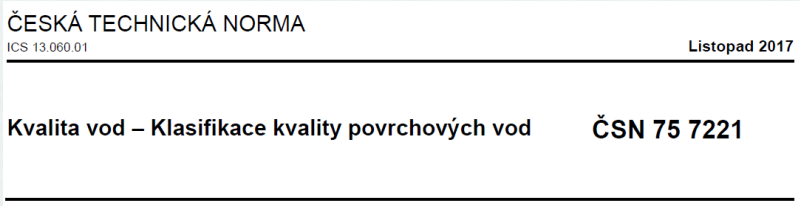
Číslo látky	Číslo CAS[A)]	Číslo EU[B)]	Název prioritní látky[C)]
1	15972-60-8	240-110-8	alachlor
2	120-12-7	204-371-1	anthracen
3	1912-24-9	217-617-8	atrazin
4	71-43-2	200-753-7	benzen
5	nepoužije se	nepoužije se	brómované difenylethery
6	7440-43-9	231-152-8	kadmium a jeho sloučeniny
7	85535-84-8	287-476-5	chloralkany, C_{10-13}
8	470-90-6	207-432-0	chlorfenvinfos
9	2921-88-2	220-864-4	chlorpyrifos (chlorpyrifos-ethyl)
10	107-06-2	203-458-1	1,2-dichlorethan
11	75-09-2	200-838-9	dichlormethan
12	117-81-7	204-211-0	bis(2-ethylhexyl)ftalát (DEHP)
13	330-54-1	206-354-4	diuron
14	115-29-7	204-079-4	endosulfan
15	206-44-0	205-912-4	fluoranthen
16	118-74-1	204-273-9	hexachlorbenzen
17	87-68-3	201-765-5	hexachlorbutadien
18	608-73-1	210-158-9	hexachlorcyklohexan
19	34123-59-6	251-835-4	isoproturon
20	7439-92-1	231-100-4	olovo a jeho sloučeniny
21	7439-97-6	231-106-7	rtuť a její sloučeniny
22	91-20-3	202-049-5	naftalen
23	7440-02-0	231-111-4	nikl a jeho sloučeniny
24	nepoužije se	nepoužije se	nonylfenoly
25	nepoužije se	nepoužije se	oktylfenoly[3)]
26	608-93-5	210-172-5	pentachlorbenzen
27	87-86-5	201-778-6	pentachlorfenol
28	nepoužije se	nepoužije se	polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU)[4)]
29	122-34-9	204-535-2	simazin
30	nepoužije se	nepoužije se	tributylcín a jeho sloučeniny
31	12002-48-1	234-413-4	trichlorbenzeny
32	67-66-3	200-663-8	trichlormethan (chloroform)
33	1582-09-8	216-428-8	trifluralin
34	115-32-2	204-082-0	dikofol
35	1763-23-1	217-179-8	perfluoroktansulfonová kyselina a její deriváty (PFOS)
36	124495-18-7	nepoužije se	chinoxyfen
37	nepoužije se	nepoužije se	dioxiny a sloučeniny s dioxinovým efektem
38	74070-46-5	277-704-1	aclonifen
39	42576-02-3	255-894-7	bifenox
40	28159-98-0	248-872-3	cybutryn
41	52315-07-8	257-842-9	cypermethrin[7)]
42	62-73-7	200-547-7	dichlorvos
43	nepoužije se	nepoužije se	hexabromcyklododekany (HBCDD)
44	76-44-8/ 1024-57-3	200-962-3/ 213-831-0	heptachlor a heptachlorepoxid
45	886-50-0	212-950-5	terbutryn

CC BY NC SA

POVRCHOVÉ VODY

Klasifikace povrchových vod podle znečištění ČSN 75 7221

I	neznečištěná voda	světle modrá
II	mírně znečištěná voda	tmavě modrá
III	znečištěná voda	zelená
IV	silně znečištěná voda	žlutá
V	velmi silně znečištěná voda	červená


ČESKÁ TECHNICKÁ NORMA
ICS 13.060.01 Listopad 2017

Kvalita vod – Klasifikace kvality povrchových vod ČSN 75 7221

- vybrané chemické ukazatele – základní klasifikace
- výsledná třída dle nejhoršího ukazatele
- BSK, $CHSK_{Cr}$, NH_4-N, NO_3-N, P_{celk}

CC BY NC SA

POVRCHOVÉ VODY

Chemické složení stojatých vod

- rozlišení od vodních toků
  - hloubka (vertikální stratifikace T, složek vody)
  - doba průtoku (10-ky dnů – rok)
  - stagnující voda
  - řízením odtoku lze měnit chemické složení (AL, OL)
- přírodní vodní nádrže - jezera
  - sladkovodní, slaná
- umělé vodní nádrže – přehrady, rybníky
- vliv stáří nádrže
- vliv ročního období
- vliv odparu a acidifikace (větší než u vodních toků)
- nutný dlouhodobý monitoring – horizontálně i vertikálně

61

BY NC SA

POVRCHOVÉ VODY

- celková mineralizace – jako tekoucí vody
- výjimka bezodtoková jezera – 100-ky g/l, vznik evaporitů
- **$HCO_3^- \rangle SO_4^{2-} - NO_3^- - NH_4^+$**
- **$Ca^{2+} \rangle Na^+ \rangle Mg^{2+} \rangle K^+$**
- CO_2
  - běžně se nestanovuje
  - ve dne 0, v zimě, v noci roste
- pH
  - vliv fotosyntézy
  - vyčerpání $CO_2 \rightarrow \uparrow pH \rightarrow \uparrow NH_3$
- vylučování $CaCO_3$
  - sedimentace, koprecipitace

62

BY NC SA

POVRCHOVÉ VODY

- sloučeniny P
  - rozpuštěné, nerozpuštěné
  - inkorporace, rozpouštění
- vody biologicky oživeny
  - rozdíl od podzemních vod
  - biochemické transformace sloučenin N, S, rozklad OL
- sloučeniny N
  - zemědělství, atmosférická depozice
  - neustálé přeměny (nitrifikace, denitrifikace)
- antropogenní znečištění
  - růst c SO_4^{2-}, Ca, NO_3^-, Cl^-, Mg, Na
- OL
  - splachy, metabolická činnost, odumírání, rozklad
  - různý obsah OL (horská jezera x eutrofizované nádrže)
  - přeměna oxidací na CO_2

CC BY NC SA

POVRCHOVÉ VODY - ACIDIFIKACE

Acidifikace nádrží a jezer

- ↓ pH, ↑ c Al
- geologické podloží
  - vyvřelé a metamorfované horniny, ↓ tlumivá kapacita
  - sulfidické rudy (minerální kyseliny)
- vyluhování HA a FA z rašelinišť
  - komplexace kovů
  - vody vysoce oživeny
- kyselé atmosférické depozice
- těžba dřeva – odkrytí humusových půd
- smrkové monokultury
- nepřímé vlivy
  - nitrifikace

CC BY NC SA

POVRCHOVÉ VODY - STRATIFIKACE

Vertikální stratifikace (zonálnost)

- změna chemického složení
  - vertikálně, horizontálně
  - roční, denní období
- změny vyvolány
  - T, pH, rozp. O_2, CO_2
  - chemickými a biochemickými procesy (nitrifikace, denitrifikace sloučenin N, oxidace, redukce sloučenin S)
  - srážecí a rozpouštěcí procesy
  - adsorpce a desorpce
  - nejdůležitější parametry – ORP a pH
- stratifikaci podléhají
  - T, pH, KNK, rozp. O_2, vol. CO_2, slouč. N, P, Fe, Mn, (Cr, As), Ca, OL

CC BY NC SA

POVRCHOVÉ VODY - STRATIFIKACE

Teplotní stratifikace

- změna hustoty v důsledku teplotních změn
- letní stagnace
  - epilimnion – vrchní vrstva vody, ↑ T, ↓ ρ, cirkulace, konst. T
  - metalimnion (termoklina) – skočná vrstva, změna T - ↓, ↑ ρ
  - hypolimnion – konst. T, 4°C, nejvyšší ρ
- mělké nádrže – nejsou stratifikovány
- podmínky stratifikace
  - doba zdržení vody v nádrži
  - hloubka nádrže
  - velikost nádrže
  - hydraulické podmínky
  - působení větru
  - roční období

CC BY NC SA

POVRCHOVÉ VODY - STRATIFIKACE

- průtočné nádrže –10 d, nedochází ke stratifikaci
- úplná stratifikace – 300 d (h 25 m, 50 - 100 d)
- podzimní cirkulace
  - ↓ T svrchní vrstvy, metalimnion klesá ke dnu
  - promíchání → homotermie
- zimní stagnace
  - ↓ T svrchní vrstvy, voda s T ↓ než 4 °C se hromadí u hladiny
  - led – neumožní vertikální promíchávání
- jarní cirkulace
  - ↑ T svrchní vrstvy, ohřeje se na 4 °C a klesá ke dnu
  - promíchání větrem → homotermie
- letní stagnace
  - ↑ T svrchní vrstvy
  - stratifikace nádrže

CC BY NC SA

POVRCHOVÉ VODY - STRATIFIKACE

Chemické, fyzikálně chemické a biochemické procesy podmiňující vertikální stratifikaci

- epilimnion
  - oxidace (> O_2, > ORP)
  - alkalizace a srážení kovů (> pH, < CO_2)
  - fotosyntetická asimilace (tvorba biomasy)
  - inkorporace kovů, sloučenin N a P do biomasy
  - adsorpce na NL (kovy, sloučeniny P)
  - nitrifikace

CC BY NC SA

POVRCHOVÉ VODY - STRATIFIKACE

Chemické, fyzikálně chemické a biochemické procesy podmiňující vertikální stratifikaci

- hypolimnion
  - redukce ($< O_2$, < ORP)
  - acidifikace a rozpouštění sloučenin kovů ($<$ pH, $> CO_2$)
  - disimilace (rozklad biomasy)
  - uvolňování sloučenin kovů, N a P ze sedimentů a z rozkládající se biomasy
  - desorpce kovů a sloučenin P
  - denitrifikace
  - biologický rozklad OL
  - anaerobní podmínky – redukce síranů a srážení sulfidů (sedimenty)

POVRCHOVÉ VODY - STRATIFIKACE

Kyslíková stratifikace

- vliv T, vliv na ORP, biologické osídlení
- hypolimnion
  - deficit $O_2 \rightarrow$ anoxické podmínky (popř. anaerobní)
  - pomalá difuze z horních vrstev
  - spotřebovávání O_2 na rozklad OL
- epilimnion
  - přesycení O_2 (fotosyntetická asimilace)
  - $\downarrow$ v noci

CC BY NC SA

POVRCHOVÉ VODY - STRATIFIKACE

Stratifikace CO_2

- letní stagnace
  - den - fotosyntetická asimilace, ↓ c CO_2, ↑ pH
  - noc – disimilace, ↑ c CO_2, ↓ pH
  - ovlivnění pH
- změny c O_2 a CO_2
  - ORP, pH
  - nitrifikace x denitrifikace
  - oxidace sulfidické síry x redukce síranů
  - oxidace x redukce kovů
  - srážení x rozpouštění oxidů, uhličitanů, fosforečnanů, sulfidů
  - adsorpce x desorpce kovů
  - největší změny - N, P, S, Fe, Mn, As, Cr

BY NC SA

POVRCHOVÉ VODY - STRATIFIKACE

Stratifikace sloučenin N

- epilimnion
  - nitrifikace
  - inkorporace do biomasy
  - NO_3^- > NH_4^+
- hypolimnion
  - denitrifikace
  - uvolňování z biomasy
  - NH_4^+ > NO_3^-
  - h

BY NC SA

POVRCHOVÉ VODY - STRATIFIKACE

Stratifikace sloučenin P

- epilimnion
  - vegetační období – minimum c P
  - inkorporace do biomasy
- hypolimnion
  - nejvyšší c P
  - rozklad biomasy
  - desorpce P z povrchu hydratovaných oxidů Fe a Mn
  - uvolňování ze sedimentů
  - redukce $FePO_4$ na $Fe_3(PO_4)_2$
- podzimní cirkulace
  - vyrovnání c

BY NC SA

POVRCHOVÉ VODY - STRATIFIKACE

Stratifikace sloučenin Fe a Mn

- epilimnion
  - oxidace a hydrolýza hydratovaných oxidů
  - vznik sraženin
  - sedimentace
- hypolimnion
  - redukce Fe(III) na Fe(II), Mn(III-IV) na Mn(II)
  - rozpustnější formy
  - nižší pH ve spodních vrstvách vody
  - stagnace – nejvyšší c
  - cirkulace – vyrovnání c
- horizontální zonace

CC BY NC SA

POVRCHOVÉ VODY - STRATIFIKACE

Stratifikace OL

- epilimnion
  - trofogenní vrstva
  - tvorba biomasy
  - vodní květ - ↑ TOC, CHSK
- hypolimnion
  - trofolytická vrstva
  - rozklad biomasy
  - ↑ TOC, CHSK

- odběr vody
  - vhodný horizont odběru
  - ne ze dna nádrže

CC BY NC SA

POVRCHOVÉ VODY - EUTROFIZACE

Eutrofizace

- růst obsahu minerálních živin (nutrientů) – sloučeniny N, P, (Si)
- zvýšený rozvoj fotosyntetizujících organismů
- zhoršení jakosti vod
  - terestrické vody – limitující faktor rozvoje fytoplanktonu sloučeniny P
  - moře – sloučeniny N
- stojaté vody, dolní toky tekoucích vod
- ukazatelé stupně eutrofizace
  - celk. P (reaktivní rozp. P), chlorofyl-a, průhlednost vody, O_2
- trofický potenciál – ukazatel obsahu biologicky využitelných živin
  - oligotrofní voda – chudá na živiny, s malou produkcí
  - eutrofní voda – bohatá na živiny, s velkou produkcí

CC BY NC SA

POVRCHOVÉ VODY - EUTROFIZACE

- přirozená eutrofizace
  - nelze ovlivnit
  - P, N – z půdy, dnových sedimentů, rozkladu vodních organismů
  - stárnutí jezer
- antropogenní (indukovaná) eutrofizace
  - splaškové OV – polyfosforečnany (prací a čistící prostředky)
  - zemědělství (splach, eroze)
  - atmosférické depozice
- porušení biologické rovnováhy → přemnožení fytoplanktonu
  - vegetační zbarvení vody, vodní květ u hladiny
  - N:P > 16 limitujícím faktorem je P
  - N:P< 16 limitujícím faktorem je N
  - ČR N:P > 16 (P!)

BY NC SA

POVRCHOVÉ VODY - EUTROFIZACE

Kategorie trofie dle c PO_4-P (µg/l)

- ultraoligotrofní < 4
- oligotrofní 4 -10
- mesotrofní 10 - 35
- eutrofní 35 - 100
- hypertrofní > 100
- sekundární znečištění vod OL
- zhoršení organoleptických vlastností vody
- hlavní producent závadných látek – cyanobakterie (sinice)
  - cyanotoxiny (neurotoxiny, hepatotoxiny, dermatotoxiny, genotoxiny)
  - poruchy GIT
  - alergická respirační onemocnění
  - dermatitidy
  - onemocnění jater
- rekultivace eutrofizovaných nádrží
  - umělá cirkulace (destratifikace), oxygenace hypolimnia, deponování sedimentu, srážení Al solemi, algicidní přípravky

DNOVÉ SEDIMENTY

Dnové sedimenty

- nerozpuštěné látky
  - unášené proudem – plaveniny, splaveniny
  - sedimentující – dnový sediment (kal na dně nádrží, jezer a toků)
- hyporheická zóna – anorganické látky + organické látky + organismy žijící na dně (bentos)
- povodně – odnos
- nezpevněný sediment
  - usazené plaveniny (resuspendace) – aktuální stav vodního prostředí
- zpevněný sediment (kohezivní)
  - přehrady, nádrže, rybníky, slepá ramena, zátoky – staré zátěže ŽP
- oligotrofní jezera – mm/rok
- eutrofní jezera – cm/rok

BY NC SA

DNOVÉ SEDIMENTY

- intersticiální (pórová) voda
  - odlišné složení
  - sorpce x desorpce → kovy, OL, nutrienty

Složení dnových sedimentů

- tuhé látky ze splachu půdy (živce, jíly, erodované horniny, kalcit, dolomit, magnezit)
- tuhé látky z antropogenní činnosti (NL z OV, zemědělských odpadů)
- tuhé látky vznikající sekundárně chem. reakcemi (humáty, hydratované oxidy, PO_4^{3-}, CO_3^{2-}, S^{2-})
- organický detritus (zbytky odumřelých organismů)

Rovnováha voda-sediment

- ovlivněna obsahem org. C, N, HA, AL, výměnnou kapacitou

BY NC SA

DNOVÉ SEDIMENTY

Děje v sedimentech

- chemické
  - srážení, rozpouštění kovů a dalších složek, oxidace, redukce, komplexace
- fyzikálně-chemické
  - adsorpce, desorpce, difuze
- biochemické
  - aerobní (svrchní vrstvy, pokud jsou ve styku s vodou obsahující rozpuštěný kyslík)
  - anaerobní (bakterie, vyšší organismy)

81

BY NC SA

DNOVÉ SEDIMENTY

Bentální rozklad

- děje za aerobních a anaerobních podmínek vedoucí k postupné stabilizaci sedimentů
- z hlediska kyslíkového režimu

1. procesy spotřebovávající kyslík z vody
   - biochemická oxidace svrchních vrstev sedimentu
   - biochemická a chemická oxidace produktů anaerobního rozkladu spodních vrstev sedimentu
   - významnější
2. procesy nespotřebovávající kyslík
   - anaerobní rozklad spodních vrstev sedimentu

82

BY NC SA

DNOVÉ SEDIMENTY

Sorpční schopnost sedimentů

- dle chem. složení sedimentů
- dle zrnitostní frakce
- dle okolních podmínek (pH, ORP)

- ↑ sorpční schopnost – jílové minerály, křemičitany, humáty
- ↓ částice - ↑ sorpce (analýza frakcí)
- celk. N : celk. P 3,5 – 4,5
- anaerobní, anoxické prostředí
- vodárenské nádrže ČR 15 – 40 % P rozp. (z celk. P) → zdroj živin, eutrofizace

CC BY NC SA

DNOVÉ SEDIMENTY

Sedimenty

- zdroje druhotné kontaminace vod
- nepříznivý vliv na kvalitu vod
- remobilizační procesy vedoucí k
  - eutrofizaci (PO_4^{3-})
  - uvolňování iontů kovů
  - POPs
- sedimentace částic – transportní mechanismus pohybu chemických látek ve vodě
- cesty pohybu chemických látek po desorpci / resuspendaci

84

BY NC SA

DNOVÉ SEDIMENTY

Srážecí reakce vedoucí ke vzniku sedimentů

- fosforečnany z OV - vod s vysokým obsahem Ca

  $5\ Ca^{2+} + H_2O + 3\ HPO_4^{2-} \rightarrow Ca_5OH(PO_4)_3\ (s) + 4\ H^+$

  hydroxyapatit

- vody bohaté na CO_2 s vysokým obsahem Ca^{2+}

  $Ca^{2+} + HCO_3^- \rightarrow CaCO_3\ (s) + CO_2\ (g) + H_2O$

- zvýšení pH v důsledku fotosyntézy

  $Ca^{2+} + 2\ HCO_3^- + h\nu \rightarrow \{CH_2O\} + CaCO_3\ (s) + O_2\ (g)$

- oxidace redukovaných forem prvků - převod na nerozpustné formy

  $4\ Fe^{2+} + 10\ H_2O + O_2 \rightarrow 4\ Fe(OH)_3\ (s) + 8\ H^+$

DNOVÉ SEDIMENTY

Biologická aktivita

- bakterie produkující Fe_2O_3 při oxidaci Fe^{2+} na Fe^{3+}
- v anaerobních dnových sedimentech některé bakterie využívající síranové anionty jako příjemce elektronů

  $SO_4^{2-} \rightarrow H_2S$
- bakterie redukující Fe (III) na Fe (II)

  $Fe(OH)_3\ (s) \rightarrow Fe^{2+}$

- výsledkem je srážecí reakce za vzniku černé vrstvy sedimentu FeS

  $Fe^{2+} + H_2S \rightarrow FeS\ (s) + 2\ H^+$

CC BY NC SA

DNOVÉ SEDIMENTY

Kovy v sedimentech

- sorpce → ↑ c než ve vodě
- posuzování stavu ŽP
- **Fe**, Mn, **Zn** > > **Cr**, **Ni**, V, **Cu**, **Pb**, As, Co, Be > Be, Sb, **Cd**, **Hg**
- geogenní pozadí + antropogenní znečištění
- distribuce kovů v různých částích sedimentů
- geochemická frakcionace sedimentů – sekvenční (extrakční) analýza (Tessier)
  - výměnná frakce (A)
  - uhličitanová (karbonátová) frakce (B)
  - frakce oxidů Fe/Mn (C)
  - organická a sulfidová frakce (D)
- mobilitní faktor
- mapování – vznik, znečištění

CC BY NC SA

PITNÁ, UŽITKOVÁ A PROVOZNÍ VODA

BY NC SA

PITNÁ VODA

- zdravotně nezávadná voda, která ani při trvalém požívání nevyvolá onemocnění nebo poruchy zdraví přítomností mikroorganismů nebo látek ovlivňujících akutním, chronickým či pozdním působením zdraví fyzických osob a jejich potomstva, jejíž smyslově postižitelné vlastnosti a jakost nebrání jejímu požívání a užívání pro hygienické potřeby fyzických osob

- veškerá voda v původním stavu nebo po úpravě
- k pití, vaření, přípravě jídel a nápojů, použ. v potravinářském průmyslu, péče o tělo atd.
- přírodní léčivý zdroj, přírodní minerální voda – NENÍ PITNÁ
- zdroj – povrchové, podzemní vody

CC BY NC SA

PITNÁ VODA

Hygienické požadavky na zdravotní nezávadnost a čistotu

- hygienické limity
  - mikrobiologických
  - biologických
  - fyzikálních
  - chemických
  - organoleptických ukazatelů
- **nejvyšší mezní hodnoty** (NMH) – vyloučení vody jako pitné
  - toxické látky, indikátory fekálního znečištění
- **mezní hodnoty** (MH) – překročení nepředstavuje akutní riziko
  - NH_4^+, organolept. vl., TOC, Al, Mg, $CHSK_{Mn}$, Cl, kondukt., Mn, O_3, pH, SO_4^{2-}, Na, TCM, Ca, Fe
- **doporučené hodnoty** (DH) – nezávazná hodnota ukazatele jakosti pitné vody, min. žádoucí c
  - Ca, Mg

§ 70/2018 Sb. Vyhláška, kterou se mění vyhláška č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, ve znění pozdějších předpisů (zakonyprolidi.cz)

CC BY NC SA

PITNÁ VODA

Fyzikální, chemické a organoleptické ukazatele – úplný rozbor

č.	ukazatel	zkratka	jednotka	limit	typ limitu	vysvětlivky
11	1,2-dichlorethan		µg/l	3,0	NMH	
12	akrylamid		µg/l	0,1	NMH	10
13	amonné ionty	NH_4^+	mg/l	0,50	MH	
14	antimon	Sb	µg/1	5,0	NMH	
15	arsen	As	µg/l	10	NMH	
16	barva		mg/l Pt	20	MH	
17	benzen		µg/l	1,0	NMH	
18	benzo[a]pyren	BaP	µg/l	0,01	NMH	
19	beryllium	Be	µg/l	2,0	NMH	
20	bor	B	mg/l	1,0	NMH	
21	bromičnany	BrO_3^-	µg/l	10	NMH	11
22	celkový organický uhlík	TOC	mg/l	5,0	MH	12
23	dusičnany	NO_3^-	mg/l	50	NMH	13
24	dusitany	NO_2^-	mg/l	0,50	NMH	13
25	epichlorhydrin		µg/l	0,10	NMH	10
26	fluoridy	F^-	mg/l	1,5	NMH	
27	hliník	Al	mg/l	0,20	MH	
28	hořčík	Mg	mg/l	10	MH	14
				20-30	DH	

BY NC SA

PITNÁ VODA

Fyzikální, chemické a organoleptické ukazatele

29	chemická spotřeba kyslíku (manganistanem)	CHSK -Mn	mg/l	3,0	MH	12
30	chlor volný	Cl_2	mg/l	0,3	MH	15
31	chlorečnany	ClO_3^-	µg/l	200	NMH	11, 16
32	chlorethen (vinylchlorid)		µg/l	0,50	NMH	10
33	chloridy	Cl^-	mg/l	100	MH	17, 18
34	chloritany	ClO_2^-	µg/l	200	NMH	11, 16
35	chrom	Cr	µg/l	50	NMH	
36	chuť			přijatelná pro odběratele	MH	19
37	kadmium	Cd	µg/l	5,0	NMH	
38	konduktivita	k	mS/m	125	MH	18,20
39	kyanidy celkové	CN^-	mg/l	0,050	NMH	
40	mangan	Mn	mg/l	0,050	MH	21
41	měď	Cu	µg/l	1000	NMH	22
42	microcystin-LR		µg/l	1	NMH	
43	nikl	Ni	µg/l	20	NMH	23
44	olovo	Pb	µg/l	10	NMH	23
45	ozon	O_3	µg/l	50	NMH	18
46	pach			přijatelný pro odběratele	MH	19

BY NC SA

PITNÁ VODA

Fyzikální, chemické a organoleptické ukazatele

47	pesticidní látky	PL	µg/l	0,10	NMH	24,25
48	pesticidní látky celkem	PLC	µg/l	0,50	NMH	24,26
49	PH	pH		6,5-9,5	MH	18,28
50	polycyklické aromatické uhlovodíky	PAU	µg/l	0,10	NMH	27
51	rtuť	Hg	µg/l	1,0	NMH	
52	selen	Se	Hg/1	10	NMH	
53	sírany	SO_4^{2-}	mg/l	250	MH	18
54	sodík	Na	mg/l	200	MH	
55	stříbro	Ag	µg/l	25	NMH	
56	teplota		°C	8-12	DH	
57	tetrachlorethen	PCE	µg/l	10	NMH	29
58	trihalomethany	THM	µg/l	100	NMH	30
59	trichlorethen	TCE	µg/l	10	NMH	29
60	trichlormethan (chloroform)		µg/l	30	NMH	11
61	uran	U	µg/l	15	NMH	
62	vápník	Ca	mg/l	30	MH	14
				40-80	DH	
63	vápník a hořčík	Ca + Mg	mmol/1	2-3,5	DH	
64	zákal		ZF (n)	5	MH	31
65	železo	Fe	mg/l	0,20	MH	32

BY NC SA

PITNÁ VODA

č.	ukazatel	vysvětlivky
1	Escherichia coli	
2	koliformní bakterie	
3	počty kolonií při 22 °C	
4	počty kolonií při 36 °C	
5	mikroskopický obraz - abioseston	1
6	mikroskopický obraz - počet organismů	1
7	mikroskopický obraz - živé organismy	1
8	amonné ionty	
9	barva	
10	dusičnany	
11	dusitany	5
12	hliník	2
13	chlor volný nebo jiná aktivní látka chemické dezinfekce	3
14	chemická spotřeba kyslíku-manganistanem (nebo celkový organický uhlík)	
15	chuť	
16	konduktivita	
17	mangan	4
18	pach	
19	pH	
20	zákal	
21	železo	
22	teplota	
	další relevantní ukazatele vyplývající z posouzení rizik	

94

BY NC SA

PITNÁ VODA

Složení pitných vod v ČR

- hydrochemické typy
  - 28 % HCO_3-Ca, HCO_3-Ca-Mg, HCO_3-Mg-Ca
  - 28 % HCO_3-SO_4
  - 11 % SO_4-HCO_3
  - 6 % SO_4-Ca, SO_4-Ca-Mg, SO_4-Mg-Ca

Doprava vody

- vliv potrubí - chemické a biochemické procesy
- ovlivnění kvality vody
  - zákal, barva, pH, konduktivita, Fe, $N_{anorg.}$, $Cl_{akt.}$, CHSK, DOC

CC BY NC SA

PITNÁ VODA

- tvorba halogenderivátů (desinfekce chlorací)
  - tvorba THM (dle c Cl)
- dobíhání reakcí z vodárenských úprav (srážecí, ox.-red. reakce)
  - koagulace Al solemi
- koroze ocelového a litinového potrubí (nevhodné složení vody)
  - ↑ c Fe
- tvorba inkrustací
  - porušení Ca-HCO_3 rovnováhy
- tvorba biofilmů (↑ c uhlíku)
- oxidace $N_{amoniak.}$ (nitrifikace)
  - tvorba NO_2^- !
- transport
  - korozních produktů
  - biofilmů

BY NC SA

PITNÁ VODA

Požadavky na jakost pitné vody

- fekální znečištění
- znečištění toxickými chemickými látkami (anorg., org.), radionuklidy
- nezbytné, prospěšné látky
  - 1/4 esenciálních minerálních látek – z vody
- organoleptické vlastnosti
- KOMPLEXNÍ POSUZOVÁNÍ
- hledisko zdravotní nezávadnosti!

CC BY NC SA

PITNÁ VODA

Ukazatele fekálního znečištění

- mikrobiologické ukazatele
  - psychrofilní bakterie
  - mezofilní bakterie
  - koliformní bakterie (*Escherichia coli*)
  - enterokoky
- biologické ukazatele
  - řasy, prvoci
  - vířníci, mikromycety
  - červi
- chemické ukazatele
  - NH_4-N, NO_2-N
  - PO_4^{3-}, Cl^-
  - urochrom, steroidy, kys. močová

BY NC SA

PITNÁ VODA

Ukazatelé jakosti PiV v ČR

- zdravotně významně anorganické ukazatele
  - Sb, As, Be, BrO_3^-, NO_3^-, NO_2^-, F^-, Cl^-, Cr, Cd, CN^-, Cu, Ni, Pb, Hg, Se, Ag
- zdravotně významné organické ukazatele
  - 1,2-dichlorethan, benzen, benzo(a)pyren, epichlorhydrin, chlorethen, mikrocystin, pesticidy, PAH, tetrachlorethen, THM, trichloethen, TCM
- ukazatelé, jež mohou negativně ovlivnit jakost PiV
  - NH_4^+, barva, B, Al, Mg, volný Cl, Cl^-, konduktivita, Mn, O_3, pach, pH, SO_4^{2-}, Na, zákal, Fe
- ukazatelé, jejichž přítomnost je ve vodě žádoucí
  - Ca, Mg, suma Ca+Mg

CC BY NC SA

PITNÁ VODA

Význam chemického, bakteriologického a biologického rozboru vody

- komplexní hodnocení pitné vody
  - místní ohledání zdroje (možné zdroje kontaminace)
  - mikrobiologický a biologický rozbor (okamžitý stav)
  - chemický rozbor (trvalejší znečištění)
  - radiologický rozbor
- pravidelné opakování rozborů
- krácený rozbor x úplný rozbor

100

BY NC SA

UŽITKOVÁ VODA

Požadavky na jakost užitkových vod

- hygienicky nezávadná voda, není určená k pití a vaření
- stejné hyg. požadavky jako pitná voda, některé méně přísné
- teplá voda
- voda koupališť
  - koupaliště ve volné přírodě – přírodní, umělá
  - umělá koupaliště – krytá nebo nekrytá (plnící voda, recirkulovaná voda)

§

70/2018 Sb. Vyhláška, kterou se mění vyhláška č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, ve znění pozdějších předpisů (zakonyprolidi.cz)

101

CC BY NC SA

PROVOZNÍ VODA

Požadavky na jakost užitkových vod

- voda pro výrobní a nevýrobní účely
  - chlazení, mytí, hydraulická doprava, rozpouštění surovin
- jakost dle použití
- dle účelu
  - výrobní (stává se součástí výrobku)
  - chladící
  - plavicí
  - napájecí (parní kotle)
  - prací
  - oplachové
  - betonářské aj.

102

BY NC SA

PROVOZNÍ VODA

- nesmí dojít k záměně s pitnou vodou !
- potřeba vody
  - množství ke splnění účelu
- spotřeba vody
  - množství, které se spotřebuje, aniž by bylo vypuštěno do recipientu
  - součást výrobku, výpar
- specifická potřeba vody
  - množství potřebné k výrobě jednotkového množství výrobku
  - m^3/t
- nevhodná jakost
  - zhoršení kvality výrobku (skvrny, zbarvení, usazeniny, zákaly)
  - koroze zařízení

103

BY NC SA

PROVOZNÍ VODA

Obecné požadavky na jakost provozní vody

- bezbarvá, bez zákalu, sedimentujících látek
- nesmí se dodatečně vylučovat nerozpuštěné látky, tvořit povlaky na výrobcích (chem., biolog.)
- nesmí být agresivní na kovy a stavebniny
- nízká mineralizace
- nízký obsah OL
- potravinářství – hygienicky nezávadná voda

- ukazatelé
  - barva, zákal, RL, NL, pH, CHSK, TOC, Fe, Mn, Ca, Mg, Cl^-, SO_4^{2-}
  - agresivita – kovy, stavebniny

104

BY NC SA

PROVOZNÍ VODA

Specifické požadavky na jakost některých provozních vod

- mikroelektronika, nanotechnologie
  - ultračistá voda
- voda pro energetická zařízení
  - voda doplňovací a oběhová pro provoz vodních kotlů
  - napájecí voda parních kotlů
  - kotelní voda parních kotlů
  - zkondenzovaná voda
  - ukazatele (požadavky dle p) - pH, vodivost, Ca+Mg, Ca, Fe+Mn, Si, Cu, O_2, PO_4^{3-}, CHSK, NL
- voda pro povrchovou úpravu kovů
  - voda pro přípravu lázní, voda pro oplach
- potravinářství
  - požadavky na jakost PiV, někdy přísnější
  - mlékárny – ↓ Mg, Cu, pivovarnictví, lihovarnictví

105

BY NC SA

PROVOZNÍ VODA

Specifické požadavky na jakost některých provozních vod

- průmyslové chladící okruhy
  - koroze, vznik nánosů
  - pH, vol. CO_2, sírany, chloridy, amonné ionty, aktivní chlor
- textilní průmysl
  - hedvábnický průmysl, bělení, barvení tkanin – nejpřísnější požadavky
  - čirost, bezbarvost, Fe, Mn, Ca, Mg, Si, Cu, dusitany, dusičnany
- papírenský průmysl

106

BY NC SA

VODA VE STAVEBNICTVÍ

Koroze

- porušení materiálu při vzájemném chem., fyz.-chem. nebo biolog. působení materiálu a prostředí
- kovy – elektrochemické procesy
- nekovové materiály – chemické procesy
- mikrobiální koroze
- VH – potrubí, zdivo, technolog. zařízení
- agresivita vody
  - chemická vlastnost vody $\rightarrow$ rozp. $CaCO_3$

107

BY NC SA

VODA VE STAVEBNICTVÍ

Koroze ocelového a litinového potrubí

- celkové složení vody, O_2, CO_2, T, pH
- rovnoměrná (plošná) - ↓ pH
- bodová (důlková) – rozp. O_2,

- anoda (záp. potenciál) – rozpouštění kovu
- katoda (větší potenciál)

108

BY NC SA

VODA VE STAVEBNICTVÍ

Koroze malty a betonu

- chemický proces
- malta – rozpouštění pojiva $CaCO_3$
- beton – dle použitého cementu, reakce s $Ca(OH)_2$
- betonářské vody
- náporové vody – přicházejí do styku již s hotovou stavební konstrukcí
  - agresivita
  - T
  - proudění vody
  - hydrostatický tlak
  - odolnost betonu
  - stav povrchu

109

CC BY NC SA

VODA VE STAVEBNICTVÍ

Agresivní náporové vody

- vody málo mineralizované (vyluhování betonu)
- vody kyselé (reakce H^+)
- vody obsahující agresivní CO_2 (PdzV)
- síranové vody (nejnebezpečnější)
- vody s vyšší c Mg (vyluhování Ca)
- vody s vyšší c NH_4-N (rozklad $Ca(OH)_2$)
- ostatní vody (sulfan, alkalické vody)

- opatření proti agresivitě vody
  - odolný a hutný beton
  - nátěry
  - chemická úprava povrchu (fluatování – tvorba CaF_2)

CC BY NC SA

Magisterský studijní program JADERNÁ ENERGETIKA vznikl za přispění



Financováno Evropskou unií
NextGenerationEU



NÁRODNÍ PLÁN OBNOVY



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

NPO_VUT_MSMT-16609_2022

CC BY NC SA


VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ
V BRNĚ

Financováno Evropskou unií
NextGenerationEU

NÁRODNÍ PLÁN OBNOVY

MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FAKULTA CHEMICKÁ

FAKULTA STAVEBNÍ

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

Přednáška magisterského studijního programu JADERNÁ ENERGETIKA

TECHNOLOGIE A ANALÝZA VODY

2. Acidobazické rovnováhy, oxidačně redukční rovnováhy

Fakulta chemická

doc. Mgr. Renata Komendová, Ph.D.

CC BY NC SA

Chemická reakce

- z výchozích látek (reaktantů) vznikají látky jiného složení (produkty)
- proces vedoucí ke změně chemické struktury látky
- zánik chemických vazeb, vznik jiných; tj. změny v rozmístění elektronové hustoty v molekule
- chemické reakce popisuje **chemická rovnice**

$$a\,A + b\,B \rightleftharpoons m\,M + n\,N$$

A a **B…**reaktanty / výchozí látky

M a **N** …produkty

a, b, m a ***n***…stechiometrické koeficienty vyjadřující molární poměr,
v němž spolu reaktanty reagují

cc BY NC SA

Chemická reakce

$$a\,A + b\,B \rightleftharpoons m\,M + n\,N$$

Základní chemické zákony:

1. zákon zachování hmotnosti – hmotnost všech reaktantů je rovna hmotnosti všech produktů

2. zákon zachování energie – energie izolované soustavy je během chemické reakce konstantní

3. zákon stálých poměrů slučovacích – poměr prvků nebo součástí dané sloučeniny je vždy stejný, nezávisí na způsobu přípravy sloučenin

Reakce:

Jednosměrné / nevratné $\longrightarrow$

Obousměrné / ustavení rovnováhy $\rightleftharpoons$

Uskutečnitelnost chemické reakce je určována dvěma hledisky, **kinetickým a termodynamickým**.

cc BY NC SA

Chemická rovnováha

$$a\,A + b\,B \rightleftharpoons m\,M + n\,N$$

Kinetický přístup

Rychlost reakce přímé je rovna rychlosti reakce zpětné

Dynamický stav

Rychlost reakce přímé $v_1 = k_1.[A]^a.[B]^b$

Rychlost reakce zpětné $v_2 = k_2.[M]^m.[N]^n$

V rovnováze $v_1 = v_2$

ROVNOVÁŽNÁ KONSTANTA $K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[M]^m[N]^n}{[A]^a[B]^b}$

Guldberg-Waagův zákon

Rychlost chemické reakce je v každém okamžiku úměrná aktivní hmotě reagujících látek. Je-li dosaženo rovnováhy, je součin koncentrací produktů umocněných na stechiometrické koeficienty v konstantním poměru k součinu koncentrací reaktantů umocněným na stechiometrické koeficienty.

cc BY NC SA

Chemická rovnováha



Rychlost chemické reakce je ovlivněna řadou různých faktorů

- **koncentrací látek účastnících se reakce**
- **velikostí povrchu**
- **teplotou**
- **katalyzátory**

***Le Chatelierův** princip*

říká, že systém se po narušení své rovnováhy bude snažit do rovnovážného stavu zase vrátit, tak aby se obnovila hodnota K.

cc BY NC SA

Chemická rovnováha

$$a\,A + b\,B \rightleftharpoons m\,M + n\,N$$

Chemická termodynamika

* zabývá se energetickou bilancí chemických dějů, jejich uskutečnitelností a rovnováhami, která se v soustavě ustavují (nezabývá se příčinou, mechanismem a rychlostí !)

* studuje soustavu jako **celek**, bez ohledu na strukturu částic

Termodynamický děj = přechod soustavy z jednoho stavu do druhého

(izotermický $\Delta T=0$; izobarický $\Delta p=0$; izochorický $\Delta V=0$; adiabatický $Q=0$)

Stav soustavy je určen souhrnem jejích vlastností, které nazýváme **stavové veličiny**.

Mezi TD stavové veličiny patří např.

teplota,
tlak,
objem,
hmotnost,
koncentrace, …

vnitřní energie U
entalpie H
entropie S
práce A
Gibbsova volná energie G

cc BY NC SA

Chemická rovnováha

$$a\,A + b\,B \rightleftharpoons m\,M + n\,N$$

Termodynamika chemické reakce

1870: Gibbsova (volná) energie *(tj. míra reaktivity)*

- Stavová veličina umožňující určit termodynamickou rovnováhu při izobaricko-izotermickém ději

$$G(p,T) = H - T \times S$$

H … entalpie [J]
S … entropie [J]
T … teplota [K]

H: tepelná energie uložená v jednotkovém množství látky

$$H = U + p \times V$$

U … vnitřní energie [J]
p … tlak [Pa]
V … objem [m^3]

CC BY NC SA

Chemická rovnováha

$$a\,A + b\,B \rightleftharpoons m\,M + n\,N$$

Chemický potenciál

Směs látek A, B, …

Chemický potenciál složky A (μ_A)

- změna parciální molové Gibbsovy energie při jednotkové změně počtu molů složky *A*

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{T,p,n_{B \neq A}}$$

Chemická aktivita: míra látkového množství reagující komponenty

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

a – chemická aktivita komponenty

R – plynová konstanta 8,314 J.mol/l.K

μ_i^0 – hodnota μ komponenty pro a = 1 (stand. stav systému)

cc BY NC SA

Chemická rovnováha

Celková změna Gibbsovy energie soustavy

$$\Delta G = \sum_i n_i \mu_i = \sum_i n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}}$$

a A + b B $\rightleftharpoons$ m M + n N

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{T,p,n_{B \neq A}}$$

ΔG < 0: reakce probíhá $\Delta G = m.\mu_M + n.\mu_N - a\mu_A - b\mu_B$

ΔG = 0: reakce v rovnováze, platí: m μ_M + n μ_N = a μ_A + b μ_B

Rovnovážná konstanta

$$K = \frac{a_M^m \; a_N^n}{a_A^a \; a_B^b}$$

$$\log K = \frac{-\Delta G^0}{2{,}302 \, RT}$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

Chemický potenciál

BY NC SA

Vztah mezi analytickou koncentrací a chemickou aktivitou

Aktivitní koeficient *f*

$$a_i = f_i . c_i$$

- míra změn aktivit komponent v roztoku
- elektrostatické interakce (ionty, analyt – rozpouštědlo)
- tepelný pohyb, vznik iontových asociátů

0,001 M NaCl je *a* = 0,00096
0,01 M NaCl *a* = 0,0089
1 M NaCl *a* = 0,68

f→1

- v plynech při nízkých tlacích
- v čistých (s) nebo (l) fázích v heterogenní rovnováze
- u nedisociovaných sloučenin do koncentrace 1 mol/l
- ve velmi zředěných roztocích (10^{-4} mol/l)

CC BY NC SA

Iontová síla roztoku (Lewis, Randall)

* celková koncentrace všech iontů v roztoku
* na ní závisí *f*
* charakterizuje iontové prostředí

$$I = \frac{1}{2}\sum_i c_i . z_i^2$$

c_i – molární koncentrace iontu (mol/l)

Z_i – náboj iontu

Př.: Vypočtěte iontovou sílu vodného roztoku $AlCl_3$ o koncentraci 0,05 $mol.l^{-1}$.

$$I = \frac{1}{2}\left(0{,}05 \times 3^2 + 0{,}15 \times 1^2\right) = 0{,}3$$

cc BY NC SA

Iontová síla roztoku (Lewis, Randall)

Výpočet aktivitního koeficientu

Debye-Hückelův vztah

$$-\log f_i = \frac{A \times z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B.a.\sqrt{I}}$$

A = 0,509
B = 0,33 pro 25°C
a = 0,3μm
(střední hodnota průměru iontu)
I = iontová síla

$$-\log f_i = \frac{0{,}509 \times z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

Střední aktivitní koeficient

$$-\log f_{\pm} = \frac{0{,}509 \times |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

cc BY NC SA

Chemická rovnováha

Každá chemické reakce:

- termodynamika reakce (popisuje děj z energetického hlediska)
- kinetika reakce (studuje rychlost chemických reakcí)

Obecné požadavky pro využití reakce:
– rychlost
- jednoznačná stechiometrie

Průběh reakce - **v roztoku**, vodné i nevodné prostředí
v tavenině
v plynu
v pevné fázi
v homogenním či heterogenním systému

cc BY NC SA

TYPY REAKCÍ / ROVNOVÁH

dle přenášených částic

Acidobazické (protolytické, neutralizační)	…….	K_a, K_b
Komplexotvorné	…….	β
Srážecí / rozpouštěcí	…….	K_s
Oxidačně – redukční	…….	E, K_{eq}

v roztoku se může uplatňovat více rovnováh

⟶ hlavní rovnováha **x** vedlejší rovnováhy

cc BY NC SA

ACIDOBAZICKÉ REAKCE

3 základní teorie

Arrheniova (1884)

Brønsted-Lowryho (1923)

Lewisova (1938)

CC BY NC SA

Acidobazické reakce

Arrheniova teorie (1884)

Kyseliny – látky schopné ve vodě disociovat na vodíkový ion a příslušný anion

$$HNO_3 \rightleftharpoons H^+ + NO_3^-$$

Zásady / báze – látky schopné ve vodě disociovat na kation a hydroxidový ion

$$NaOH \rightleftharpoons Na^+ + OH^-$$

Základní reakce kyseliny a zásady

je NEUTRALIZACE - za vzniku soli a vody

$$NaOH + HCl \rightleftharpoons NaCl + H_2O$$

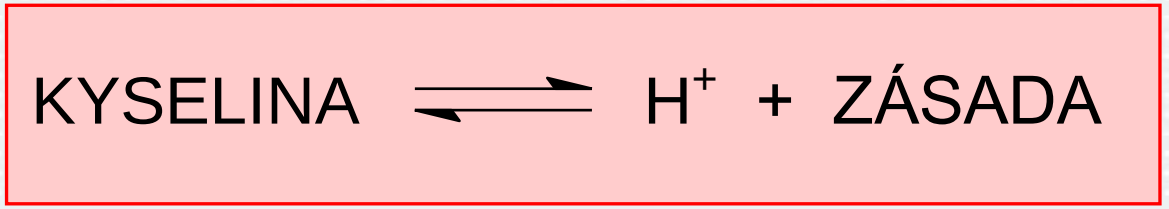
CC BY NC SA

Acidobazické reakce

Teorie Brønsted – Lowryho (1923)

Kyselina: látka schopná uvolňovat proton (ion H^+; protogenní)

Zásada: látka schopná vázat proton (protofilní)



Konjugovaný pár – dvě sloučeniny lišící se o 1 proton

BY NC SA

Acidobazické reakce

Lewisova teorie kyselin a zásad (1938)

Obecná teorie, vychází z teorie elektronové vazby

Kyselina: akceptor elektronového páru

elektron deficitní molekula
látka, která může zvyšovat koordinační číslo
kationty přechodných kovů
molekula s násobnými vazbami

Zásada: donor elektronového páru

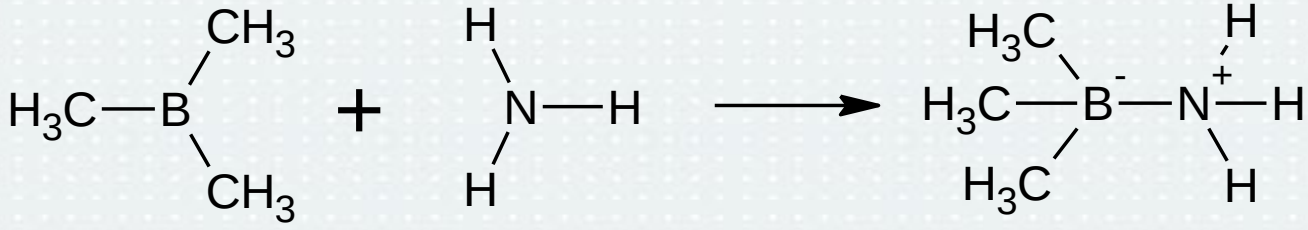
Akceptor + donor = produkt (adukt)
Kyselina + zásada = „sůl“

CC BY NC SA

Acidobazické reakce

Lewisova teorie kyselin a zásad

Kyselina: akceptor elektronového páru
Báze: donor elektronového páru



$SiF_4 + 2\,F^- \rightarrow [SiF_6]^{2-}$

$FeCl_3 + Cl^- \rightarrow [FeCl_4]^-$

$CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^-$

Kyselina + báze = produkt
Akceptor + donor
Elektrofil + nukleofil

Lewisova teorie je naprosto obecnou teorií → neomezuje se proto pouze na částice schopné poskytnout proton

CC BY NC SA

Acidobazické reakce

Brønsted-Lowryho teorii kyselin a zásad…..

Konjugovaný pár

KYSELINA	⇌	H^+	+	ZÁSADA
HCl	⇌	H^+	+	Cl^-
CH_3COOH	⇌	H^+	+	CH_3COO^-
H_2CO_3	⇌	H^+	+	HCO_3^-
HCO_3^-	⇌	H^+	+	CO_3^{2-}
H_2O	⇌	H^+	+	OH^-
H_3O^+	⇌	H^+	+	H_2O

Amfolyty (amfiproty) : mají jednou charakter kyseliny, jindy zásady

21

BY NC SA

Acidobazické reakce

Proton

- nevyskytuje se samostatně
- interakce s látkou, která je součástí roztoku

- ve vodě: $H^+ \Rightarrow H_3O^+ \Rightarrow H_3O^+(H_2O)_3$

Protolyt

elektrolyt, v rozpouštědle odštěpuje nebo váže proton

Protolyt → kyselina

$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow NH_3 + H_3O^+$

Protolyt → zásada

$CN^- + H_2O \leftrightarrow OH^- + HCN$

$CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow OH^- + HCO_3^-$

ROVNOVÁŽNÉ DĚJE

CC BY NC SA

Acidobazické reakce

Základní rovnice Brønstedovy – Lowryho teorie

$$\text{KYSELINA}_1 + \text{ZÁSADA}_2 \rightleftharpoons \text{ZÁSADA}_1 + \text{KYSELINA}_2$$

$$CH_3COOH + NH_3 \rightleftharpoons CH_3COO^- + NH_4^+$$

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$$

Síla kyseliny, síla zásady = schopnost odštěpovat nebo vázat proton

HNO_3: silná kyselina
NO_3^-: slabá zásada

HCN: slabá kyselina
CN^-: silná zásada

CC BY NC SA

Acidobazické reakce

Základní rovnice Brønstedovy – Lowryho teorie

$$KYSELINA_1 + ZÁSADA_2 \rightleftharpoons ZÁSADA_1 + KYSELINA_2$$

- Rovnováha je posunuta doprava tím více, čím snadněji předá KYSELINA 1 proton ZÁSADĚ 2 než KYSELINA 2 ZÁSADĚ 1.

- Látka vystupuje jako kyselina teprve tehdy, je-li ve styku s látkou protofilnější.

CC BY NC SA

Acidobazické reakce

Disociace (solvolýza)

Kyselin $CH_3COOH + H_2O \leftrightarrow CH_3COO^- + H_3O^+$

$H_2PO_4^- + H_2O \leftrightarrow HPO_4^{2-} + H_3O^+$

Zásad $H_2O + CH_3NH_2 \leftrightarrow OH^- + CH_3NH_3^+$

$H_2O + NH_3 \leftrightarrow OH^- + NH_4^+$

Rozpouštědel $H_2O + H_2O \leftrightarrow OH^- + H_3O^+$ (autoprotolýza)

Neutralizace $H_3O^+ + OH^- \leftrightarrow H_2O + H_2O$

Tvorba solí $CH_3COOH + NH_3 \leftrightarrow CH_3COO^- + NH_4^+$

Hydrolýza – rozpouštění ve vodě

$H_2O + CH_3COO^- \leftrightarrow OH^- + CH_3COOH$

$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow NH_3 + H_3O^+$

cc BY NC SA

Acidobazické reakce

Voda

- nejběžnější rozpouštědlo
- amfiprotní, vyrovnané

Autoprotolýza vody

$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$

$2\ H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$

Rovnovážná konstanta autoprotolýzy:

$$K_{H_2O} = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$$

$K_{H_2O} = 1{,}8.10^{-16}$ **při 25 °C**

$c_{H_2O} = 55{,}6 \quad mol.l^{-1}$

Iontový součin vody

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$$

cc BY NC SA

Acidobazické reakce

Voda

Iontový součin vody
(autoprotolytická konstanta)

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$$

neutrální prostředí ve vodě (destilovaná voda)

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7}$$

$$p[H_3O^+] = p[OH^-] = pK_w / 2 = 7$$

acidita roztoku (Sörensen)

$$p[H_3O^+] = pH = -\log[H_3O^+]$$

pH – veličina vyjadřující kyselost, bazicitu roztoků

$$-\log a(H_3O^+) = pH$$

$$-\log[H_3O^+] f = pH$$

cc BY NC SA

Acidobazické reakce

pH – veličina vyjadřující kyselost, bazicitu roztoků

aciditní škála ve vodě **0-14**

kyselé prostředí pH < 7

neutrální prostředí pH = 7

alkalické / zásadité / bazické prostředí pH > 7

Látka	pH	Roztok
kyselina v bateriích	< 1,0	kyselý
žaludeční šťávy	2,0	kyselý
citronová šťáva	2,4	kyselý
coca-cola	2,5	kyselý
ocet	2,9	kyselý
šťáva z pomeranče	3,5	kyselý
pivo	4,5	kyselý
káva	5,0	kyselý
čaj	5,5	kyselý
kyselý déšť	< 5,6	kyselý
mléko	6,5	kyselý
destilovaná voda	7,0	neutrální
sliny člověka	6,5 - 7,4	neutrální
krev	7,34 - 7,45	zásaditý
mořská voda	8,0	zásaditý
mýdlo	9,0 - 10,0	zásaditý
„čpavek“ pro domácnost	11,5	zásaditý
hašené vápno	12,5	zásaditý
hydroxid sodný	13,5	zásaditý

cc BY NC SA

Acidobazické reakce

Silná kyselina

$$HCl \rightarrow Cl^- + H^+$$

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

$$K_a = [Cl^-]\,[H_3O^+] / [HCl] \rightarrow \infty$$

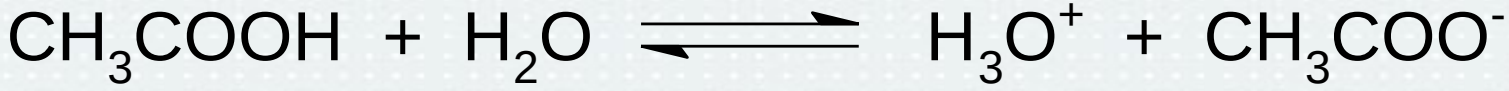
Nivelizační efekt u silných kyselin a bází

- **ve vodě je nejsilnější kyselinou H_3O^+ a bází OH^-**
- **kyseliny silnější než H_3O^+ ($HClO_4$, HNO_3 atd.) jsou kvantitativně převedeny na H_3O^+**
- **báze silnější než OH^- (O^{2-}, NH_2^-) jsou kvantitativně převedeny na OH^-**

cc BY NC SA

Acidobazické reakce

Slabá kyselina



Rovnovážná konstanta

$$K(CH_3COOH) = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH][H_2O]}$$

Disociační konstanta kyseliny

$$K_A(CH_3COOH) = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1{,}8.10^{-5}$$

$$pK_A = -\log K_A$$

$$pK_A(CH_3COOH) = 4{,}75$$

BY NC SA

Acidobazické reakce

Slabá kyselina - konjugovaná báze $CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$

Rovnovážná konstanta $$K(CH_3COO^-) = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-][H_2O]}$$

Disociační konstanta konjugované báze $$K_B(CH_3COO^-) = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

Disociační konstanta kyseliny $$K_A(CH_3COOH) = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$K_A \,.\, K_B = K_W$$

$$pK_A + pK_B = pK_W = 14$$

cc BY NC SA

Acidobazické reakce

Slabá kyselina a její konjugované báze

$$HA + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + A^-$$

Disociační stupeň α

vyjadřuje poměr koncentrace disociované složky k celkové koncentraci kyseliny (možno %)

$$\left[H_3O^+\right] = \left[A^-\right] = \alpha . c_{HA}$$
$$\left[HA\right] = (1-\alpha) . c_{HA}$$

Disociační konstanta kyseliny $K_a(HA) = \frac{\alpha^2 . c_{HA}}{1-\alpha}$

$$pH = -\log(\alpha . c_{HA})$$

cc BY NC SA

Acidobazické reakce

Slabá báze a její konjugovaná kyselina

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

Disociační konstanta báze

$$K_B(NH_3) = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

Disociační konstanta konjugované kyseliny

$$K_A(NH_4^+) = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

$$K_A \cdot K_B = K_W$$

CC BY NC SA

Acidobazické reakce

Síla kyselin - míra schopnosti odštěpit proton

Síla A	pK_A	Kyselina	Báze	pK_B	Síla B
Silná	0,66	CCl_3COOH	CCl_3COO^-	13,34	Velmi slabá
	1,92	HSO_4^-	SO_4^{2-}	12,08	
Středně silná	2,15	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	11,85	Slabá
	3,14	HF	F^-	10,86	
Slabá	5,23	$C_5H_5NH^+$	C_5H_5N	8,77	Středně silná
	7,07	H_2S	HS^-	6,93	
Velmi slabá	9,40	HCN	CN^-	4,60	Silná
	9,98	C_6H_5OH	$C_6H_5O^-$	4,02	

cc BY NC SA

Acidobazické reakce

pH roztoků

1. Silné kyseliny (HCl), silné zásady (NaOH)
2. Slabé kyseliny (CH_3COOH), slabé zásady (NH_3)
3. Soli
    a) sůl silné kyseliny a silné zásady (NaCl) … pH ~ 7
    b) sůl silné kyseliny a slabé zásady (NH_4Cl) … pH < 7
    c) sůl slabé kyseliny a silné zásady (CH_3COONa) … pH > 7
    d) sůl slabé kyseliny a slabé zásady (CH_3COONH_4) … pH dle K_A, K_B

cc BY NC SA

Acidobazické reakce

Acidobazické tlumivé roztoky

- **přídavek kyseliny / zásady nevyvolá výraznou změnu pH roztoku**
- **tlumivé směsi – udržení pH**
  - ✓ roztoky silných kyselin nebo bází (> 0,1 mol/l)
  - ✓ roztoky směsí slabé kyseliny a její konjugované báze
  - ✓ roztoky směsí slabé báze a její konjugované kyseliny
  - ✓ roztoky amfolytu
  - ✓ roztoky solí slabých kyselin a bází

Henderson-Hasselbachova rovnice pro výpočet pH pufrů (obecná)

$$\left[H_3O^+\right] = K_{HA}\,\frac{c_{HA} - \left[H_3O^+\right] + \left[OH^-\right]}{c_{A^-} - \left[OH^-\right] + \left[H_3O^+\right]}$$

BY NC SA

Acidobazické reakce

Acidobazické tlumivé roztoky

- ***Příklad*** **– octanový pufr**

$$CH_3COOH + H_2O \leftrightarrow CH_3COO^- + H_3O^+$$

$$K_A = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = 1{,}8.10^{-5}$$

$$K_A = \frac{c_S}{c_{HA}}[H_3O^+] \Longrightarrow [H_3O^+] = K_A \frac{c_{HA}}{c_S}$$

Henderson-Hasselbachova rovnice

$$pH = pK_A + \log\frac{[A^-]}{[HA]} = pK_A + \log\frac{c_S}{c_{HA}}$$

BY NC SA

Acidobazické reakce

Acidobazické tlumivé roztoky

- ***Příklad*** **– octanový pufr**

$CH_3COOH + H_2O \leftrightarrow CH_3COO^- + H_3O^+$

V 1 litru: 0,5 mol CH_3COOH a 0,5 mol CH_3COONa

$$pH = pK_a + \log\frac{c_S}{c_A} = 4{,}75$$

Přidáme 10 ml 0,1M HCl (=0,001 mol H^+)

$\Rightarrow$ **Nové složení roztoku:**

0,501 mol CH_3COOH a 0,499 mol CH_3COONa

$$pH = pK_a + \log\frac{c_S}{c_A} = 4{,}75 + \log\frac{0{,}499}{0{,}501} = 4{,}738$$

Ve vodě: změna o 4 jednotky z pH = 7 na pH = 3

cc BY NC SA

Acidobazické reakce

Acidobazické tlumivé roztoky

- ***Příklad*** **– octanový pufr**

$CH_3COOH + H_2O \leftrightarrow CH_3COO^- + H_3O^+$

V 1 litru: 0,5 mol CH_3COOH a 0,5 mol CH_3COONa $\quad pH = pK_a + \log\frac{c_S}{c_A} = 4{,}75$

Přidáme 0,1 molu NaOH

$\Rightarrow$ **Nové složení roztoku:**

0,4 mol CH_3COOH a 0,6 mol CH_3COONa

$$pH = pK_a + \log\frac{c_S}{c_A} = 4{,}75 + \log\frac{0{,}6}{0{,}4} = 4{,}936$$

Ve vodě: změna o 6 jednotek z pH = 7 na pH = 13

cc BY NC SA

Acidobazické reakce

Acidobazické tlumivé roztoky

- *Příklad* – amonný pufr

  $NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$

Přídavek silné kyseliny: $NH_3 + H_3O^+ \leftrightarrow NH_4^+ + H_2O$

Přídavek silné zásady: $NH_4^+ + OH^- \leftrightarrow NH_3 + H_2O$

$$pH = 14 - pK_B - \log \frac{c_S}{c_B}$$

$$pH = pK_{BH^+} + \log \frac{[B]}{[BH^+]}$$

cc BY NC SA

Acidobazické reakce

Acidobazické tlumivé roztoky

Oblast účinnosti pufru:

$$pH = pK_A \pm 1$$

$$pOH = pK_B \pm 1$$

Složky tlumivého roztoku	Tlumivý interval
HCl + KCl	1,0 – 2,2
HCl + glycin + NaCl	1,1 – 3,7
Kyselina citronová + NaOH	2,2 – 6,5
Kyselina mravenčí + NaOH	2,8 – 4,6
Kyselina octová + octan	3,6 – 5,6
KH_2PO_4 + Na_2HPO_4	5,9 – 8,0
H_3BO_3 + $Na_2B_4O_7$	7,0 – 9,2
NH_4Cl + NH_3	8,3 – 10,2
NaOH + Na_2HPO_4	11,0 – 12,0

cc BY NC SA

Acidobazické reakce

Protolytické rovnováhy v nevodném prostředí

Rozpouštědlo

- důležitá role při acidobazických rovnováhách
- proton kyseliny se odštěpí jen tehdy, může-li jej rozpouštědlo (nebo jiná látka) vázat
  (např. voda: $H^+ \Rightarrow H_3O^+ \Rightarrow H_3O^+(H_2O)_3$)
- silnější tendence přijímat proton $\Rightarrow$ zvýšení disociace kyselin
- různá síla kyseliny v různých rozpouštědlech

cc BY NC SA

Acidobazické reakce

Protolytické rovnováhy v nevodném prostředí

1. Amfiprotní rozpouštědla

podléhají autoprotolýze – vznik zásady i kyseliny

- vyrovnaná – stejná tendence chovat se jako kyselina i zásada (voda, alkoholy)
- protogenní – převažující kyselé vlastnosti (HCl)
- protofilní – převažující bazické vlastnosti (amoniak)

2. Aprotogenní rozpouštědla

protony jen přijímají (pyridin, ether, aceton)

3. Inertní (aprotická) rozpouštědla

nepřijímají ani neuvolňují protony

neúčastní se protolytických reakcí (benzen, toluen, hexan)

cc BY NC SA

Acidobazické reakce

Protolytické rovnováhy v nevodném prostředí

Kyselina octová

a) ve vodě

$$CH_3COOH + H_2O \leftrightarrow CH_3COO^- + H_3O^+$$

$\Rightarrow$ **slabá kyselina**

b) v bezvodém amoniaku

$$CH_3COOH + NH_3 \leftrightarrow CH_3COO^- + NH_4^+$$

$\Rightarrow$ **silná kyselina**

c) v bezvodém fluorovodíku

$$CH_3COOH + HF \leftrightarrow CH_3COOH_2^+ + F^-$$

$\Rightarrow$ **slabá báze**

cc BY NC SA

Oxidačně – redukční reakce

- REAKCE SPOJENÉ S VÝMĚNOU ELEKTRONU/Ů MEZI OXIDOVADLEM A REDUKOVADLEM
- REAKCE, PŘI KTERÝCH DOCHÁZÍ KE ZMĚNĚ OXIDAČNÍHO STAVU (ČÍSLA) REAKTANTŮ

Oxidace

- Zvyšování oxidačního čísla (kladného mocenství)
- Ztráta elektronu/ů
- Reakce s kyslíkem

➢ **REDUKOVADLO**
(molekula, atom, ion)
elektron/y ztrácí, odevzdává
samo se oxiduje

Redukce

- Snižování oxidačního čísla
- Příjem elektronu/ů

➢ **OXIDOVADLO**
(molekula, atom, ion)
elektron/y přijímá
samo se redukuje

cc BY NC SA

Oxidačně – redukční (redoxní) reakce

$$Ox + n\,e^- \rightleftharpoons Red$$

Ox, Red … konjugovaný oxidačně-redukční pár

Např.: Fe^{3+}/Fe^{2+}; Sn^{4+}/Sn^{2+}; MnO_4^-/Mn^{2+}

$$A_{Ox} + n_A\,e^- \rightleftharpoons A_{Red}$$

$$B_{Red} \rightleftharpoons n_B\,e^- + B_{Ox}$$

$$n_B\,A_{Ox} + n_A\,B_{Red} \rightleftharpoons n_B\,A_{Red} + n_A\,B_{Ox}$$

- ***e*$^-$** v roztoku není schopen existence
- ***e*$^-$** uvolněné v jednom systému se **ihned** spotřebují na redukci v systému druhém
- častěji výměna více ***e*$^-$**
- **a_e nelze měřit ⇒ měří se potenciál elektrody**
  E = konst. (-log a_e)

vyšší a_e ⇒ vyšší redukční účinek
⇒ potenciál elektrody je zápornější
⇒ vyšší tendence redukovadla odštěpovat ***e*$^-$**

BY NC SA

Oxidačně – redukční reakce

Oxidačně-redukční potenciál (E)

Potenciál elektrody z chemicky inertního kovu (Pt, Au) ponořené do roztoku oxidované a redukované formy určité látky.

- Charakteristika oxidační/redukční „síly“ redoxního páru
- Charakteristika formálního vztahu mezi oxidovanou a redukovanou formou

Nernstova rovnice (Nernst-Petersova rovnice)

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$ **(1889)**

$$E = E^0 + \frac{0{,}0592}{n} \log \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

E^0 … standardní oxidačně redukční potenciál

R … plynová konstanta (8,31441 J.K^{-1}.mol^{-1})

T … teplota [K]

n … počet vyměňovaných elektronů

F … Faradayova konstanta (96 485 C.mol^{-1})

2,3031 RT/F = 0,0592 (25 ℃)

BY NC SA

Oxidačně – redukční reakce

Řada standardních redox potenciálů

E^0 = míra redoxní účinnosti soustavy

kladnější E^0 => oxidovadlo je silnější

zápornější E^0 => redukovadlo je silnější

Ox s pozitivnějším E^0 oxiduje **Red** všech předcházejících soustav

Red s negativnějším E^0 redukuje **Ox** všech následujících soustav

větší rozdíl E^0 => rychlejší a kvantitativnější reakce

hodnoty nelze určovat absolutně

redox potenciály E° se vztahují ke standardní vodíkové elektrodě

$2\ H^+ + 2\ e^- = H_2$ **$E°(2H^+/H_2) = 0{,}000$ V pro t = 25°C, $p(H_2)$ = 101 325 Pa, $a(H^+) = 1$**

cc BY NC SA

Oxidačně – redukční reakce

Řada standardních redox potenciálů

Redoxní pár	E^0 (V)
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \leftrightarrow 2H_2O$	+1,77
$Ce^{4+} + e \leftrightarrow Ce^{3+}$	+1,61
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
$Ag^+ + e \leftrightarrow Ag$	+0,799
$Fe^{3+} + e \leftrightarrow Fe^{2+}$	+0,771
$I_2 + 2e \leftrightarrow 2I^-$	+0,535
$Cu^{2+} + 2e \leftrightarrow Cu$	+0,337
$2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2$	0,00
$Fe^{2+} + 2e \leftrightarrow Fe$	-0,440
$Zn^{2+} + 2e \leftrightarrow Zn$	-0,763

cc BY NC SA

Oxidačně – redukční reakce

Podmínky průběhu oxidačně-redukčních reakcí

Určení směru reakce

Porovnání redox potenciálů příslušných poločlánkových reakcí

$$A_{Ox} + B_{Red} \underset{E_A^0 < E_B^0}{\overset{E_A^0 > E_B^0}{\rightleftharpoons}} A_{Red} + B_{Ox}$$

Určení kvantitativnosti průběhu

Pro kvantitativní průběh: K ≥ 10^8

$$\log K = \frac{n_A n_B \left(E_A^0 - E_B^0\right)}{0{,}0592}$$

cc BY NC SA

Oxidačně – redukční reakce

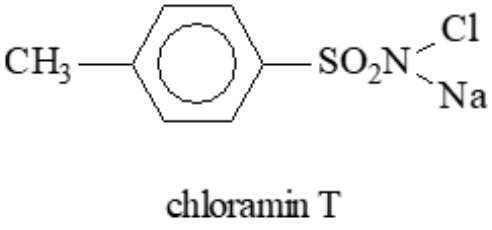
OXIDOVADLA

- přijímají elektrony od jiné látky a oxidují jí
- samy sebe redukuje

- O_2
- **Ozon**
- **Peroxidy**
- **Cl_2, Br_2 ve vodných roztocích, alk. prostředí**
- **chloramin B, chloramin T**

  ve vodě hydrolýza na sulfonamidy a uvolnění ClO^-

  složité rovnováhy ClO^-, uvolňování Cl_2
- MnO_4^-
- HNO_3



chloramin T

cc BY NC SA

Oxidačně – redukční reakce

REDUKOVADLA

- odevzdávají své elektrony jiné látce a redukují ji
- samy sebe oxidují

➢ **Kovy (granule, drát, plíšek)**

účinnost redukce závisí na prostředí - selektivizace kovu

Mg; Al; Zn; Fe; Cd; Ni; Sn; Pb

➢ **Amalgámy kovů**

➢ **Uhlík**

➢ **Kyselina askorbová**

$Fe(III) \rightarrow Fe(II)$; $Cu(II) \rightarrow Cu(I)$; $Cr(VI) \rightarrow Cr(III)$

BY NC SA

Magisterský studijní program JADERNÁ ENERGETIKA vznikl za přispění



Financováno Evropskou unií
NextGenerationEU



NÁRODNÍ PLÁN OBNOVY



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

NPO_VUT_MSMT-16609_2022

CC BY NC SA


VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ
V BRNĚ

Financováno Evropskou unií
NextGenerationEU

NÁRODNÍ PLÁN OBNOVY

MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FAKULTA CHEMICKÁ

FAKULTA STAVEBNÍ

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

Přednáška magisterského studijního programu JADERNÁ ENERGETIKA

TECHNOLOGIE A ANALÝZA VODY

3. Rozpustnost a srážení solí, tvorba komplexních sloučenin

Fakulta chemická

doc. Mgr. Renata Komendová, Ph.D.

CC BY NC SA

Chemická reakce

$$a\,A + b\,B \rightleftharpoons m\,M + n\,N$$

- z výchozích látek (reaktantů) vznikají látky jiného složení (produkty)

- uskutečnitelnost chemické reakce je určována dvěma hledisky,
  kinetickým a termodynamickým

- **u oboustranné reakce dojde po čase k ustavení rovnováhy**

ROVNOVÁŽNÁ KONSTANTA

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[M]^m [N]^n}{[A]^a [B]^b}$$

cc BY NC SA

KOMPLEXOTVORNÉ REAKCE

KOMPLEX

Struktura tvořená centrálním atomem (akceptor)
a ligandem (donor elektronového páru)

Soustava s energeticky výhodným (stabilním) uspořádáním vazebných elektronů

Vznik komplexů

- Důsledek interakce mezi
  - ✓ centrálním iontem (centrálními ionty)
  - ✓ ligandem (ligandy)
  - ✓ koordinační vazba

cc BY NC SA

KOMPLEXOTVORNÉ REAKCE

Zakladatel koordinační chemie Alfred Werner

Nobelova cena 1913 za návrh oktaedrické struktury komplexů přechodných kovů

Komplex v roztoku může vznikat

- z anorganických iontů
- z anorganického iontu a organického činidla
- z organických molekul

Důsledky vzniku komplexu v roztoku

- **pokles aktivity volných iontů, molekul**
- **změna vlastností:** absorpce, rozpustnosti, pH, elektrické vodivosti, redox vlastností, sorpčních vlastností

Náboj komplexu

- součet dílčích nábojů všech složek

CC BY NC SA

KOMPLEXOTVORNÉ REAKCE

Centrální ion akceptor elektronového páru (elektronových párů)
Lewisova kyselina

Koordinační číslo centrálního iontu 2, 3, 4, 6

Podle počtu centrálních iontů

Monojaderné komplexy

Vícejaderné (polyjaderné) komplexy

Ligand

donor elektronového páru / elektronových párů

Lewisova báze

- **Donacita ligandu**

  Monodonorové ligandy

  Vícedonorové ligandy

cc BY NC SA

KOMPLEXOTVORNÉ REAKCE

Tvorba komplexů v roztoku

a) Stechiometrický poměr 1:1

$$M + L \rightleftharpoons ML \qquad K_1 = \frac{[ML]}{[M]\times[L]} = \beta_1$$

Rovnovážná konstanta = KONSTANTA STABILITY KOMPLEXU

b) Vícestupňové rovnováhy

$$M + L \rightleftharpoons ML \qquad K_1 = \frac{[ML]}{[M]\times[L]}$$

$$ML + L \rightleftharpoons ML_2 \qquad K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML]\times[L]}$$

$$ML_2 + L \rightleftharpoons ML_3 \qquad K_3 = \frac{[ML_3]}{[ML_2]\times[L]}$$

$$ML_3 + L \rightleftharpoons ML_4 \qquad K_4 = \frac{[ML_4]}{[ML_3]\times[L]}$$

Dílčí (konsekutivní) konstanty stability

Celková konstanta stability

$$M + n\,L \rightleftharpoons ML_n \qquad \beta_n = K_1 \times K_2 \times \ldots \times K_n$$

KONSTANTA STABILITY KOMPLEXU

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M]\times[L]^n}$$

cc BY NC SA

KOMPLEXOTVORNÉ REAKCE

Distribuční koeficient δ

- podíl jednotlivých komplexů v rovnovážných systémech
  - relativní rozdělení kationtu kovu do komplexů
  - dle c_L (ligandu), c_M (centrálního iontu), pH, …

$$M + n\,L \rightleftharpoons ML_n$$

$$\delta_{(ML_n)} = \frac{[ML_n]}{c_M} = \frac{\beta_n [L]^n}{1 + \beta_n [L]^n}$$

$$\delta_{(M)} = \frac{[M]}{c_M} = \frac{1}{1 + \beta_n [L]^n}$$

Distribuční křivky

grafický popis komplexních rovnováh

$\delta = f$ ([L], log c_L, pH)

Distribuční diagram komponent v systému Ag^+ - NH_3:

Ag^+

$Ag(NH_3)^+$

$Ag(NH_3)_2^+$

CC BY NC SA

KOMPLEXOTVORNÉ REAKCE

Vedlejší rovnováhy při komplexotvorných reakcích

$M + n\,L \rightleftharpoons ML_n$

M: reakce s jiným aniontem (ligandem)
hydrolýza kationtu
vliv maskujících činidel
…

$$M + pX \leftrightarrow MX_p$$

L: protonizace / disociace
reakce s dalším kationtem
…

$$L + iH \leftrightarrow H_iL$$

koeficient vedlejších rovnováh (α)

↓

podmíněná konstanta stability (β')

$$\beta' = \frac{[ML_n]}{[M'][L']^n} = \beta \frac{1}{\alpha_{M(X)} . \alpha^n{}_{L(H)}}$$

Pokud probíhají vedlejší reakce platí: $\alpha > 1$ $\beta' < \beta$

9

BY NC SA

KOMPLEXOTVORNÉ REAKCE

Cheláty kovů a nekovů s organickými ligandy

Chelát = cyklický komplex

koordinace ligandu k CA dvěma nebo více donorovými atomy

Chelátový efekt

cheláty jsou stabilnější než komplexy s monofunkčními ligandy

Stabilita chelátu

- druh a počet donorů
- typ vazby ve vzniklém chelátu
- velikost cyklu (nejstabilnější **5 a 6** členů)
- počet cyklů
- výsledná struktura chelátu
- poloha a povaha substituentů

cc BY NC SA

KOMPLEXOTVORNÉ REAKCE

Barevné aqua komplexy

Komplexy pro analytickou chemii (stanovení tvrdosti vody,…)

Přírodní cheláty

např. deriváty porfirínu – Hem b (Fe)
Chlorofyl (Mg)
B 12 (Co)

Nejdůležitější ligandy v chemii vod: OH^-, CO_3^{2-}, HCO_3^-, SO_4^{2-}, F^-, Cl^-, CN^-

cc BY NC SA

SRÁŽECÍ REAKCE
ROVNOVÁHY ZA VZNIKU SRAŽENINY

Srážení X Krystalizace

Srážení

Vylučování pevné fáze z nasyceného roztoku málo rozpustné látky

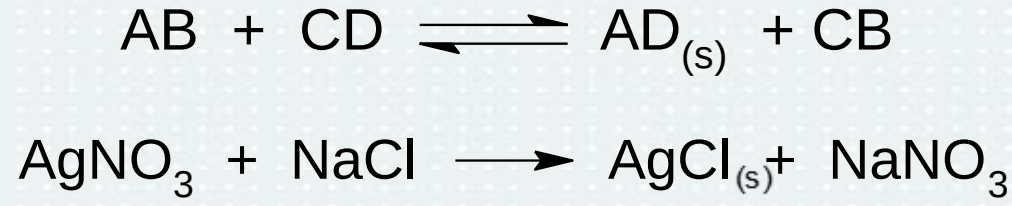
Krystalizace

Vylučování pevné fáze z nasyceného roztoku dobře rozpustné látky

cc BY NC SA

SRÁŽECÍ REAKCE

Mechanismus: Podvojná záměna



$$AB + CD \rightleftharpoons AD_{(s)} + CB$$

$$AgNO_3 + NaCl \longrightarrow AgCl_{(s)} + NaNO_3$$

Tvorba sraženiny

1. Nukleace (spontánní, indukovaná)
   v přesyceném roztoku vznikají zárodečná centra

2. Růst (krystalické nebo amorfní sraženiny)

3. Aglomerace (shlukování; krystalické nebo koloidní částice)

cc BY NC SA

SRÁŽECÍ REAKCE

Součin rozpustnosti

$(M_mA_n)_s \rightleftharpoons (M_mA_n)_r \rightleftharpoons m\,M^{n+} + n\,A^{m-}$

Termodynamická rovnovážná konstanta

$$K = \frac{a_M^m \times a_A^n}{a_{(M_mA_n)_s}}$$

Koncentrační součin rozpustnosti (stechiometrický)

$$K_{s,c} = [M^{n+}]^m \times [A^{m-}]^n$$

$$pK_{s,c} = m.pM + n.pA$$

$$pK_{s,c} = -\log K_{s,c}$$

$K_{s,c} > [M^{n+}]^m.[A^{m-}]^n$ … sraženina nevzniká

$K_{s,c} < [M^{n+}]^m.[A^{m-}]^n$ … sraženina bude vznikat

až do ustavení rovnováhy, kdy $K_{s,c} = [M^{n+}]^m[A^{m-}]^n$

cc BY NC SA

SRÁŽECÍ REAKCE

Součiny rozpustnosti vybraných sloučenin

Sloučenina	pK_s	K_s	Sloučenina	pK_s	K_s
AgBr	12,31	$4{,}90.10^{-13}$	PbF_2	7,57	$2{,}69.10^{-8}$
AgCl	9,75	$1{,}78.10^{-10}$	$PbCl_2$	4,79	$1{,}62.10^{-5}$
AgI	16,08	$8{,}32.10^{-17}$	PbI_2	8,15	$7{,}08.10^{-9}$
$AgNO_2$	3,22	$6{,}03.10^{-4}$	PbS	26,6	$2{,}51.10^{-27}$
Ag_2CO_3	11,09	$8{,}13.10^{-12}$	$PbSO_4$	7,82	$1{,}51.10^{-8}$
Ag_2CrO_4	11,61	$2{,}45.10^{-12}$	$Pb_3(PO_4)_2$	42,10	$7{,}94.10^{-43}$
Ag_2S	49,2	$6{,}31.10^{-50}$	SnS	25,0	$1{,}00.10^{-25}$
Ag_3PO_4	15,84	$1{,}45.10^{-16}$	$SrCO_3$	9,96	$1{,}10.10^{-10}$
$Al(OH)_3$	32,43	$3{,}72.10^{-33}$	$SrCrO_4$	*4,66	$2{,}19.10^{-5}$
$BaCO_3$	8,29	$5{,}13.10^{-9}$	$SrSO_4$	6,46	$3{,}47.10^{-7}$
$BaCrO_4$	9,93	$1{,}18.10^{-10}$	$Zn(OH)_2$	16,5	$3{,}16.10^{-17}$

* … koncentrační součin rozpustnosti

cc BY NC SA

SRÁŽECÍ REAKCE

Rozpustnost silného elektrolytu

$$(M_mA_n)_s \rightleftharpoons (M_mA_n)_r \rightleftharpoons m\,M^{n+} + n\,A^{m-}$$

$$[M_mA_n]_r = c \quad \Rightarrow \quad [M^{n+}] = m \times c \qquad [A^{m-}] = n \times c$$

$$K_{s,c} = [M^{n+}]^m \times [A^{m-}]^n = (m \times c)^m \times (n \times c)^n = m^m \times n^n \times c^{m+n}$$

$$[M_mA_n] = c = \sqrt[m+n]{\frac{K_{s,c}}{m^m \times n^n}}$$

cc BY NC SA

SRÁŽECÍ REAKCE

Př.: Jaká je rozpustnost chloridu stříbrného v jeho nasyceném roztoku? Ks(AgCl) = $1{,}8.10^{-10}$

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

$$[AgCl] = c = [Ag^+] = [Cl^-]$$

$$K_s(AgCl) = [Ag^+] \times [Cl^-] = c^2$$

$$c = \sqrt{K_s} = 1{,}34 \times 10^{-5}\, mol.l^{-1}$$

$$m(AgCl) = 1{,}34.10^{-5} \times 143{,}32 = \mathbf{1{,}92.10^{-3}\, g/l}$$

Př.: Vypočtěte molární rozpustnost $Pb_3(PO_4)_2$, je-li jeho Ks = 8.10^{-43}.

$$Pb_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3\, Pb^{2+} + 2\, PO_4^{3-}$$

$$[Pb_3(PO_4)_2] = c \qquad [Pb^{2+}] = 3c \qquad [PO_4^{3-}] = 2c$$

$$K_s(Pb_3(PO_4)_2) = [Pb^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2 = (3c)^3 \cdot (2c)^2$$

$$K_s(Pb_3(PO_4)_2) = 108\, c^5$$

$$c = \sqrt[5]{\frac{K_S}{108}} = 1{,}49 \times 10^{-9} mol.l^{-1}$$

$(m = 1{,}21.10^{-6} g/l)$

CC BY NC SA

SRÁŽECÍ REAKCE

Ovlivňování rozpustnosti sraženin

Vliv vlastních iontů

► **rozpustnost klesá** v přítomnosti iontů (vlastních sraženině) v roztoku

- mezi koncentracemi iontů platí vzájemný vztah daný hodnotou K_s
- **využití** - snížení ***rozpustnosti*** malým přebytkem sráželdla

Vliv vedlejších rovnováh (acidobazické, komplexní)

➢ vznik dalších sloučenin z iontů M a A

➢ podmíněný součin rozpustnosti

$$K_s' = [M']^m [A']^n = [M]^m \alpha_M^m [A]^n \alpha_A^n = K_s \alpha_M^m \alpha_A^n$$

α_M, α_A ….**koeficienty vedlejších reakcí** v roztoku nad sraženinou

$\alpha > 1$ $K_s' > K_s$ …….. **tj. roste rozpustnost**

BY NC SA

SRÁŽECÍ REAKCE

Konverze sraženin (substituční srážecí reakce)

Princip: převedení málo rozpustné látky na látku ještě méně rozpustnou

$$MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$$

Přídavek sráželda B^- ($K_S(MB) << K_S(MA)$)

$$M^+ + B^- \rightleftharpoons MB$$

$\Rightarrow$ Při určitém množství B^- úplné rozpuštění MA a vysrážení MB

$$ZnS\ (bílý) + Cu^{2+} \rightleftharpoons CuS\ (černý) + Zn^{2+}$$

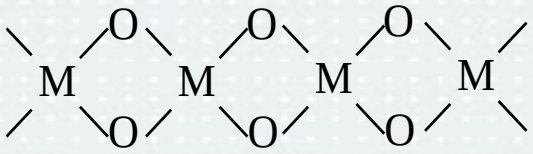
$1{,}99.10^{-23}$ $6{,}3.10^{-36}$

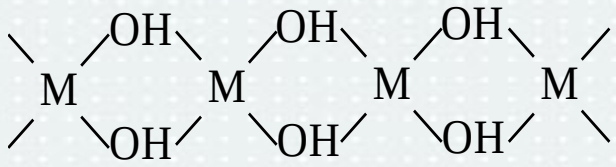
cc BY NC SA

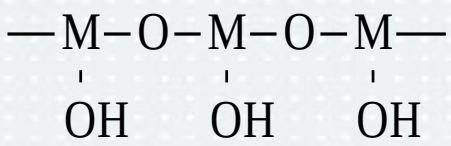
SRÁŽECÍ REAKCE

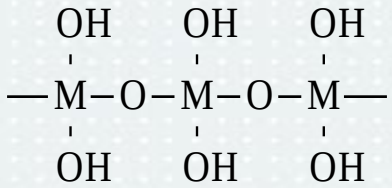
Hydroxidy kovů

- hydroxid alkalického kovu (NaOH, KOH) tvoří
  → amorfní sraženiny s velkým počtem iontů
- po čase možný krystalický charakter
- vlastnosti - dle podmínek srážení
- zpravidla nevznikají definované sloučeniny
- řetězové polymery









20

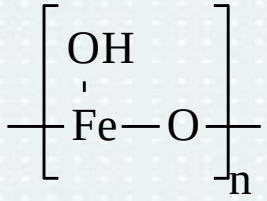
BY NC SA

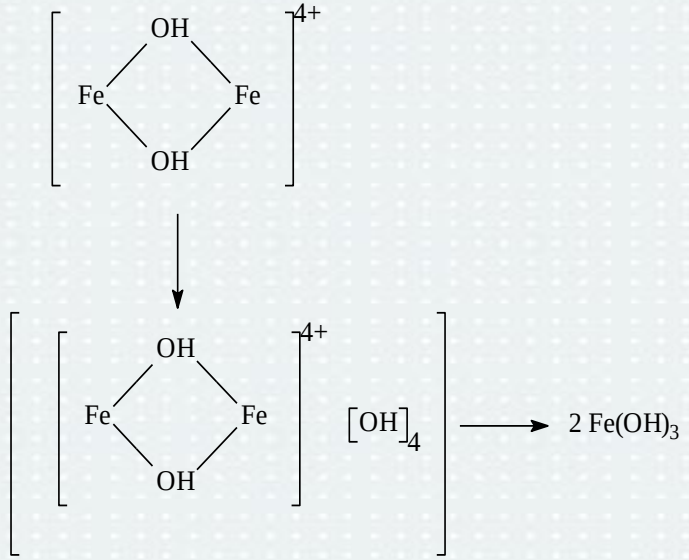
SRÁŽECÍ REAKCE

Hydroxidy kovů

Př.: $Fe^{3+} \rightarrow Fe(OH)^{2+} \rightarrow Fe(OH)_2^{+}$

po určité době se vytvoří struktura





- srážení při daném pH – dle K_s $K_s = [M^{n+}]\,[OH^-]^n$
- M(III), M(IV), M(V) – srážení v kyselé oblasti
- M(II) – srážení v neutrálním a alkalickém prostředí
- amfoterní hydroxidy - rozpustné v silně alkalickém prostředí

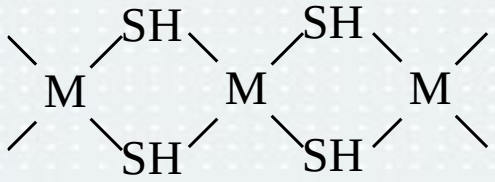
21

BY NC SA

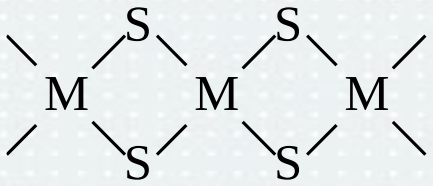
SRÁŽECÍ REAKCE

Sulfidy kovů

- velmi málo rozpustné sloučeniny
- intenzivně zbarvené
- srážení plynným H_2S, jeho roztokem ve vodě, NH_4HS
- složité řetězové polymery s kovalentní vazbou
- vlastnosti - dle podmínek srážení
- vznik ternárních sulfidů (SnS_2 . Tl_2S, Cu_2S . In_2S_3)







BY NC SA

Katalytické reakce

Katalyzátory

» zvyšují reakční rychlost

» snižují aktivační energii

» vzniká aktivovaného komplexu

» po reakci katalyzátor beze změny

$$A + B \rightarrow C + D$$

$$A + K \rightarrow AK$$

$$AK + B \rightarrow AKB$$

$$AKB \rightarrow C + DK$$

$$DK \rightarrow D + K$$

cc BY NC SA

Katalytické reakce

Katalytický proces - jiný průběh reakční cesty při tvorbě produktů

Katalýza neposunuje rovnováhu reakce, pouze urychluje její ustanovení

Katalyzátor

» vstupuje do reakce

» vzniká aktivovaného komplexu

» snižují aktivační energii

» zvyšují reakční rychlost

» po reakci katalyzátor beze změny

Inhibitor

= „negativní“ katalyzátor

$$A + B \rightarrow C + D$$

$$A + K \rightarrow AK$$

$$AK + B \rightarrow AKB$$

$$AKB \rightarrow C + DK$$

$$DK \rightarrow D + K$$

Biogenní katalyzátory
= enzymy
Automobilový katalyzátor
= oxidace
…

cc BY NC SA

Magisterský studijní program JADERNÁ ENERGETIKA vznikl za přispění



Financováno Evropskou unií
NextGenerationEU



NÁRODNÍ PLÁN OBNOVY



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

NPO_VUT_MSMT-16609_2022

CC BY NC SA


VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ
V BRNĚ

Financováno Evropskou unií
NextGenerationEU

NÁRODNÍ PLÁN OBNOVY

MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FAKULTA CHEMICKÁ

FAKULTA STAVEBNÍ

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

Přednáška magisterského studijního programu JADERNÁ ENERGETIKA

TECHNOLOGIE A ANALÝZA VODY

4. Vybrané analytické techniky I v oblasti analýzy vody volumetrie, gravimetrie, elektrochemie

Fakulta chemická

doc. Mgr. Renata Komendová, Ph.D.

CC BY NC SA

ANALYTICKÁ CHEMIE

- zabývá se zkoumáním chemického složení směsí a látek
- analyty – látky, které zkoumá
- uplatnění ve všech oborech lidské činnosti
  - farmacie, lékařství, potravinářství, průmysl, zemědělství, věda atd.
- kvalitativní analytická chemie
  - identifikace složení neznámého vzorku
  - látek, prvků, iontů, funkčních skupin
- kvantitativní analytická chemie
  - kvantifikace látek ve vzorku (množství, koncentrace)

cc BY NC SA

ANALYTICKÁ CHEMIE

Metody analytické chemie

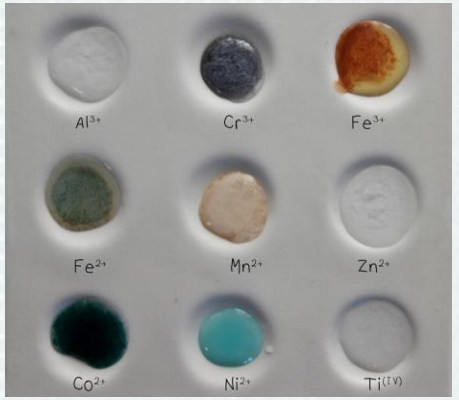
- metody mokré chemické analýzy
- instrumentální metody

BY NC SA

ANALYTICKÁ CHEMIE

Mokrá chemická analýza

- kvalitativní analytická chemie
  - důkazové reakce kationtů, aniontů, skupin látek
  - zbarvení plamene
- kvantitativní analytická chemie
  - volumetrie
  - gravimetrie
  - kolorimetrie







BY NC SA

ANALYTICKÁ CHEMIE

Instrumentální analytická chemie

- elektroanalytické metody
- spektrometrie
  - absorpční
  - emisní
  - hmotnostní
- separační metody

cc BY NC SA

VOLUMETRIE

- **volumetrie, odměrná analýza, titrace**
- metoda mokré kvantitativní analytické chemie
- stanovení koncentrace neznámé látky v roztoku
- **chemická reakce** mezi odměrným roztokem a analytem
- **indikátor** – indikace bodu ekvivalence

cc BY NC SA

VOLUMETRIE

Princip titrace

- přidávání odměrného roztoku (OR) ke stanovované látce v roztoku
- probíhá chemická reakce až do bodu ekvivalence (b.e.)
  - bod, kdy spolu bezezbytku zreaguje OR a analyt
  - indikátor
- objem spotřebovaného OR → určení c analytu

cc BY NC SA

VOLUMETRIE

Odměrný roztok

- látka o známé koncentraci
- standardizace
- stálá látka, bez příměsí, chemicky čistá (p.a.)
- probíhá definovaná reakce
  - rychle
  - kvantitativně
  - lze indikovat b.e.

cc BY NC SA

VOLUMETRIE

Indikátor

- přidává se k analyzovanému roztoku
- první nadbytečná kapka OR vyvolá barevnou reakci indentifikovatelnou vizuálně

Bod ekvivalence

- vizuální indikace
  - barevná změna, vznik sraženiny
- instrumentální indikace
  - konduktometrie, potenciometrie, spektrometrie

cc BY NC SA

VOLUMETRIE

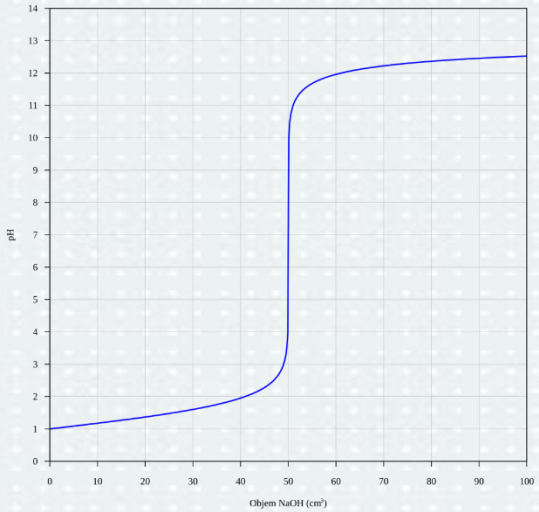
Metody volumetrie

- neutralizační titrace
  - alkalimetrie, acidimetrie
- srážecí titrace
  - argentometrie, merkurimetrie
- komplexometrické titrace
  - chelatometrie
- redoxní titrace
  - jodometrie, bromatometrie, manganometrie, bichromatometrie

cc BY NC SA

VOLUMETRIE - alkalimetrie

- neutralizační (acidobazická) reakce
  - $H_3O^+ + OH^- \leftrightarrow 2\ H_2O$
  - titrační křivka (závislost pH na V OR)



- odměrný roztok
  - zásada (NaOH, KOH atd.)
  - nutná standardizace
  - kyselina šťavelová
  - $H_2C_2O_4.2\ H_2O + 2\ NaOH \rightarrow Na_2C_2O_4 + 4\ H_2O$ (bb. → růž.)



BY NC SA

VOLUMETRIE - alkalimetrie

- analyty
  - kyseliny
  - $H_2C_2O_4.2H_2O$, HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, CH_3COOH atd.

  - MO HCl + NaOH → NaCl + H_2O
  - FF R-COOH + NaOH → R–COONa + H_2O
  - 1. stupeň MO H_3PO_4 + NaOH → NaH_2PO_4 + H_2O
  - 2. stupeň FF H_3PO_4 + 2 NaOH → Na_2HPO_4 + 2 H_2O



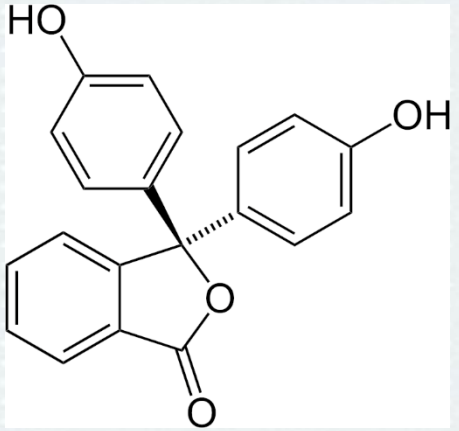


BY NC SA

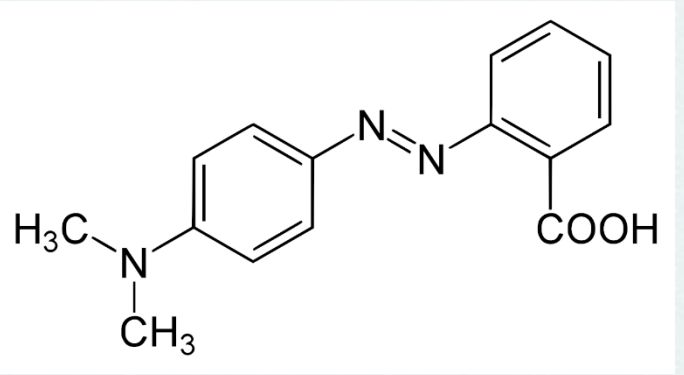
VOLUMETRIE - alkalimetrie

- indikátory
  - změna zbarvení podle hodnoty pH
  - organická barviva (sl. kyseliny, zásady)
  - změna zbarvení disociované a nedisociované formy

indikátor	Oblast pH	Zbarvení kys.	zás.
methyloranž	3,1 – 4,4	červená	žlutá
methylčerveň	4,4 – 6,2	červená	žlutá
fenolftalein	8,2 – 10,0	bezbarvá	růžová



FF



MČ

BY NC SA

VOLUMETRIE – alkalimetrie

analýza vody

Stanovení amonných iontů destilační metodou

- roztok NH_4^+ se rozkládá za ↑ T nadbytkem NaOH, uvolnění NH_3

  $NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O$

- jímání NH_3 v nadbytku známého množství H_2SO_4, HCl, H_3BO_3
  - nadbytek kyseliny se určí titrací OR NaOH na MO, MO+MČ

  $NH_3 + HCl$ (přebytek) $\rightarrow$ NH_4Cl

  $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$ (titrace přebytku HCl)

- z rozdílu spotřeb se vypočítá obsah NH_3/NH_4^+ ve vzorku

cc BY NC SA

VOLUMETRIE – alkalimetrie
analýza vody

Stanovení dusíku v dusičnanech a dusitanech

- NO_3^- se redukují v kys. nebo alk. prostředí vodíkem ve stavu zrodu až na NH_3, který se pak stanoví destilační metodou
  - redukce v kyselém prostředí (H_2SO_4), práškové Fe (metoda podle Ulsche)
  - ↑ T, NH_3 uniká do titrované kyseliny, retitrace NaOH
- NO_2^- se redukují jen v alk. prostř. (v kys. se rozkládají na No_x)
  - redukce v alk. prostředí podle Devarda (Devardova slitina 39 % Cu + 2 % Zn + 59 % Al)
  - ↑ T, NH_3 uniká do titrované kyseliny, retitrace NaOH

cc BY NC SA

VOLUMETRIE – alkalimetrie

analýza vody

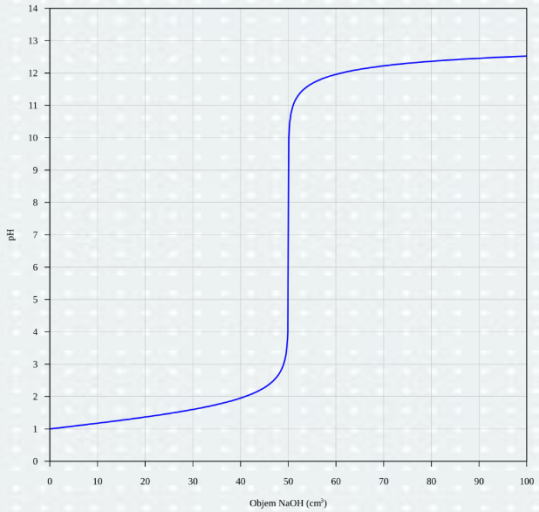
Stanovení dusíku v organických látkách dle Kjeldahla

- mineralizace org. l. ve vzorku vody - H_2SO_4, ↑T, katalyzátor
  - Hg, bezvodý $CuSO_4$, Se, SeO_2,
- mineralizační baňka podle Kjeldahla
- vznik $(NH_4)_2SO_4$
- NH_3 se stanoví destilační metodou
- výsledek $\sum N_{org} + N_{amon}$ = **Kjeldahlův dusík**

CC BY NC SA

VOLUMETRIE - acidimetrie

- neutralizační (acidobazická) reakce
  - $H_3O^+ + OH^- \leftrightarrow 2\ H_2O$
  - titrační křivka (závislost pH na V OR)



- odměrný roztok
  - kyselina (HCl, H_2SO_4 atd.)
  - nutná standardizace
  - uhličitan sodný
  - $Na_2CO_3 + 2\ HCl \rightarrow 2\ NaCl + CO_2 + H_2O$ (červ. → žl.)



BY NC SA

VOLUMETRIE - acidimetrie

- analyty
  - zásady
  - $NaOH$, NH_4OH, Na_2CO_3, $NaHCO_3$ atd.

  - MO $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$
  - FF $R\text{-}COOH + NaOH \rightarrow R\text{–}COONa + H_2O$
  - 1. stupeň MO $H_3PO_4 + NaOH \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$
  - 2. stupeň FF $H_3PO_4 + 2\ NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + 2\ H_2O$



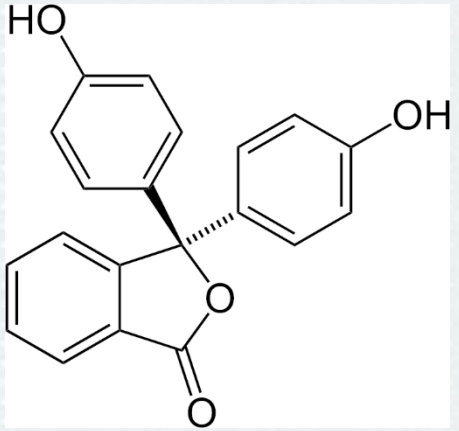


BY NC SA

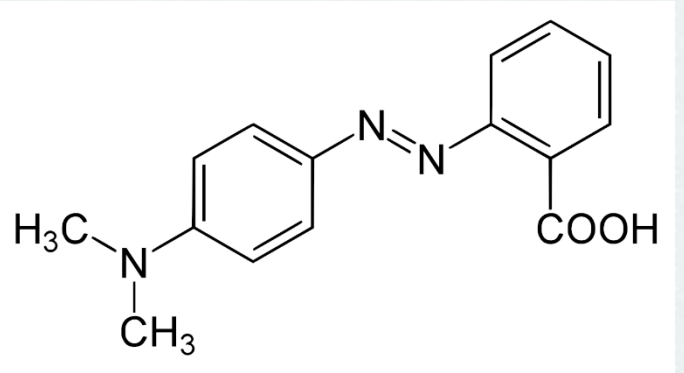
VOLUMETRIE - acidimetrie

- indikátory
  - změna zbarvení podle hodnoty pH
  - organická barviva (sl. kyseliny, zásady)
  - změna zbarvení disociované a nedisociované formy

indikátor	Oblast pH	Zbarvení kys.	zás.
methyloranž	3,1 – 4,4	červená	žlutá
methylčerveň	4,4 – 6,2	červená	žlutá
fenolftalein	8,2 – 10,0	bezbarvá	růžová



FF



MČ

cc BY NC SA

VOLUMETRIE – acidimetrie

analýza vody

Stanovení sloučenin dusíku

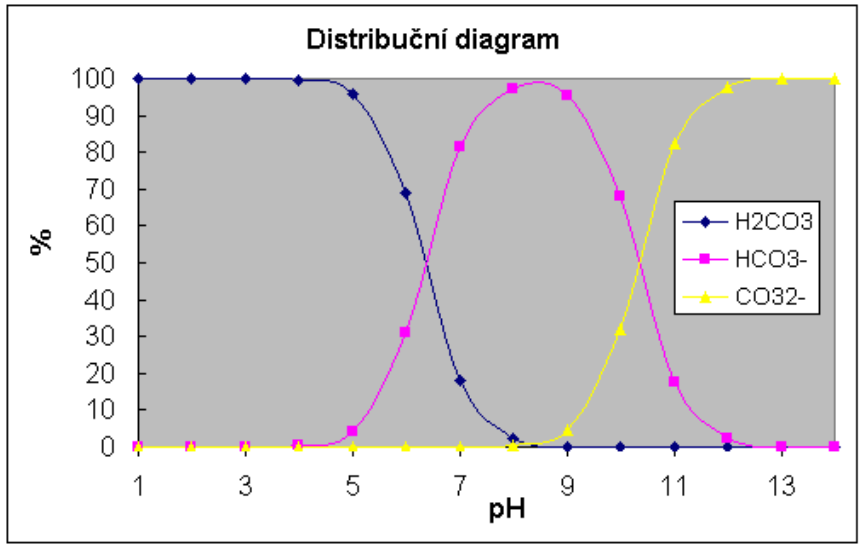
- acidimetrické titrace – viz stanovení NH_4^+, NO_3^-

Stanovení neutralizačních kapacit

- stanovení titrací vody kyselinou/zásadou dle pH

pH < 4,5	$ZNK_{4,5}$, $ZNK_{8,3}$
4,5 < pH < 8,3	$KNK_{4,5}$, $ZNK_{8,3}$
pH > 8,3	$KNK_{4,5}$, $KNK_{8,3}$

  - indikátor
    - okolo pH 4,5 směsný indikátor (BKZ + MČ)
    - okolo pH 8,3 FF



BY NC SA

VOLUMETRIE – neutralizační titrace

analýza vody

- **ČSN EN ISO 9963-1** Jakost vod - Stanovení kyselinové neutralizační kapacity (KNK) - Část 1: Stanovení KNK4.5 a KNK8.3
- **ČSN EN ISO 9963-2** Jakost vod - Stanovení kyselinové neutralizační kapacity (KNK) - Část 2: Stanovení uhličitanové KNK (KNK5.4)
- **ČSN 757372** Jakost vod - Stanovení zásadové (neutralizační) kapacity (ZNK)
- **ČSN 757373** Jakost vod - Výpočet forem výskytu oxidu uhličitého

cc BY NC SA

VOLUMETRIE – neutralizační titrace

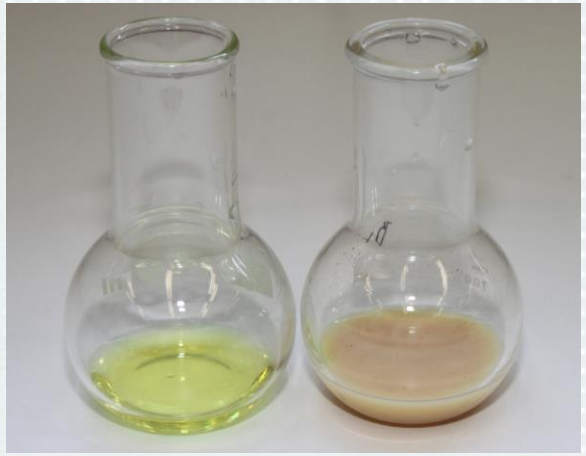
analýza vody

- **ČSN EN 25663** Jakost vod - Stanovení dusíku podle Kjeldahla. Odměrná metoda po mineralizaci se selenem (ISO 5663:1984)

cc BY NC SA

VOLUMETRIE – argentometrie

- srážecí reakce
  - vznik sraženiny, tvorba barevné sloučeniny
  - součin rozpustnosti K_s
- odměrný roztok
  - $AgNO_3$
  - nutná standardizace
  - NaCl, ind. K_2CrO_4
  - $Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl\downarrow$ bílá



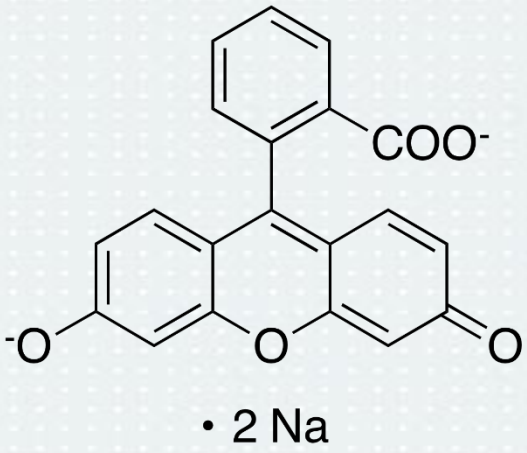
cc BY NC SA

VOLUMETRIE – argentometrie

- analyty
  - Cl^-, Br^-, I^-

    $AgNO_3 + KCl \rightarrow AgCl + KNO_3$
  - CN^-

    $AgNO_3 + KCN \rightarrow AgCN + KNO_3$
- indikace b.e.
  - vizuální indikace vzniku sraženiny
  - K_2CrO_4 (stanovení dle Mohra)
  - fluorescein (stanovení dle Fajanse)
  - potenciometricky



cc BY NC SA

VOLUMETRIE – argentometrie

Stanovení dle Mohra

- chloridy kovů (K^+, Na^+, Li^+, Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Mg^{2+})
- titrace v neutrálním prostředí OR $AgNO_3$ na indikátor K_2CrO_4
  - nejprve se bude Ag^+ srážet s Cl^-, díky nižšímu K_s

    $Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl \downarrow$ bílá
  - po zreagovaní všech Cl^- se první nadb. kapkou Ag^+ začnou srážet CrO_4^{2-}

    $2\,Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4 \downarrow$ červenohnědá (b.e.)

cc BY NC SA

VOLUMETRIE – argentometrie

Stanovení dle Volharda

- chloridy kovů → nadbytek OR $AgNO_3$ → nezreagovaný $AgNO_3$ → titrace OR KSCN, indikátor $Fe(NH_4)(SO_4)_2.12\ H_2O$ do červ.

$Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl \downarrow$ bílá

$Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN \downarrow$ bílá (nadbytek)

$6\ SCN^- + 2\ Fe^{3+} \rightarrow Fe[Fe(SCN)_6]$ červený roztok (bod ekvivalence)

CC BY NC SA

VOLUMETRIE – argentometrie

Stanovení dle Fajanse

- adsorpce indikátoru fluoresceinu na $\downarrow$ AgX
- halogenidy $\rightarrow$ OR $AgNO_3$ $\rightarrow$ vznik sraženiny $\rightarrow$ adsorpce indikátoru fluorescein na sraženinu
- b.e. – zel. $\rightarrow$ růž.

CC BY NC SA

VOLUMETRIE – argentometrie

analýza vody

Stanovení chloridů ve vodách dle Mohra

- **ČSN ISO 9297** Jakost vod - Stanovení chloridů. Argentometrické stanovení s chromanovým indikátorem (metoda podle Mohra)

- **ČSN EN ISO 9562** Jakost vod - Stanovení adsorbovatelných organicky vázaných halogenů (AOX)

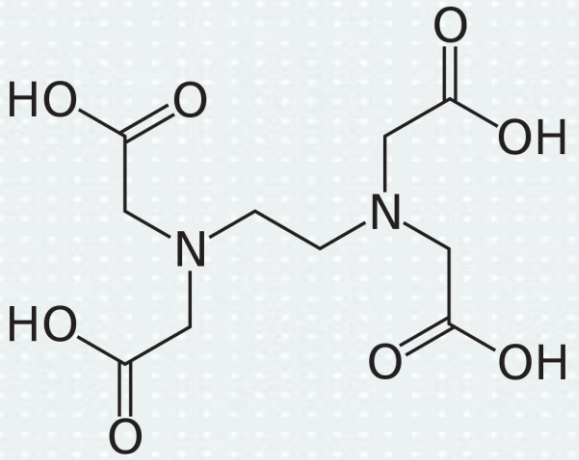
CC BY NC SA

VOLUMETRIE - chelatometrie

- komplexometrické titrace
- tvorba málo disociovaných komplexů kationtů kovů s OR
- odměrný roztok
  - chelaton 3, EDTA, disodná sůl kyseliny ethylendiaminotetraoctové
  - reakce 1:1

$$M^{2+} + H_4Y \rightarrow MH_2Y + 2\ H^+$$
$$M^{3+} + H_4Y \rightarrow MHY + 3\ H^+$$
$$M^{4+} + H_4Y \rightarrow MY + 4\ H^+$$

  - uvolňování H^+ - tlumivé roztoky (pufry)
  - standardizace např. na $Pb(NO_3)_2$



BY NC SA

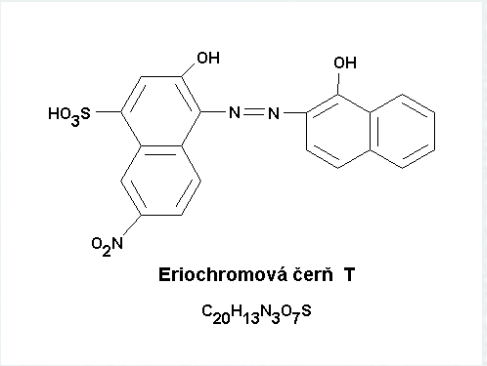
VOLUMETRIE - chelatometrie

- metalochromní indikátory
  - slabé org. kyseliny
  - anionty mají dle pH různé zbarvení
- volba indikátoru
  - stabilita komplexu kovu s chelatonem ↑ než stabilita komplexu kovu s indikátorem
  - barva komplexu kovu s indikátorem odlišná než barva volné formy indikátoru

cc BY NC SA

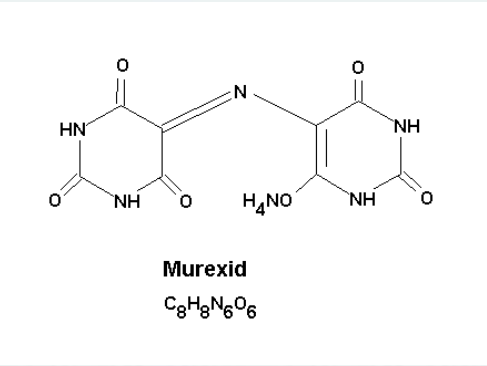
VOLUMETRIE - chelatometrie

- eriochromová čerň T
- murexid
- xylenolová oranž
- fluorexon
- pyrokatechinová violeť



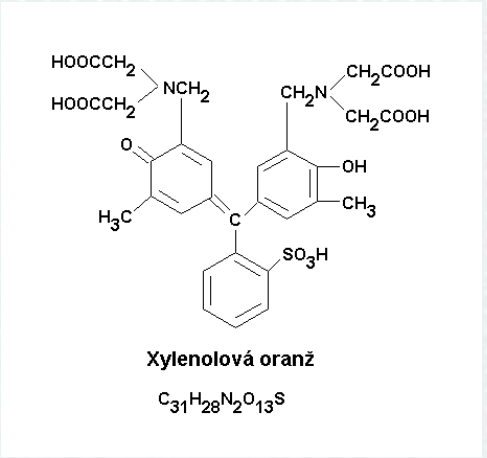
Eriochromová čerň T

$C_{20}H_{13}N_3O_7S$



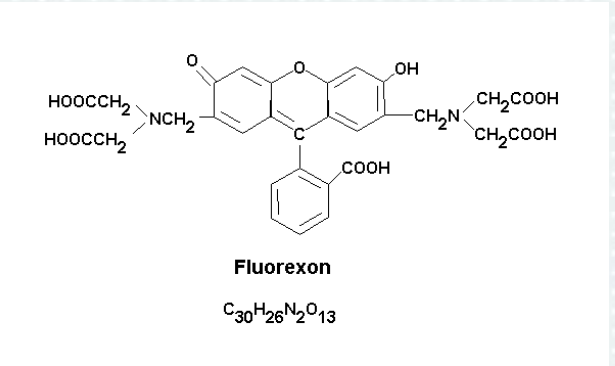
Murexid

$C_8H_8N_6O_6$



Xylenolová oranž

$C_{31}H_{28}N_2O_{13}S$



Fluorexon

$C_{30}H_{26}N_2O_{13}$

BY NC SA

VOLUMETRIE - chelatometrie

Komplexometrická titrace

- začátek: kov + indikátor → zbarvení

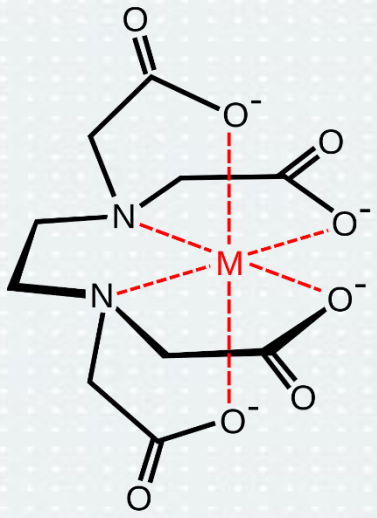
  $M^{x+} + H_{n-i}Ind^{i-} \rightarrow MH_{n-i}Ind^{x-i}$

- titrace: kov + chelaton

  $M^{x+}\ H_2Y^{2-} \rightarrow 2H^+ + MY^{x-4}$

- b.e.: kov + chelaton → uvolnění volné formy indikátoru

  $MH_{n-i}Ind^{x-i} + H_2Y^{2-} \rightarrow MY^{x-4} + H_{n-i}Ind^{i-} + 2\ H^+$



BY NC SA

VOLUMETRIE – chelatometrie

analýza vody

Stanovení tvrdosti vody

- při pH 10 tvoří chelaton 3 cheláty, nejprve s vápenatými, potom s hořečnatými ionty
- konec titrace, tj. vymizení volných hořečnatých iontů, je indikován barevnou změnou indikátoru (ECHČT)
- spotřeba OR je úměrná tvrdosti vody



BY NC SA

VOLUMETRIE – chelatometrie

analýza vody

- **ČSN ISO 6059** Jakost vod - Stanovení sumy vápníku a hořčíku. Odměrná metoda s EDTA

- **ČSN ISO 6058** Jakost vod - Stanovení vápníku. Odměrná metoda s EDTA

CC BY NC SA

VOLUMETRIE - jodometrie

- redukce jodu na jodid v neutr. prostř.

  $2\ S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2\ I^-$

- odměrný roztok
  - $Na_2S_2O_3.\ 5\ H_2O$
- standardizace na KIO_3
  - jodičnan oxiduje jodid v kyselém prostředí na jod, který se titrací thiosíranem zredukuje zpět na jodid

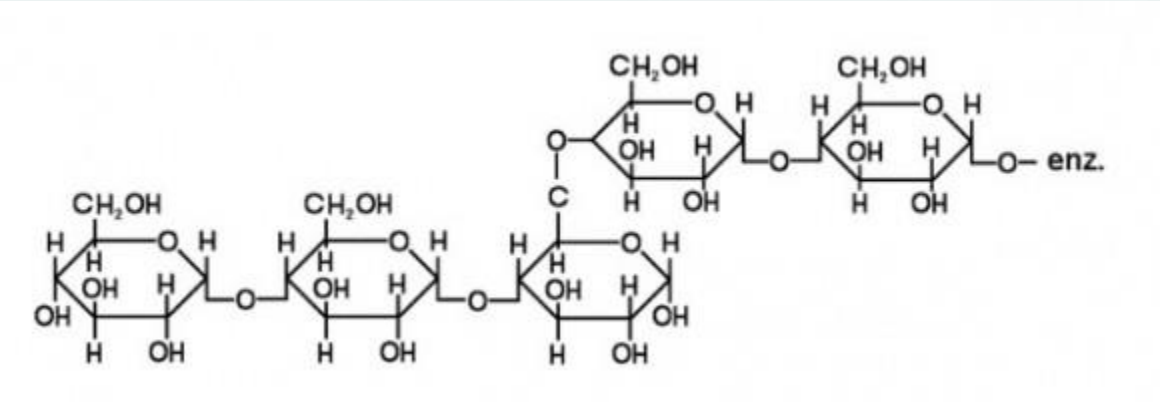
    $IO_3^- + 5\ I^- + 6\ H^+ \Leftrightarrow 3\ I_2 + 3\ H_2O$

    $I_2 + 2\ S_2O_3^{2-} \Leftrightarrow 2\ I^- + S_4O_6^{2}$
  - v konečném bilancování proto platí $n(IO_3^-) : n(S_2O_3^{2-}) = 1 : 6$

cc BY NC SA

VOLUMETRIE - jodometrie

- indikátor
  - škrobový maz





cc BY NC SA

VOLUMETRIE – jodometrie

analýza vody

Odměrné jodometrické stanovení kyslíku

- princip

$Mn^{2+} + 2\ OH^- \leftrightarrow Mn(OH)_2$

$½\ O_2 + 2\ Mn(OH)_2 + H_2O \leftrightarrow 2\ Mn(OH)_3$

$Mn(OH)_3 + 3H^+ \leftrightarrow Mn^{3+} + 3\ H_2O$

$2Mn^{3+} + 2\ I^- \leftrightarrow 2\ Mn^{2+} + I_2$

$I_2 + 2\ S_2O_3^{2-} \leftrightarrow 2\ I^- + S_4O_6^{2-}$

- **ČSN EN 25813** Jakost vod - Stanovení rozpuštěného kyslíku. Jodometrická metoda

cc BY NC SA

VOLUMETRIE – jodometrie

analýza vody

Stanovení BSK_5

- hmotnostní konc. rozpuštěného kyslíku spotřebovaného za stanovených podmínek biochemickou oxidací OL ve vodě [mg/l]
- základní parametr
  - PV, SOV, MOV, POV
  - vypouštění OV do PV
  - klasifikace a kontrola jakosti PV

CC BY NC SA

VOLUMETRIE – jodometrie

analýza vody

Stanovení BSK_5

- hodnota BSK závisí na
  - době inkubace → **BSK_n**
  - T při inkubaci
  - druh, koncentrace a adaptace mikroorganismů (organotrofní bakterie)
  - koncentrace biogenních prvků v prostředí
  - přítomnost toxických či inhibičních látek
  - koncentrace kyslíku
  - pH prostředí

cc BY NC SA

VOLUMETRIE – jodometrie
analýza vody

Stanovení BSK_5

- mezinárodní unifikovaná standardizovaná metoda
- stanovení rozp. O_2 v upraveném vzorku 0. a 5. dne inkubace
  - tj. před a po biochemické oxidaci org. látek v analyzovaném vzorku
- stanovení
  - Winklerovou metodou (jodometrická titrace)
  - kyslíkovou sondou
- úprava vzorku
  - 5 dní temperování na 20°C
  - tma, vyloučení přístupu atm. O_2
  - aerobní podmínky, živiny pro MO

cc BY NC SA

VOLUMETRIE – jodometrie

analýza vody

- **ČSN EN ISO 5815-1** Kvalita vod - Stanovení biochemické spotřeby kyslíku po n dnech (BODn) - Část 1: Zřeďovací a očkovací metoda s přídavkem allylthiomočoviny

- **ČSN EN 1899-2** Jakost vod - Stanovení biochemické spotřeby kyslíku po n dnech (BSKn) - Část 2: Metoda pro neředěné vzorky

cc BY NC SA

VOLUMETRIE – jodometrie

analýza vody

Stanovení celkového chloru

- princip

$Cl_2 + 2\ I^- (pH\ 3\text{-}4) \leftrightarrow 2\ Cl^- + I_2$

Titrace A: $I_2 + 2\ S_2O_3^{2-} \leftrightarrow 2\ I^- + S_4O_6^{2-}$

Škrobový indikátor → **odbarvení**

Titrace B: $I_2 + 2\ S_2O_3^{2-}$ (nadbytek) $\leftrightarrow 2\ I^- + S_4O_6^{2-}$

$IO_3^- + 6\ S_2O_3^{2-} + 6\ H^+ \leftrightarrow I^- + 3\ S_4O_6^{2-} + 3\ H_2O$

$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \leftrightarrow 3I_2 + 3H_2O$

škrobový indikátor → **modrá**

- **ČSN ISO 7393-3** Jakost vod - Stanovení volného a celkového chloru. Část 3: Jodometrická titrační metoda stanovení celkového chloru

BY NC SA

VOLUMETRIE - bromatometrie

- OR $KBrO_3$ – základní látka (není nutné standardizovat)
  - $KBrO_3$ je silným ox. č., redukován na bromid

    $BrO_3^- + 6\,H^+ + 6\,e^- \leftrightarrow Br^- + 3\,H_2O$
  - analyt je zoxidován, nadb. $KBrO_3$ reaguje za vzniku Br_2

    $BrO_3^- + 5\,Br^- + 6\,H^+ \rightarrow 3\,Br_2 + 3\,H_2O$
- indikátor MO, MČ
- analyty
  - Sn^{2+}, As^{3+}, Sb^{3+}, Tl^+, Cu^+ - ox. na Sn^{4+}, As^{5+}, Sb^{5+}, Tl^{3+}, Cu^{2+}
  - organické látky - fenoly

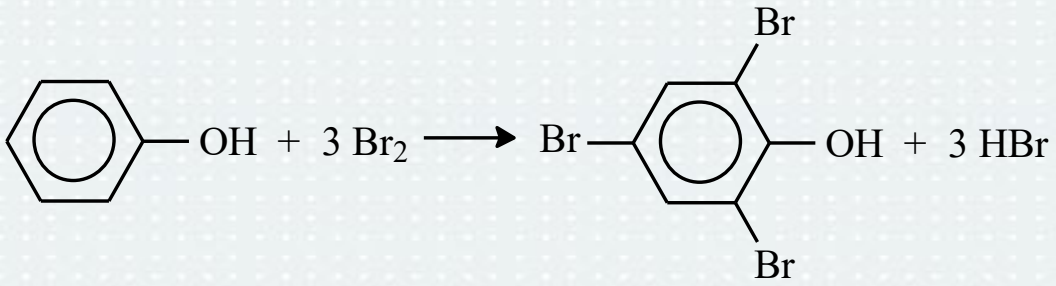
cc BY NC SA

VOLUMETRIE – bromatometrie

analýza vody

Stanovení fenolů

- $KBrO_3 + 5\ KBr + 6\ HCl \Leftrightarrow 3\ Br_2 + 3\ H_2O + 6\ KCl$



$Br_2 + 2\ KI \Leftrightarrow I_2 + 2\ KBr$

$I_2 + 2\ Na_2S_2O_3 \Leftrightarrow Na_2S_4O_6 + 2\ NaI$

- Indikátor škrobový maz



BY NC SA

VOLUMETRIE - manganometrie

- oxidačně-redukční reakce
- OR MnO_4^- je oxidovadlo → oxidimetrie

  $MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$

  - standardizace na kys. šťavelovou

  $2\ MnO_4^- + 5\ C_2O_4^{2-} + 16\ H^+ \quad 2\ Mn^{2+} + 10\ CO_2 + 8\ H_2O$
- indikátor
  - není potřeba, indikátorem je manganistan
  - první nadbytečná kapka zbarví roztok do růžova



BY NC SA

VOLUMETRIE - manganometrie

Příklady stanovení

- stanovení Fe^{2+}, Fe^{3+}

  $5\ Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5\ Fe^{3+} + 4H_2O$

  $2\ Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$

- stanovení dusitanů – obrácená titrace (titruje se dusitany)

  $5\ NO_2^- + 2\ MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 5\ NO_3^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O$

- stanovení H_2O_2

  $5\ H_2O_2 + 2\ MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 5\ O_2 + 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O$

cc BY NC SA

VOLUMETRIE - manganometrie

Příklady stanovení

- stanovení Ca^{2+} - vysrážení šťavelanu

  $Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow CaC_2O_4$

  $CaC_2O_4 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + H_2C_2O_4$

  $5\ C_2O_4^{2-} + 2\ MnO_4^{-} + 16\ H^{+} \rightarrow 10CO_2 + 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O$

- stanovení organických látek

  $5\ HCOOH + 2\ MnO_4^{-} + 6\ H^{+} \rightarrow 5\ CO_2 + 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O$

  $5\ CH_3OH + 6\ MnO_4^{-} + 18\ H^{+} \rightarrow 5\ CO_2 + 6\ Mn^{2+} + 19\ H_2O$

CC BY NC SA

VOLUMETRIE – manganometrie

analýza vody

Stanovení $CHSK_{Mn}$

- oxidace oxidovatelných látek $KMnO_4$ v prostředí H_2SO_4
  - $MnO_4^- + 5\ e^- + 8\ H^+ \leftrightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$
  - t = 10 minut, T = 96 - 98°C
- úbytek $KMnO_4$ ← odměrné manganometrické stanovení
  - po oxidaci se přidá známé množství OR $Na_2C_2O_4$ (nadbytek)
  - přebytek – titrace OR $KMnO_4$
  - $2\ MnO_4^- + 5\ (C_2O_4)^{2-} + 16\ H^+ \leftrightarrow 2\ Mn^{2+} + 10\ CO_2 + 8\ H_2O$

cc BY NC SA

VOLUMETRIE – manganometrie

analýza vody

- **ČSN ISO 6060** Jakost vod - Stanovení chemické spotřeby kyslíku
- **ČSN EN ISO 8467** Jakost vod - Stanovení chemické spotřeby kyslíku manganistanem (CHSKMn)

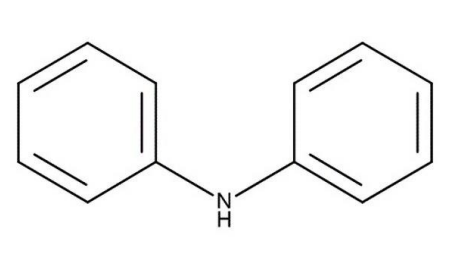
cc BY NC SA

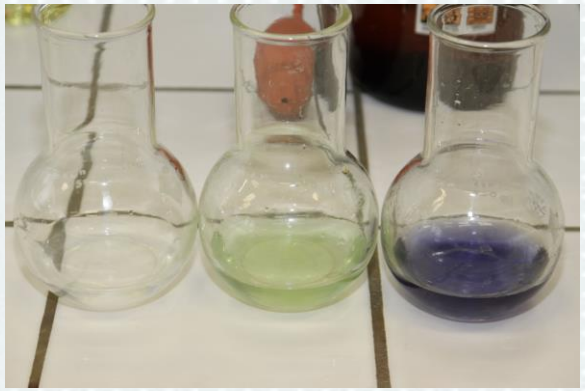
VOLUMETRIE - bichromatometrie

- oxidačně-redukční reakce
- OR $Cr_2O_7^{2-}$ je oxidovadlo → oxidimetrie

  $Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6e^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$

  - standardizace není nutná – základní látka
- indikátor
  - difenylamin
  - fialovomodré zbarvení





BY NC SA

VOLUMETRIE – bichromatometrie

analýza vody

Stanovení $CHSK_{Cr}$

- oxidace oxidovatelných OL $K_2Cr_2O_7$ v prostředí H_2SO_4
  - $Cr_2O_7^{2-} + 6\ e^- + 14\ H^+ \leftrightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$
  - t = 2 hod, var při T = 148 ±3 °C
  - katalýza: ionty Ag^+
  - maskování Cl^-: přídavek $HgSO_4$ (ox. na Cl_2 – poz. chyba)
- nespotřebovaný $K_2Cr_2O_7$ → odměrné stanovení
- titrace OR $[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2]$
- indikátor ferroin → **červený komplex**
  - $Cr_2O_7^{2-} + 6\ Fe^{2+} + 14\ H^+ \leftrightarrow 2\ Cr^{3+} + 6\ Fe^{3+} + 7\ H_2O$

cc BY NC SA

VOLUMETRIE – bichromatometrie

analýza vody

- **ČSN ISO 6060** Jakost vod - Stanovení chemické spotřeby kyslíku

- **ČSN ISO 15705** Jakost vod - Stanovení chemické spotřeby kyslíku (CHSKcr) - Metoda ve zkumavkách

cc BY NC SA

GRAVIMETRIE

- vážková analýza, metoda kvantitativní analýzy
- vyloučení stanovované látky v málo rozpustné formě, převedení na sloučeninu o přesně definovaném složení, vážení

analyzovaný vzorek

↓

srážení – vznik málo rozpustné sloučeniny, filtrace

↓

sušení/žíhání – vznik definované sloučeniny

↓

vážení - výpočet

cc BY NC SA

GRAVIMETRIE

- absolutní metoda – není potřeba kalibrace, standardizace
- obsah stanovované složky – dán stechiometrickým poměrem složek ve vážené sloučenině
- gravimetrický faktor
  - hmotnostní zlomek stanovované látky ve váženém vzorku
  - f = M (stanovované látky) / M (navážky)
  - f_{Fe} = **2** . M (Fe) / M (Fe_2O_3)

cc BY NC SA

GRAVIMETRIE

Gravimetrické stanovení pomocí sraženiny AgCl

- stanovení chloridů – srážení $AgNO_3$
- stanovení stříbra – srážení HCl
- filtrace, sušení, vážení

Gravimetrické stanovení pomocí sraženiny $BaSO_4$

- stanovení SO_4^{2-} - srážení $BaCl_2$
- stanovení Ba^{2+} - srážení H_2SO_4
- filtrace, žíhání, vážení

BY NC SA

GRAVIMETRIE

Gravimetrické stanovení Fe

- $Fe^{3+} + 3\ OH^- <=> Fe(OH)_3$

  $2\ Fe(OH)_3 —> Fe_2O_3 + 3\ H_2O$

  $2\ Fe^{3+} <=> 2\ Fe(OH)_3 —> Fe_2O_3$
- filtrace, žíhání, vážení





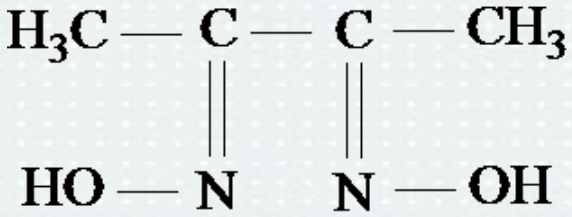


cc BY NC SA

GRAVIMETRIE

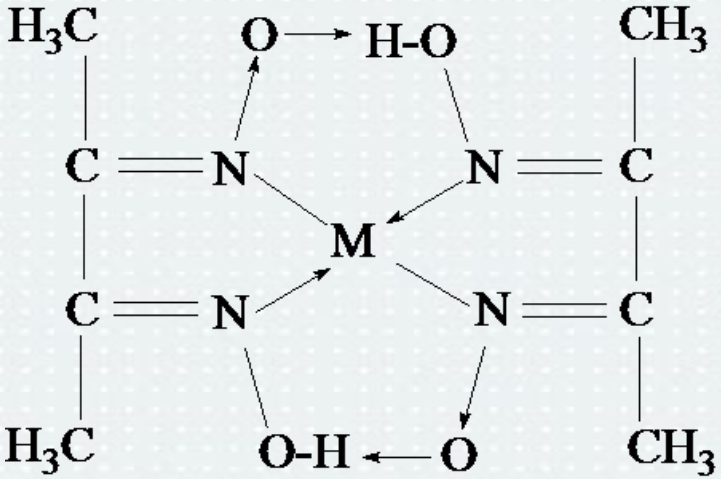
Gravimetrické stanovení Ni

- činidlo – diacetyldioxim
- vznik chelátu
- filtrace, sušení, vážení









BY NC SA

GRAVIMETRIE
analýza vody

Stanovení rozpuštěných, nerozpuštěných a veškerých látek

- VL = RL + NL
- pitná voda
  - RL – ukazatel kvality
  - NL – nepřípustné!
- povrchová voda
  - RL, NL – ukazatel základního chemického složení
- odpadní voda
  - RL, NL – ukazatel základního chemického složení

cc BY NC SA

GRAVIMETRIE
analýza vody

Stanovení rozpuštěných, nerozpuštěných a veškerých látek

- nerozpuštěné látky NL
  - tuhé, odstranitelné filtrací, odstředěním
  - volně sedimentující, dispergované
- rozpuštěné látky RL
  - látky, které projdou filtrem o velikosti pórů 0,45 μm (OV 1,0 μm)
- gravimetrické stanovení
  - 105 °C → odparek, sušina
  - 550 °C → zbytek po žíhání
  - hmotnostní rozdíl mezi stanovením 105 °C a 550 °C– ztráta žíháním

cc BY NC SA

GRAVIMETRIE
analýza vody

Stanovení látek při 105 °C

- neodstraní se organické látky
- zahušťování vzorku a následné sušení odparku ⇒ vznik anorg. sloučenin podle přítomnosti a rozpustnosti složek
- projeví se hmotnost krystalové a okludované (mechanicky zadržené) vody
- $HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-}$ (180 °C úplný rozklad



cc BY NC SA

GRAVIMETRIE
analýza vody

Stanovení ztráty žíháním při 550 °C

- ztráta krystalové i okludované vody
- část sloučenin se nemění
  - NaCl, KCl, sírany Na^+, K^+, Ca^{2+} atd.
- některé AL mění chemické složení
  - $MgCl_2 \rightarrow MgO$, $Ca(NO_3)_2 \rightarrow CaO$
- oxidace většiny OL



cc BY NC SA

GRAVIMETRIE
analýza vody

Gravimetrické stanovení VL

- nefiltrovaný vzorek se odpaří na vodní lázni
- sušení při 105 °C - **VL 105**
- vyžíhání odparku při 550 °C – **VL 550**

CC BY NC SA

GRAVIMETRIE
analýza vody

Gravimetrické stanovení RL

- zfiltrovaný a dosucha odpařený roztok
- filtrovaný vzorek se odpaří na vodní lázni, sušení při 105 °C - **RL 105**
- vyžíhání odparku při 550 °C – **RL 550**

- **ČSN 75 7346** Jakost vod - Stanovení rozpuštěných látek

- **ČSN 75 7347** Jakost vod - Stanovení rozpuštěných anorganických solí (RAS) v odpadních vodách - Gravimetrická metoda po filtraci filtrem ze skleněných vláken

cc BY NC SA

GRAVIMETRIE
analýza vody

Gravimetrické stanovení NL

- látky zachycené na filtru
- vysušení filtru při 105 °C - **RL 105**
- vyžíhání vysušeného filtru při 550 °C – **RL 550**

- **ČSN EN 872** Jakost vod - Stanovení nerozpuštěných látek - Metoda po filtraci filtrem ze skleněných vláken

- **ČSN 75 7350** Jakost vod - Stanovení ztráty žíháním nerozpuštěných látek

BY NC SA

GRAVIMETRIE
analýza vody

- **ČSN 75 7508** Jakost vod – Stanovení extrahovatelných látek gravimetrickou metodou (ELGR)
- **ČSN 75 7509** Jakost vod – Stanovení tuků a olejů v odpadních vodách - Gravimetrická metoda po odpaření vzorku
- **ČSN ISO 11349** Jakost vod – Stanovení málo těkavých lipofilních látek + Gravimetrická metoda

cc BY NC SA

Magisterský studijní program JADERNÁ ENERGETIKA vznikl za přispění



Financováno Evropskou unií
NextGenerationEU



NÁRODNÍ PLÁN OBNOVY



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

NPO_VUT_MSMT-16609_2022

CC BY NC SA


VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ
V BRNĚ

Financováno Evropskou unií
NextGenerationEU

NÁRODNÍ PLÁN OBNOVY

MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FAKULTA CHEMICKÁ

FAKULTA STAVEBNÍ

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

Přednáška magisterského studijního programu JADERNÁ ENERGETIKA

TECHNOLOGIE A ANALÝZA VODY

4.1 Vybrané analytické techniky I v oblasti analýzy vody elektrochemické metody

Fakulta chemická

doc. Mgr. Renata Komendová, Ph.D.

CC BY NC SA

ELEKTROCHEMICKÉ METODY

- zabývají se studiem vlastností chemických soustav, které jsou schopny vést el. proud
- obor chemie. který zkoumá procesy probíhající na rozhraní elektrod a elektrolytu
- podstatou je studium závislosti elektrochemického chování roztoků na jejich složení a koncentraci

cc BY NC SA

ELEKTROCHEMICKÉ METODY

- konduktometrie
  - měření elektrické vodivosti (přítomnost iontů v roztoku)
- potenciometrie
  - měření napětí elektrochemického článku
- elektrolýza
  - napětí přivedené na elektrody vyvolá elektrodovou reakci
  - elektrogravimetrie – vážení produktu elektrodového děje
  - voltametrie, polarografie – závislost proudu na napětí

cc BY NC SA

KONDUKTOMETRIE

- elektroanalytická metoda
- měření vodivosti vodných roztoků elektrolytů
- disociace elektrolytu na ionty
- vodivost - vlivy
  - vliv migrace iontů (pohyblivost)
  - vliv počtu iontů (vodivost ↑ s ↑ c iontů)
  - vliv náboje iontů
- měrná vodivost X
  - jednotka mS/m, μS/cm

cc BY NC SA

KONDUKTOMETRIE

- vodivost (konduktance) G
  - převrácená hodnota odporu
  - jednotka Siemens S
- měrná elektrická vodivost (elektrická konduktivita, konduktivita)
  - pro srovnání schopnosti vodných roztoků vést el. proud
  - symbol κ
  - převrácená hodnota odporu roztoku mezi dvěma elektrodami o stejné ploše A (1 m^2), ve známé vzdálenosti (1 m) od sebe:

$$\kappa = G\frac{l}{A}$$

- jednotky konduktivity
  - $S.m^{-1}$ = 1000 $mS.m^{-1}$ = 10 000 $\mu S.cm^{-1}$
  - 1 $mS.m^{-1}$ = 10 $\mu S.cm^{-1}$,nebo-li 1 $\mu S.cm^{-1}$ = 0,1 $mS.m^{-1}$

cc BY NC SA

KONDUKTOMETRIE

- přístroje – konduktometry
  - kalibrace roztok 0,01M KCl (141 mS/m při 25 °C)

- *destilovaná voda*
  - posuzování čistoty
  - voda bez obsahu solí - špatný vodičem el. proudu
  - čistá voda – 5,483 μS/m (0,005483 mS/m), 25°C

cc BY NC SA

KONDUKTOMETRIE
analýza vody

- míra koncentrace ionizovatelných anorg. a org. součástí vody
  - ve zředěných roztocích - lineární fce koncentrace iontů
- měřit ihned po odběru
- ruší NL (tuky, kovové částice...), vzduchové bublinky, změna T
- odběr vzorků – PE vzorkovnice!

- *přírodní a užitkové vody*
  - velmi nízká koncentrace OL - míra obsahu aniontů a kationtů
- *odpadní vody*
  - součást běžného chemického rozboru vody
  - odhad koncentrace iontově rozpuštěných látek a celkové mineralizace

cc BY NC SA

KONDUKTOMETRIE
analýza vody

- **ČSN EN 27888** Jakost vod – Stanovení elektrické konduktivity

BY NC SA

POTENCIOMETRIE

- metoda založená na měření rovnovážného napětí článku
- článek - měrná (indikační) a srovnávací (referentní) elektroda
  - elektrický potenciál měrné elektrody - dle c stanovované látky
  - potenciál srovnávací elektrody – konstantní
- rovnovážné napětí, které je rozdílem těchto dvou potenciálů, je mírou koncentrace sledované látky

cc BY NC SA

POTENCIOMETRIE

Rozdělení elektrod

- dle stability potenciálu
  - indikační
  - srovnávací
- dle mechanismu ustavení jejich potenciálu
  - elektrody I., II. a III. druhu
  - iontově selektivní (membránové) elektrody

BY NC SA

POTENCIOMETRIE

Přímá potenciometrie

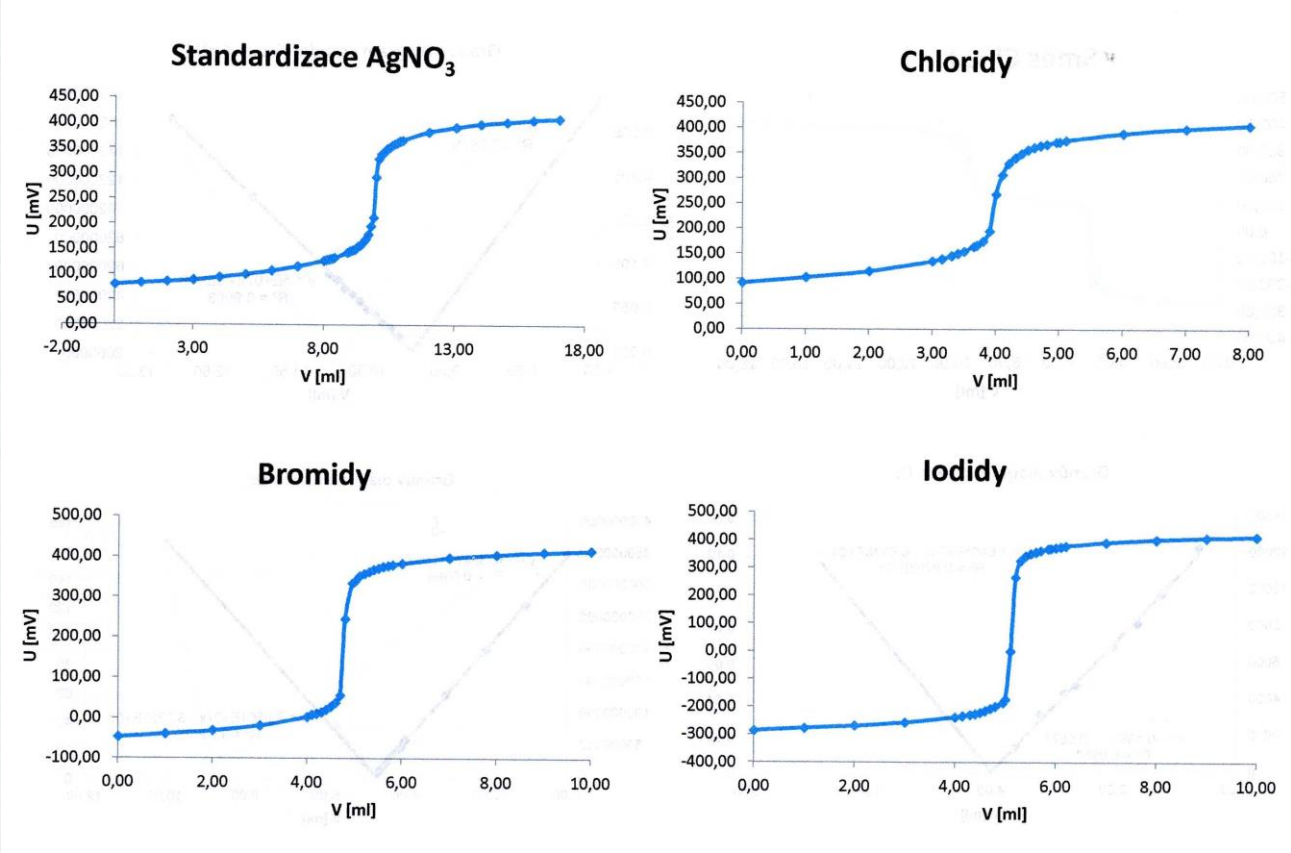
- stanovení c vybraných iontů
- výběr vhodných elektrod
  - měrná, referentní
- potenciometry
  - pH metr – skleněná elda

CC BY NC SA

POTENCIOMETRIE

Potenciometrická titrace

- určení b.e. potenciometricky
- sestavení titrační křivky
- vyhodnocení graficky
  - metodou 3 rovnoběžek
- vyhodnocení výpočtem
  - 1., 2. derivace
  - Granovy diagramy
- automatické titrátory



BY NC SA

POTENCIOMETRIE

Potenciometrická titrace

• neutralizační titrace	skleněná elda
• srážecí titrace	Ag elda (argentometrie)
• komplexometrické titrace	iontově selektivní elektrody
• redoxní titrace	Pt elda

cc BY NC SA

POTENCIOMETRIE
analýza vody

Stanovení pH

- pH = - log a(H^+)
- měření u všech vod ⇒ další posuzování vlastností

- skleněná (měrná) + srovnávací (kalomelová) elda
- kombinovaná elda

- **ČSN ISO 10523** Jakost vod - Stanovení pH

BY NC SA

POTENCIOMETRIE
analýza vody

Stanovení ORP

- vliv na řadu chemických a biochemických reakcí
- přírodní a užitkové vody
  - ORP dán koncentrací rozpuštěného O_2
  - -500 mV až +500 mV
- kontrola úpravy a čištění vody
  - chlorace, odželezňování, anaerobní reaktor

cc BY NC SA

POTENCIOMETRIE
analýza vody

Stanovení ORP

- kombinovaná Pt a argentochloridová elda
- absence jednotné metodiky
- problémy
  - dlouhé ustalování rovnováhy
  - vliv pH, T, chemického složení

- **ČSN 75 7367** Jakost vod - Stanovení oxidačně-redukčního potenciálu (ORP)

cc BY NC SA

POTENCIOMETRIE
analýza vody

Stanovení amonných iontů

- pH 12 $\rightarrow$ NH_4^+ $\rightarrow$ NH_3 $\rightarrow$ stanovení membránovou ISE
- kombinovaná skleněná pH elda s plynopropustnou membránou
- odezva na změnu aktivity vodíkových iontů ve vnitřním elektrolytu
  - $NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$
- vysoká selektivita

- **ČSN ISO 6778** Jakost vod. Stanovení amonných iontů. Potenciometrická metoda

cc BY NC SA

POTENCIOMETRIE
analýza vody

Stanovení rozpuštěného kyslíku

- koncentrace O_2 – mg/l, % nasycení
- podzemní vody
  - chudé na O_2
  - oxidačně-redukční zonálnost
- povrchové vody
  - tekoucí, stojaté
  - nasycení 85-95 %
- ukazatel čistoty vod (vypouštění OV do PV) – stanovení BSK_5

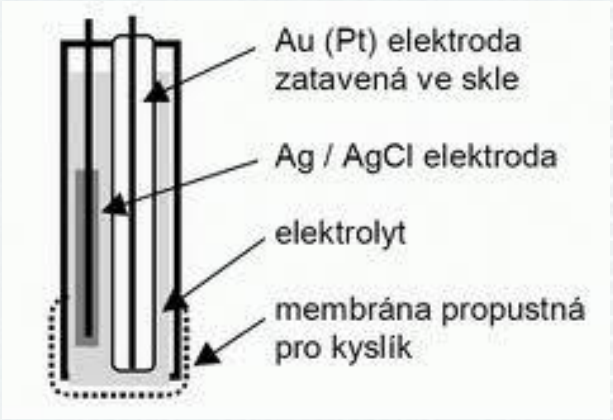
cc BY NC SA

POTENCIOMETRIE
analýza vody

Stanovení rozpuštěného kyslíku

- sonda - dvě kovové elektrody (indikační a referenční) + elektrolyt
- odděleny tenkou selektivní membránou – nepropouští vodu ani IRL, propouští plyny, kyslík reaguje s eldami

  K: redukce $O_2 \rightarrow OH^-$
- použití
  - všechny druhy vod (zakalené, zabarvené)
  - terénní měření



- **ČSN EN ISO 5814** Kvalita vod - Stanovení rozpuštěného kyslíku - Elektrochemická metoda s membránovou sondou

BY NC SA

POTENCIOMETRIE
analýza vody

Stanovení BSK_5

- hmotnostní konc. rozpuštěného kyslíku spotřebovaného za stanovených podmínek biochemickou oxidací OL vodě [mg/l]
- míra koncentrace biologicky rozložitelných org. látek
- ukazatel kyslíkového režimu

- **ČSN EN ISO 5815-1** Kvalita vod - Stanovení biochemické spotřeby kyslíku po n dnech (BODn) - Část 1: Zřeďovací a očkovací metoda s přídavkem allylthiomočoviny
- **ČSN EN 1899-2** Jakost vod - Stanovení biochemické spotřeby kyslíku po n dnech (BSKn) - Část 2: Metoda pro neředěné vzorky

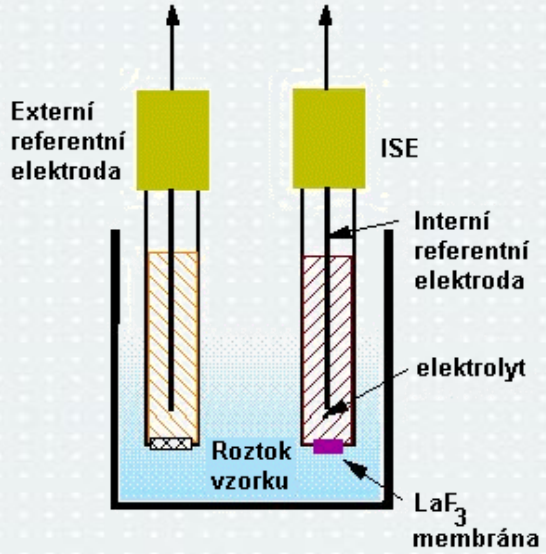
cc BY NC SA

POTENCIOMETRIE

analýza vody

Stanovení fluoridů

- fluoridová ISE
  - přímé stanovení
  - stanovení po rozkladu a destilaci



- **ČSN ISO 10359-1** Jakost vod - Stanovení fluoridů. Část 1: Elektrochemická metoda pro pitné a málo znečištěné vody

- **ČSN ISO 10359-2** Jakost vod - Stanovení fluoridů. Část 2: Stanovení anorganicky vázaných celkových fluoridů po rozkladu a destilaci

cc BY NC SA

ELEKTROLÝZA

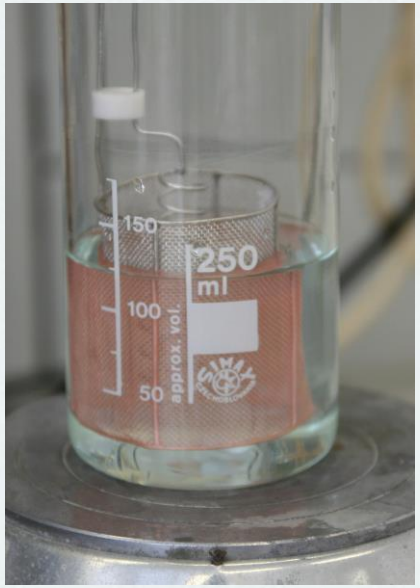
- fyzikálně-chemický jev
- vzniká průchodem stejnosměrného proudu kapalinou
  - roztok – směs aniontů a kationtů
  - pohyb kladných iontů k záporné eldě a záporných ke kladné eldě
- chemické reakce na elektrodách
  - anoda - oxidace
  - katoda - redukce

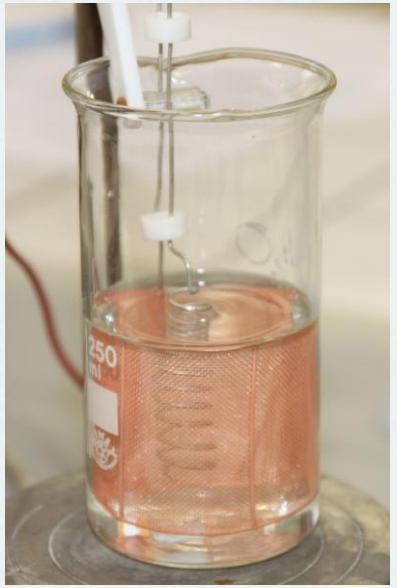
cc BY NC SA

ELEKTROGRAVIMETRIE

- přeměna stanovované látky na jinou formu, jiný ox. stupeň
- vyloučení stanovovaného kovu na pracovní eldě
- určení přírůstku hmotnosti
- absolutní metody
- vynikající přesnost a správnost







cc BY NC SA

POLAROGFRAFIE A VOLTAMETRIE

- voltametrie - měření křivek závislosti proudu na potenciálu pracovní elektrody při elektrolýze analyzovaného roztoku
  - potenciál pracovní elektrody se mění s časem
  - při stejnosměrné voltametrii nebo polarografii jde o lineární změnu potenciálu s časem
- polarografie - voltametrická metoda, při které se jako pracovní elektroda používá rtuťová elektroda s obnovovaným povrchem

cc BY NC SA

POLAROGFRAFIE A VOLTAMETRIE

Pracovní elektrody

• rtuťová kapková elektroda RKE, DME	polarografie
• statická RKE, SMDE	polarografie
• visící RKE, HMDE	voltametrie
• tuhé elektrody (Au, Pt, skelný uhlík)	voltametrie
• tuhé elektrody se rtuťovým filmem	voltametrie

cc BY NC SA

Magisterský studijní program JADERNÁ ENERGETIKA vznikl za přispění



Financováno Evropskou unií
NextGenerationEU



NÁRODNÍ PLÁN OBNOVY



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

NPO_VUT_MSMT-16609_2022

CC BY NC SA


VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ
V BRNĚ

Financováno Evropskou unií
NextGenerationEU

NÁRODNÍ PLÁN OBNOVY

MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FAKULTA CHEMICKÁ

FAKULTA STAVEBNÍ

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

Přednáška magisterského studijního programu JADERNÁ ENERGETIKA

TECHNOLOGIE A ANALÝZA VODY

5.1 Vybrané analytické techniky II v oblasti analýzy vody

spektrometrické metody

Fakulta chemická

doc. Mgr. Renata Komendová, Ph.D.

CC BY NC SA

SPEKTROMETRICKÉ METODY

- optické metody
- informace získáváme z měření optických vlastností analytů
- využití
  - optických vlastností měřené soustavy
  - interakce hmoty se zářením
- změna barvy
- změna intenzity
- vznik luminiscence (fluorescence, fosforescence)
- změna rozptylu světla…

cc BY NC SA

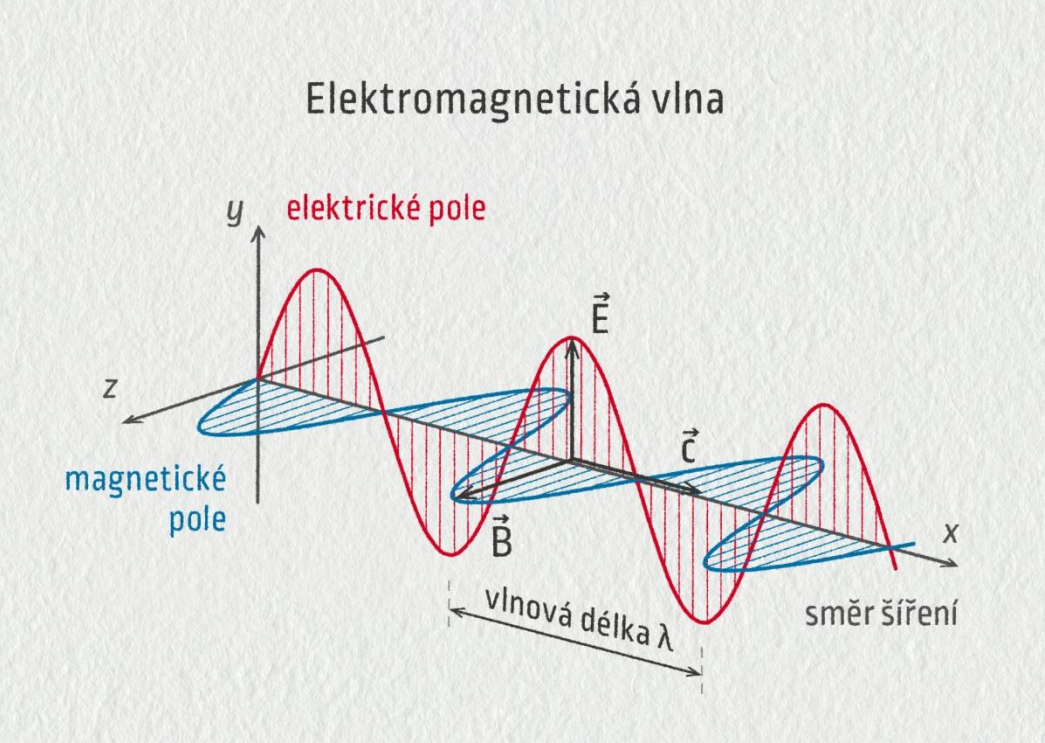
SPEKTROMETRICKÉ METODY

- elektromagnetické záření
  - duální charakter – elektrická a magnetická složka
  - změna intenzity s t
  - sinusový průběh
  - kolmé vektory
- proud fotonů
  - energie fotonu

$E = h . \nu$

h – Planckova konstanta

ν - frekvence

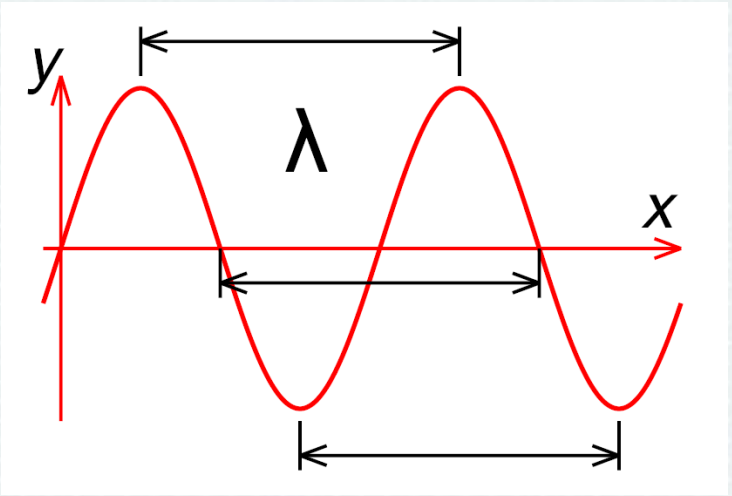


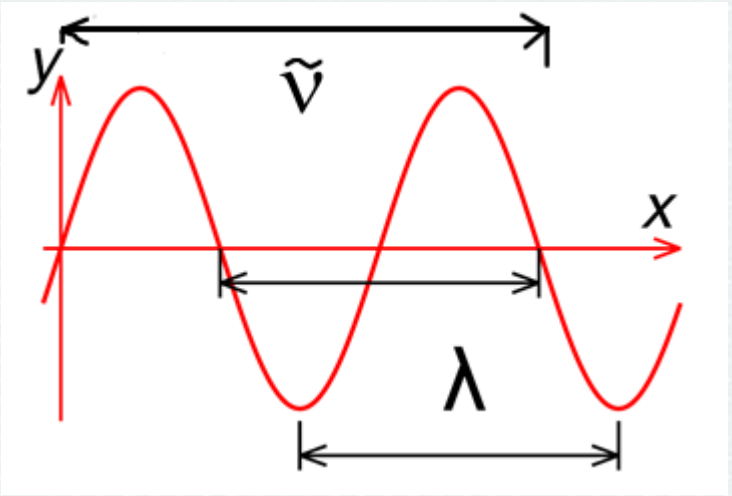
cc BY NC SA

SPEKTROMETRICKÉ METODY

- vlnová délka λ
  - dráha vlny během jednoho kmitu
  - nm, m, km
- vlnočet
  - počet vln připadající na jednotku délky
  - cm^{-1}, m^{-1}

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$



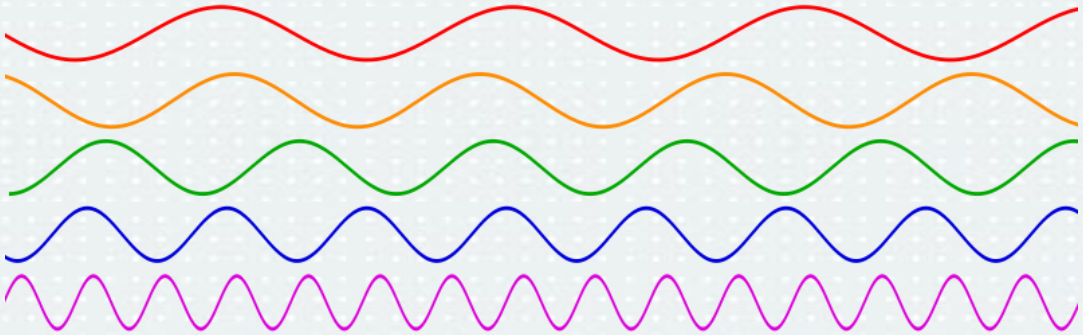


cc BY NC SA

SPEKTROMETRICKÉ METODY

- frekvence
  - počet kmitů za sekundu
  - Hz = s^{-1}
  - c = 299792458 $m.s^{-1}$

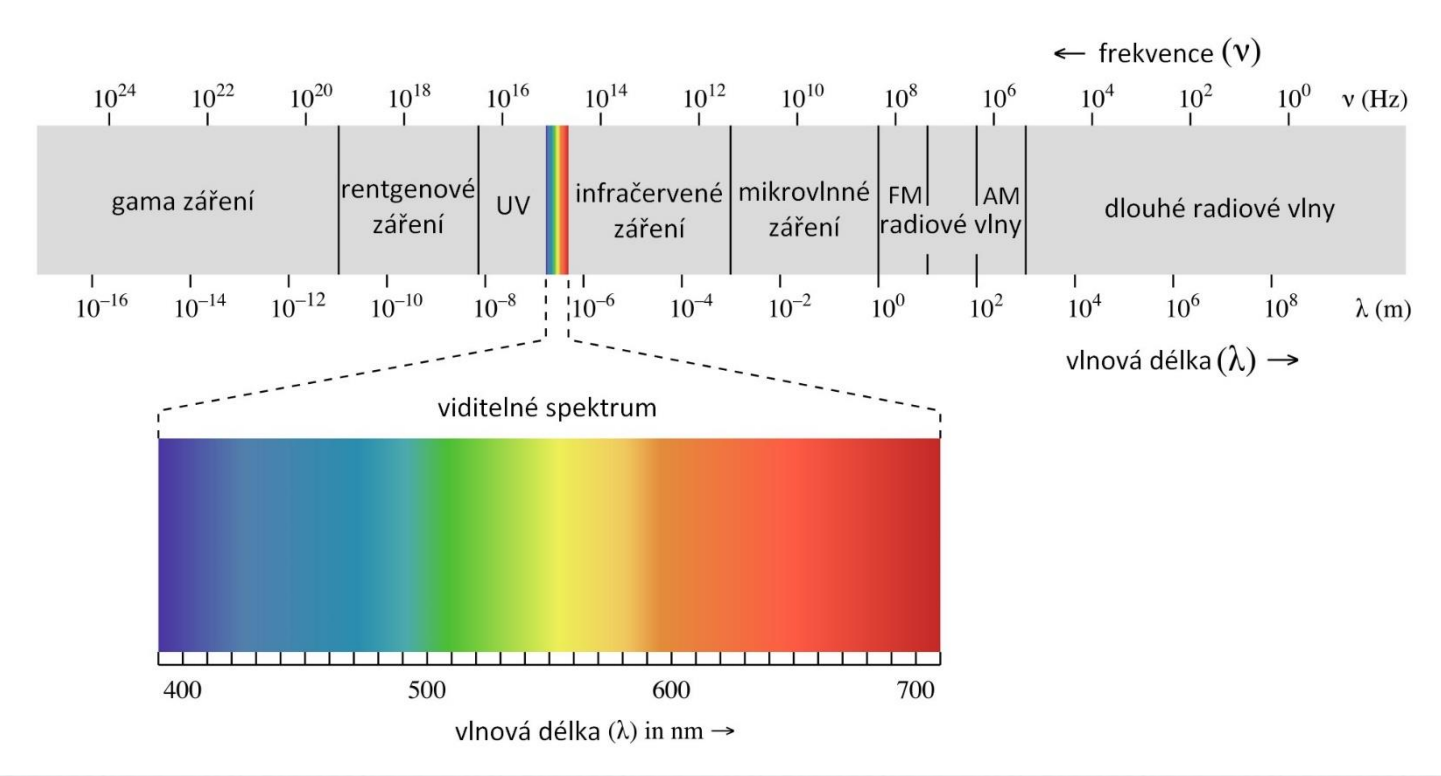
$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$



cc BY NC SA

SPEKTROMETRICKÉ METODY

- elektromagnetické spektrum
- rozděluje záření dle λ



cc BY NC SA

SPEKTROMETRICKÉ METODY

Klasifikace spektrometrických metod

- dle vlnových délek elektromagnetického záření
  - UV/VIS spektrofotometrie
- dle studovaných látek
  - atomová spektrometrie
  - molekulová spektrometrie
- dle charakteru spektra
  - emisní spektrometrie
  - absorpční spektrometrie
  - fluorescenční spektrometrie

cc BY NC SA

MOLEKULOVÁ UV/VIS SPEKTROFOTOMETRIE

Princip metody UV/VIS

- měření elektronových spekter molekul látek

  absorpce elektromagnetického záření →

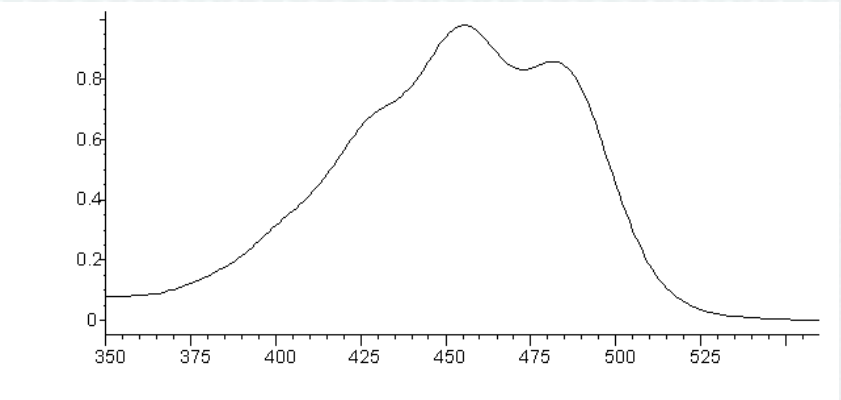
  excitace valenčních elektronů (MO) →

  změna stavu elektronového obalu molekuly →

  přechody do různých vibračních a rotačních podhladin →

  vysoký počet přechodů →

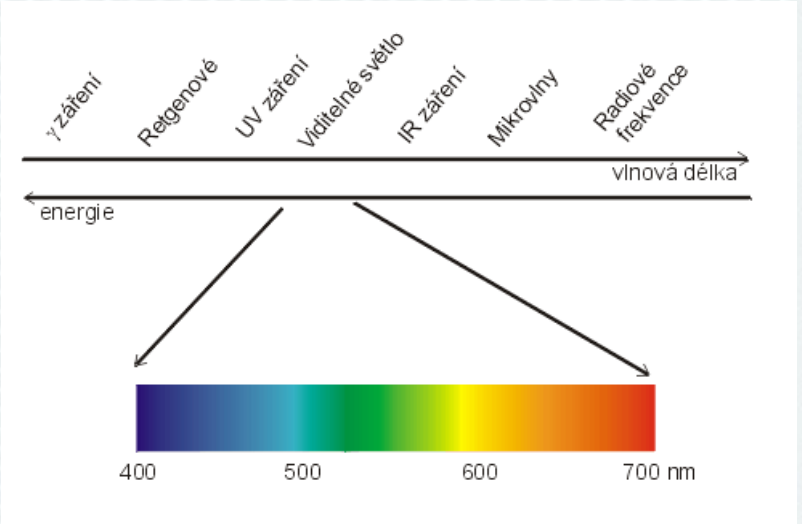
  absorpční pásy



cc BY NC SA

UV/VIS SPEKTROFOTOMETRIE

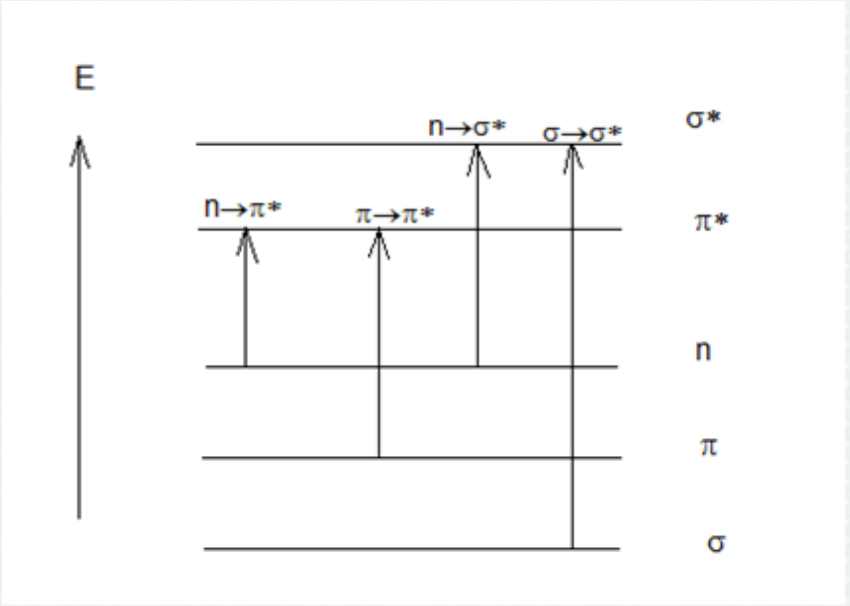
- rozsah měření 200 - 800 nm



označení	Vlnová délka λ[nm]	Absorbující látky
Vzdálená (vakuová) UV oblast	10 - 200	nasycené sloučeniny monoeny
Blízká UV oblast	200 - 400	nenasycené sloučeniny aromatické sloučeniny
Viditelná oblast (VIS)	400 - 800	barevné sloučeniny

UV/VIS SPEKTROFOTOMETRIE

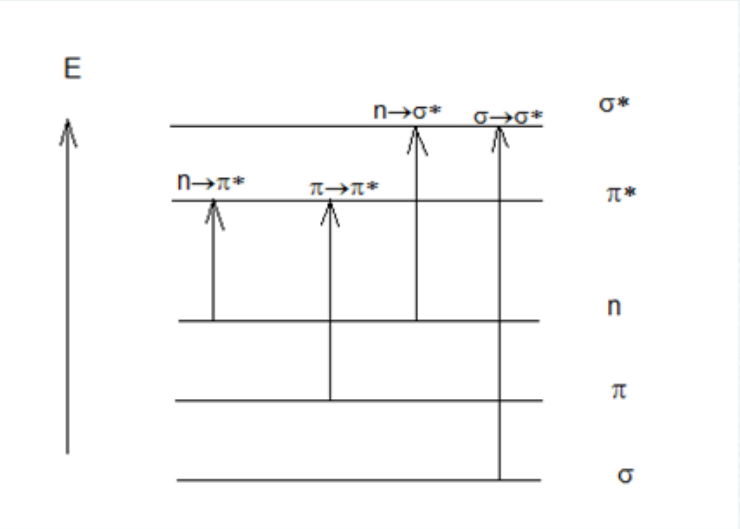
- vztah mezi elektronovým spektrem a strukturou molekuly
  - E UV/VIS záření – excitace vazebných σ nebo π elektronů
  - energetické změny při elektronových přechodech
  - absorpce v různých oblastech vlnové délky
  - ↓energ. náročnost – VIS
  - ↑energ. náročnost – UV



BY NC SA

UV/VIS SPEKTROFOTOMETRIE

- přechod $\sigma \rightarrow \sigma^*$
- přechod n $\rightarrow \sigma^*$
- přechod n $\rightarrow \pi^*$
- přechod $\pi \rightarrow \pi^*$



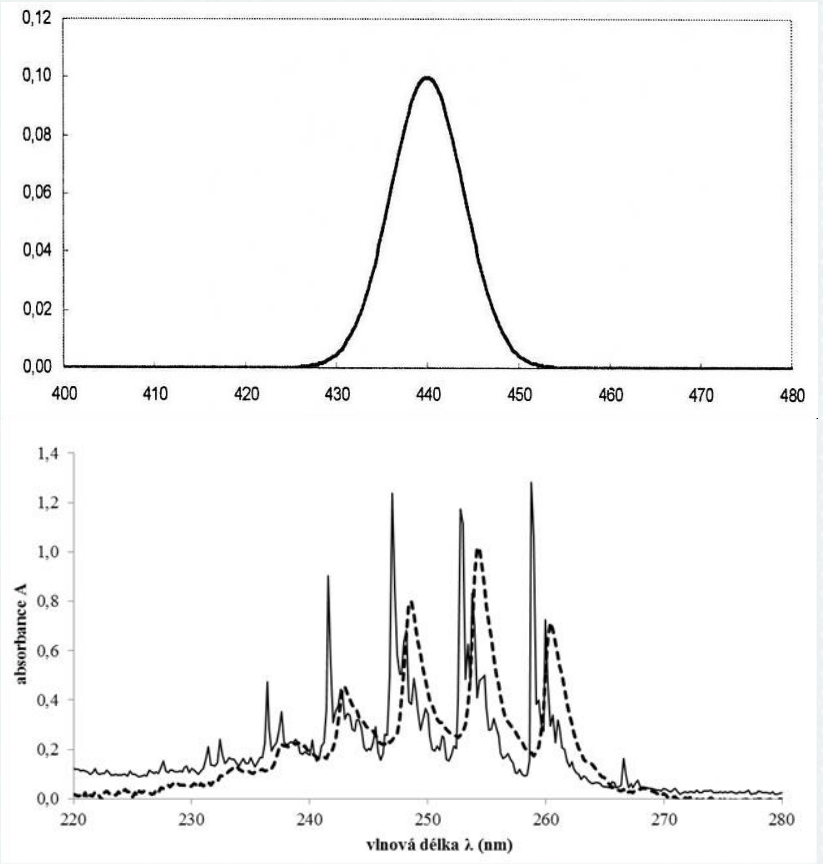
přechod	E	oblast spektra	typ molekuly	příklad OL
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	↑ změna E	vakuová UV	molekuly bez volných el. párů	nasycené uhlovodíky n-heptan, n-hexan, cyklohexan
n $\rightarrow \sigma^*$ n $\rightarrow \pi^*$	nižší změna E	blízká UV	molekuly s volnými el. páry	molekuly s heteroatomy nenasycené organické sloučeniny
$\pi \rightarrow \pi^*$	↓ změna E	200-800 nm	molekuly s chromofory	konjugované násobné vazby

BY NC SA

UV/VIS SPEKTROFOTOMETRIE

Kvalitativní analýza

- měření spekter
- porovnání s knihovnami spekter
  - charakterizace organických látek
  - identifikace organických látek
- spektrum ovlivněno
  - substituenty
  - konjugací
  - použitým rozpouštědlem



cc BY NC SA

UV/VIS SPEKTROFOTOMETRIE

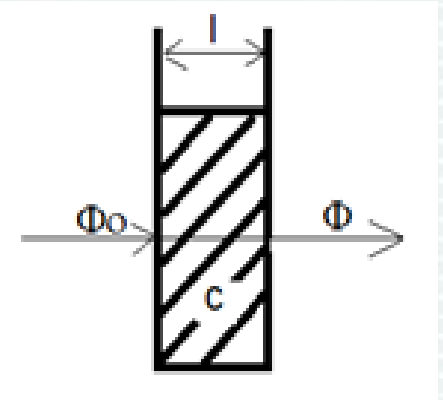
Kvantitativní analýza

- stanovení nízkých konc. rozpuštěných OL
- měření **A (T) = f (c)** (λ_{max})
- transmitance **T** [%]

  $$T = \Phi / \Phi_0$$

- absorbance **A** **Lambert-Beerův zákon**

  $$A = \varepsilon . c . l$$



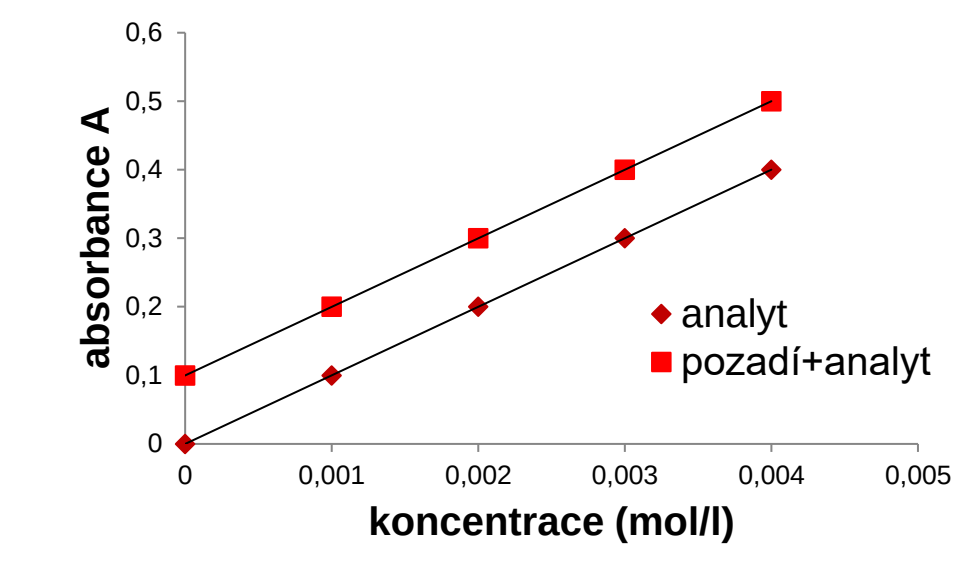
Φ_0 / Φ	vstupující / vystupující zářivý tok
ε	molární absorpční koeficient [$l.mol^{-1}.cm^{-1}$]
c	molární koncentrace [$mol.l^{-1}$]
l	tloušťka absorpční vrstvy [cm]

BY NC SA

UV/VIS SPEKTROFOTOMETRIE

Podmínky platnosti Lambert-Beerova zákona

- absorbovaná zářivá energie → energii tepelnou
- monochromatické záření
- zředěné roztoky
- žádné chemické reakce
- ověření platnosti
  - závislost A = f(c) při dané λ_{max}, T, rozp.
  - absorpce pozadí $A = A_0 + \varepsilon.c.l$



cc BY NC SA

UV/VIS SPEKTROFOTOMETRIE

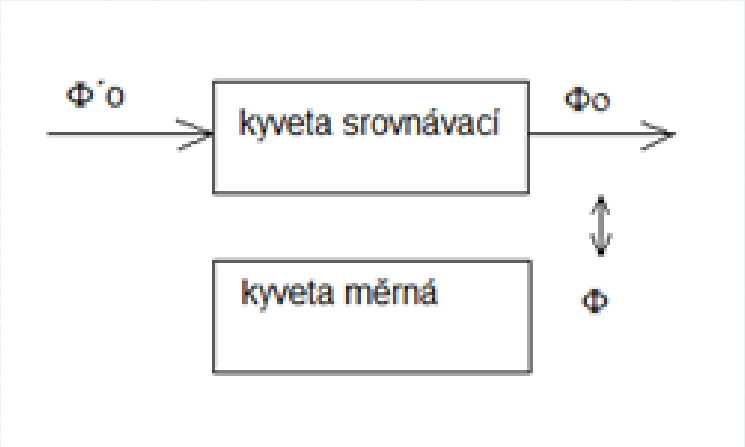
Instrumentace – UV/VIS spektrofotometr

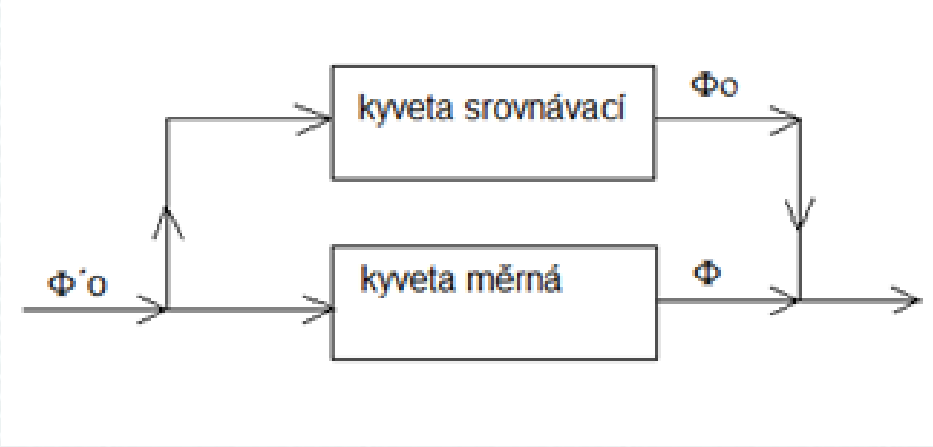
- zdroj záření – 190-1100 nm
  - vodíková nebo deuteriová výbojka 180-380 nm
  - wolframová nebo halogenová žárovka nad 360 nm
- monochromátor
  - filtr, hranol, mřížka
- absorpční systém
  - kyveta – skleněná, křemenná
- detektor záření

UV/VIS SPEKTROFOTOMETRIE

Instrumentace – UV/VIS spektrofotometr

- jednopaprskový přístroj
- dvoupaprskový přístroj



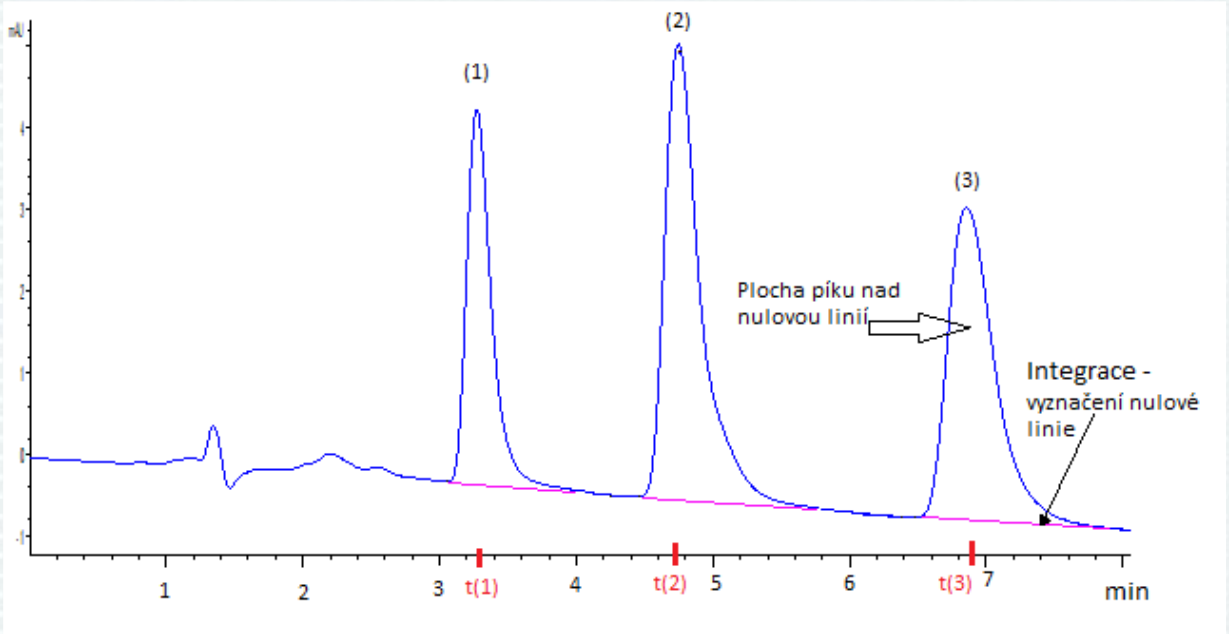


cc BY NC SA

UV/VIS SPEKTROFOTOMETRIE

Instrumentace – HPLC s UV/VIS detektorem

- detekce po chromatografické separaci
- využití v analýze vody



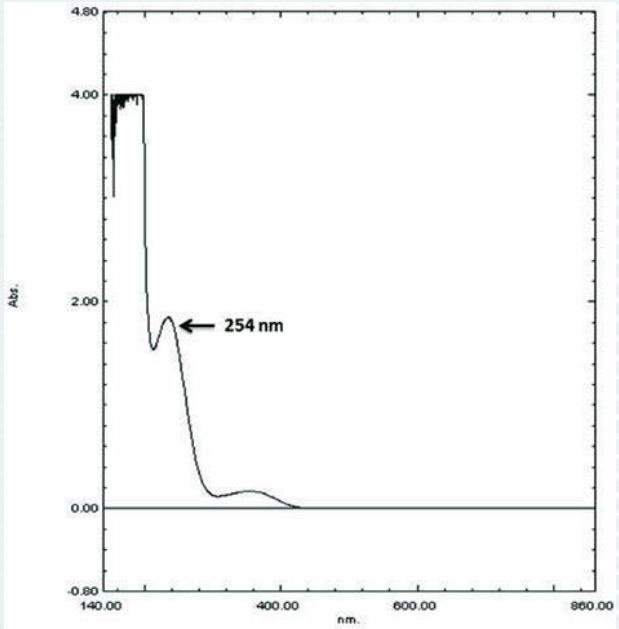
BY NC SA

UV/VIS SPEKTROFOTOMETRIE

analýza vody

Stanovení absorbance při 254 nm

- skupinové stanovení
  - aromatické skupiny absorbují v UV oblasti
  - λ_{max} – počet aromatických skupin, substituenty
  - uzančně vybrána vlnová délka 254 nm
  - huminové látky, aromatické látky v OV
- výhoda rychlost $\Rightarrow$? další analýza
- kontinuální sledování - havárie



- **ČSN 75 7360** Kvalita vod - Stanovení absorbance - Přímé měření absorpce ultrafialového záření vlnové délky 254 nm

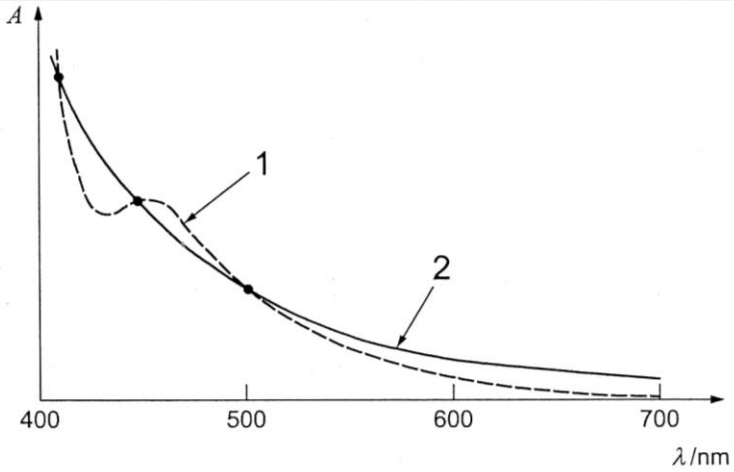
BY NC SA

UV/VIS SPEKTROFOTOMETRIE

analýza vody

Stanovení barvy vody

- zbarvení vod
  - přírodního původu (HA, Fe, jíly)
  - antropogenního původu (barviva)
- barva zdánlivá
  - lze odstranit filtrací
- barva skutečná
  - RL



Legenda

1 kalibrační roztok
2 přírodní voda
A absorbance, relativní stupnice
λ vlnová délka

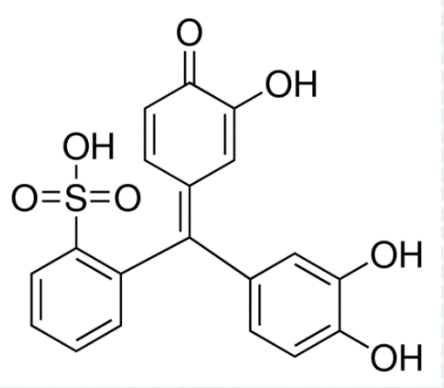
Obrázek 1 – Absorpční spektra vzorku přírodní vody a kalibračního roztoku v obou případech s hodnotou barvy odpovídající 100 mg l^{-1} Pt

- **ČSN EN ISO 7887** Kvalita vod - Stanovení barvy

CC BY NC SA

UV/VIS SPEKTROFOTOMETRIE

analýza vody



Stanovení kovů

Al

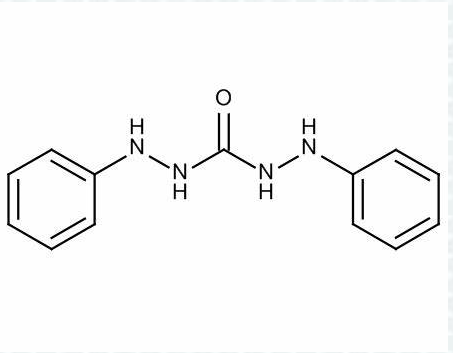
- Al^{3+} reaguje s činidlem při pH 5,9 ±0,1 → **modré zbarvení**
- λ_{max} 580 nm (15-60 min od přidání činidel; stejný čas jako kalibrace)
- stanovení rozpuštěného Al
- stanovení Al rozpustného v kys. prostředí

- **ČSN ISO 10566** Jakost vod - Stanovení hliníku - Spektrofotometrická metoda s pyrokatecholovou violetí

BY NC SA

UV/VIS SPEKTROFOTOMETRIE

analýza vody



Stanovení kovů

Cr

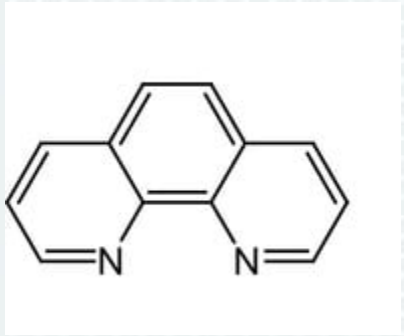
- Cr(VI) + 1,5-difenylkarbazid → **červenofialové zbarvení**
- λ_{max} 540 nm

- **ČSN ISO 11083** Jakost vod. Stanovení chromu (VI). Spektrofotometrická metoda s 1,5 – difenylkarbazidem
- **ČSN EN ISO 18412** Jakost vod - Stanovení chromu (VI) - Fotometrická metoda pro slabě znečištěné vody
- **ČSN EN ISO 23913** Jakost vod - Stanovení chromu(VI) - Metoda průtokové analýzy (CFA a FIA) s fotometrickou detekcí

BY NC SA

UV/VIS SPEKTROFOTOMETRIE

analýza vody



Stanovení kovů

Fe

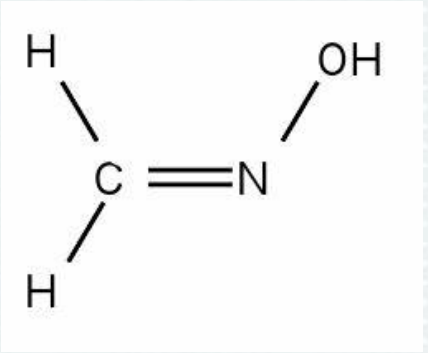
- Fe^{II} + 1,10- fenanthrolin (pH 3-4) → **červenooranžový komplex**
- λ_{max} 510 nm
- předúprava: HCl + $S_2O_8^{2-}$ → rozp. Fe^{III} + hydroxylaminhydrochlorid → Fe^{II}
- bez předúpravy: stanovení rozpuštěného Fe^{II}

- **ČSN ISO 6332** Jakost vod. Stanovení železa. Fotometrická metoda s 1,10-fenantrolinem

BY NC SA

UV/VIS SPEKTROFOTOMETRIE

analýza vody



Stanovení kovů

Mn

- Mn + formaldoxim CH_2=N-OH (pH 9,5-10,5) → **oranžově červený komplex**
- λ_{max} 450 nm (1-4 hod po vybarvení)
- stanovení, rozp., nerozp, vázaného na OL

- **ČSN ISO 6333** Jakost vod. Stanovení manganu. Spektrofotometrická metoda s formaldoximem

cc BY NC SA

UV/VIS SPEKTROFOTOMETRIE

analýza vody

Stanovení kovů

Si

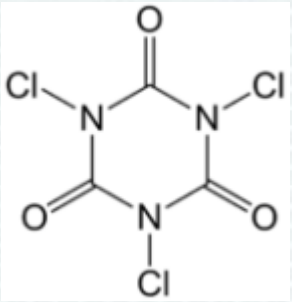
- křemičitany + molybdenanové činidlo → **žluté zbarvení**
- λ_{max} 400 nm

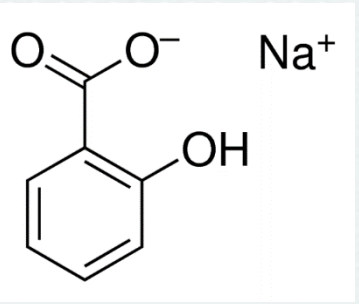
- **ČSN 75 7481** Jakost vod - Stanovení rozpuštěného reaktivního křemíku molybdenanem amonným
- **ČSN EN ISO 16264** Jakost vod - Stanovení rozpuštěných křemičitanů průtokovou analýzou (FIA a CFA) a fotometrickou detekcí

cc BY NC SA

UV/VIS SPEKTROFOTOMETRIE

analýza vody





Stanovení iontů

NH_4^+

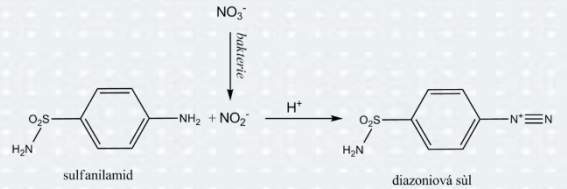
- amoniak + dichlorisokyanuratan + salicylan → **indofenolové barvivo**
- katalyzátor: nitroprussid sodný $Na_2[Fe(CN)_5NO]$
- λ_{max} 655 nm (60 min!)

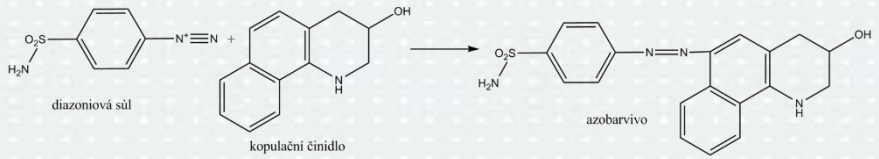
- **ČSN ISO 7150-1** Jakost vod. Stanovení amonných iontů. Část 1: Manuální spektrometrická metoda
- **ČSN EN ISO 11732** Jakost vod - Stanovení amoniakálního dusíku - Metoda průtokové analýzy (CFA a FIA) se spektrofotometrickou detekcí

BY NC SA

UV/VIS SPEKTROFOTOMETRIE

analýza vody





Stanovení iontů

NO_2^-

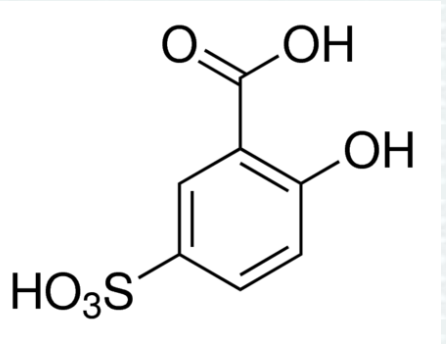
- diazotace amidu kys. sulfanilové v prostř. H_3PO_4 (pH 1,9) $HNO_2 \rightarrow$ diaz. sůl
- kopulace diazoniové soli s NED-dihydrochloridem $\rightarrow$ **červené azobarvivo**
- λ_{max} 540 nm

- **ČSN EN 26777** Jakost vod. Stanovení dusitanů. Molekulární absorpční spektrofotometrická metoda (ISO 6777:1984)
- **ČSN EN ISO 13395** Jakost vod - Stanovení dusitanového dusíku a dusičnanového dusíku a sumy obou průtokovou analýzou (CFA a FIA) se spektrofotometrickou detekcí

cc BY NC SA

UV/VIS SPEKTROFOTOMETRIE

analýza vody



Stanovení iontů

NO_3^-

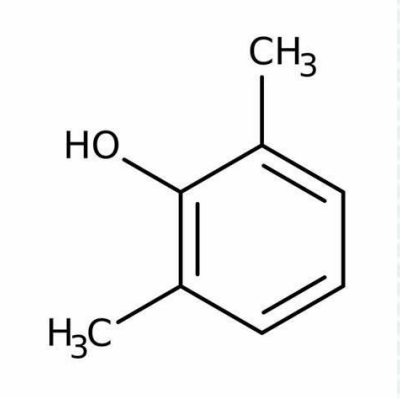
- HNO_3 nitruje kys. sulfosalicylovou, alkalizace → **žluté zbarvení**
- λ_{max} 415 nm

- **ČSN ISO 7890-3** Jakost vod. Stanovení dusičnanů. Část 3: Spektrometrická metoda s kyselinou sulfosalicylovou
- **ČSN EN ISO 13395** Jakost vod - Stanovení dusitanového dusíku a dusičnanového dusíku a sumy obou průtokovou analýzou (CFA a FIA) se spektrofotometrickou detekcí

BY NC SA

UV/VIS SPEKTROFOTOMETRIE

analýza vody



Stanovení iontů

NO_3^-

- rce s 2,6-dimethyl fenolem v prostř. $H^+ \rightarrow$ **cihlově červené zbarvení**
- λ_{max} 340 nm

- **ČSN 75 7455** Jakost vod - Stanovení dusičnanů - Fotometrická metoda s 2,6-dimethylfenolem - Metoda ve zkumavkách

cc BY NC SA

UV/VIS SPEKTROFOTOMETRIE

analýza vody

Stanovení iontů

PO_4^{3-}

- fosforečnany + molybdenanové činidlo → **žluté zbarvení**
- λ_{max} 400 nm

- **ČSN EN ISO 6878** Jakost vod - Stanovení fosforu - Spektrofotometrická metoda s molybdenanem amonným
- **ČSN EN ISO 15681-1** Jakost vod - Stanovení orthofosforečnanů a celkového fosforu průtokovou analýzou (FIA a CFA) - Část 1: Metoda průtokové injekční analýzy (FIA)
- **ČSN EN ISO 15681-2** Kvalita vod - Stanovení orthofosforečnanů a celkového fosforu průtokovou analýzou (FIA a CFA) - Část 2: Metoda kontinuální průtokové analýzy (CFA)

BY NC SA

UV/VIS SPEKTROFOTOMETRIE

analýza vody

Stanovení iontů

Cl^-

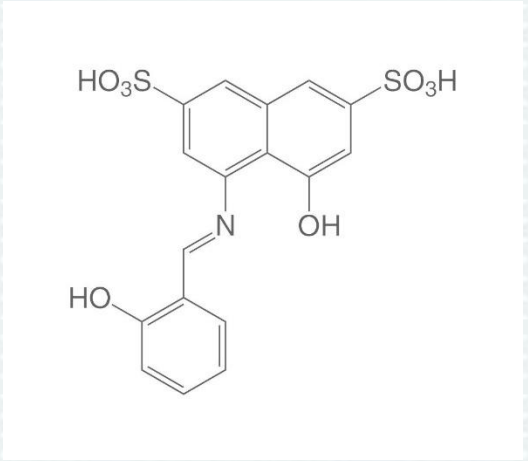
- $Cl^- + Hg^{2+}$ (pH 2,5 ±0,1) → $[HgCl_2]$
- $SCN^- + Fe(III)$ → **červené zbarvení**
- λ_{max} 445 nm

- **ČSN 75 7422** Kvalita vod - Stanovení chloridů - Absorpční fotometrická metoda s thiokyanatanem rtuťnatým - Metoda ve zkumavkách
- **ČSN EN ISO 15682** Jakost vod - Stanovení chloridů průtokovou analýzou (FIA a CFA) se spektrofotometrickou nebo potenciometrickou detekcí

BY NC SA

UV/VIS SPEKTROFOTOMETRIE

analýza vody



Stanovení iontů

Boritany

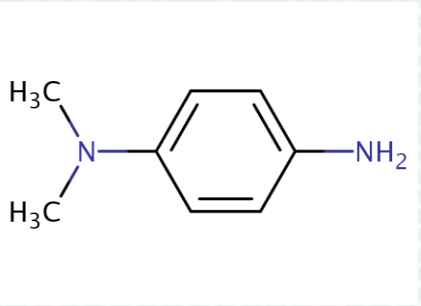
- boritany + azomethin-H → **žluté zbarvení**
- λ_{max} 410 nm

- **ČSN ISO 9390** Jakost vod. Stanovení boritanů. Spektrofotometrické stanovení s azomethinem – H

cc BY NC SA

UV/VIS SPEKTROFOTOMETRIE

analýza vody



Stanovení iontů

S^{2-}

- sulfidy + dimethyl-p-fenylendiamin → **leukomethylenová modř**
- oxidace Fe(III) → **methylenová modř**
- λ_{max} 664 nm

- **ČSN ISO 10530** Jakost vod. Stanovení rozpuštěných sulfidů. Fotometrická metoda s methylenovou modří

cc BY NC SA

UV/VIS SPEKTROFOTOMETRIE

analýza vody

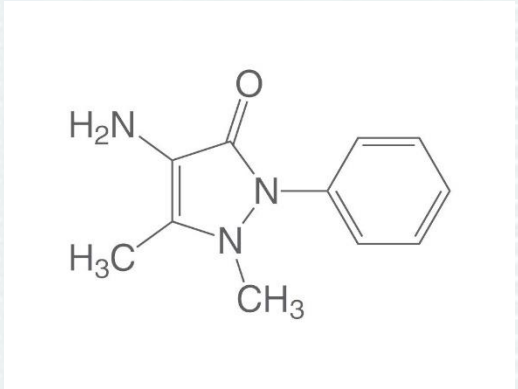
Stanovení iontů

- **ČSN ISO 15923-1** Kvalita vod - Stanovení vybraných ukazatelů diskrétními analytickými systémy - Část 1: Amonné ionty, dusičnany, dusitany, chloridy, orthofosforečnany, sírany a křemičitany s fotometrickou detekcí

cc BY NC SA

UV/VIS SPEKTROFOTOMETRIE

analýza vody



Stanovení organických látek

Fenoly

- fenol + 4-aminoantipyrin → **červené zbarvení**
- λ_{max} 460, 510 nm

- **ČSN ISO 6439** Jakost vod. Stanovení jednosytných fenolů. Spektrofotometrická metoda se 4-aminoantipyrinem po destilaci

cc BY NC SA

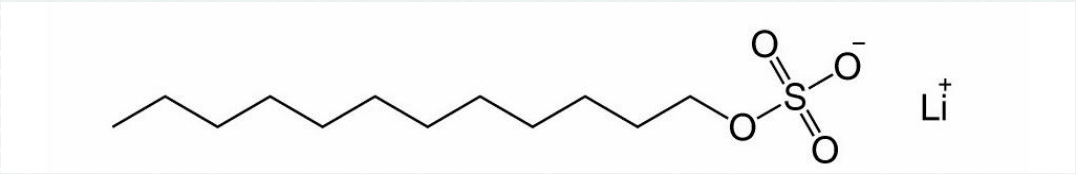
UV/VIS SPEKTROFOTOMETRIE

analýza vody

Stanovení organických látek

Tenzidy

- **Aniontové (anionaktivní, anionické) tenzidy**
  - alkylsulfáty, alkylsulfonany, alkensulfonany, alkylbenzensulfonany
  - nejvíce – OV
  - nejčastější stanovení



cc BY NC SA

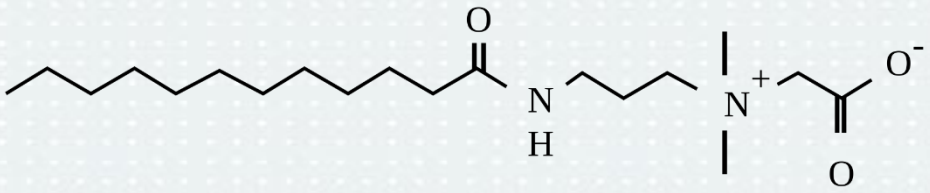
UV/VIS SPEKTROFOTOMETRIE

analýza vody

Stanovení organických látek

Tenzidy

- **Neiontové (neionogenní, neionické) tenzidy**
  - adukty vyšších alkoholů, alkylfenolů
  - prací a čistící prostředky



cc BY NC SA

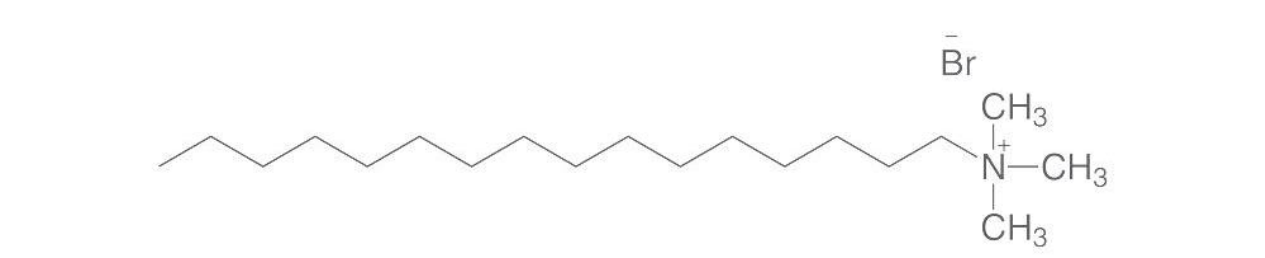
UV/VIS SPEKTROFOTOMETRIE

analýza vody

Stanovení organických látek

Tenzidy

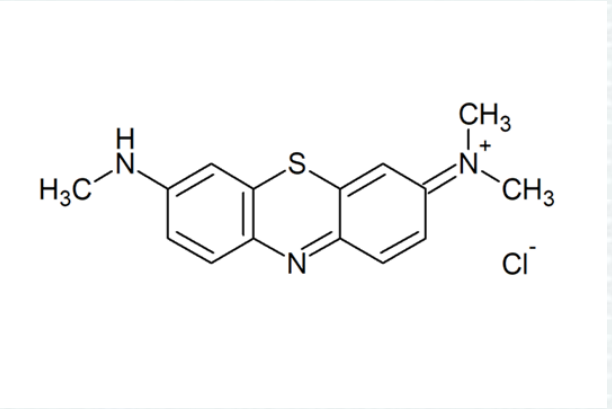
- **Kationtové (kationaktivní, kationické) tenzidy**
  - kvarterní amoniové sloučeniny, pyridiniové sloučeniny
  - problémy při stanovení



BY NC SA

UV/VIS SPEKTROFOTOMETRIE

analýza vody



Stanovení organických látek

Stanovení aniontových tenzidů

- aniontový tenzid + MM → **barevný iontový pár**
- extrakce do trichlormethanu
- λ_{max} 650 nm

- **ČSN EN 903** Jakost vod. Stanovení aniontových tenzidů methylenovou modří (MBAS) (ISO 7875-1:1984 modifikovaná)
- **ČSN ISO 16265** Jakost vod - Stanovení aniontových tenzidů methylenovou modří (MBAS) - Metoda kontinuální průtokové analýzy (CFA)

BY NC SA

PRŮTOKOVÁ ANALÝZA

FIA a CFA

- odstraňují odměřování objemu vzorku
- vyšší rychlost analytického procesu
- možnost automatizace - sériové analýzy
- miniaturizace aparatury – hospodárnost stanovení
- eliminace kontaktu pracovníků s toxickými látkami, jedy a rozpouštědly
- omezení kontaktu používaných chemikálií s atmosférou
- nevýhoda - malá flexibilita

cc BY NC SA

PRŮTOKOVÁ ANALÝZA

Kontinuální průtoková analýza CFA (Continuous Flow Analysis)

- vz. kontinuálně přiváděn do proudu reagentu
- automatický dávkovač
- čerpání roztoků (vzorku i činidel) - peristaltická pumpa
- promíchávání vzorku a činidel - průtokový reaktor (reakční cívka)
- nevýhoda
  - pulzování toku roztoků
  - dosažení reprodukovatelného zavádění vz. (FIA)

cc BY NC SA

PRŮTOKOVÁ ANALÝZA

Průtoková injekční analýza FIA (Flow Injection Analysis)

- vz. postupně injektovány pomocí dávkovacího ventilu do proudu reagentu
- analytický signál - tvar nesymetrického píku
- při měření v režimu FIA není dosaženo ustáleného (rovnovážného) stavu
- disperze vzorku za kontrolovaných podmínek
- měření - po předchozí chem. reakci v průtokovém reaktoru

cc BY NC SA

PRŮTOKOVÁ ANALÝZA

Průtoková injekční analýza FIA (Flow Injection Analysis)

- spektrofotometrická, fluorimetrická, amperometrická detekce
- homogenní míchání reagencií a dosažení chemické rovnováhy zde není nezbytné, avšak vlastní měření musí být vždy provedeno za stejných experimentálních podmínek
- možno zařazení kolonky s iontoměničem, extrakční, dialyzační nebo prekonc.
- měření v režimu FIA může být zcela automatizováno, náklady na provedení analýzy jsou zde nízké

BY NC SA

PRŮTOKOVÁ ANALÝZA

Srovnání CFA a FIA

parametr	CFA	FIA
dávkování vzorku	nasávání	vstřik
objem vzorku	0,2 - 2,0 ml	10 – 100 μl
doba odečtu sign.	minuty	sekundy
průměr trubiček	1 - 2 mm	0,5 – 0,7 mm
počet analýz	80 vzorků / hod	300 vzorků / hod
spotřeba činidel	vysoká	nízká
detekce	v rovn. stavu	v konst. čase
vyhodnocení	výška	výška,plocha,šířk.
citlivost	vyšší než FIA	nižší než CFA

cc BY NC SA

PRŮTOKOVÁ ANALÝZA

analýza vody

- **ČSN EN ISO 14403-1** Kvalita vod - Stanovení celkových kyanidů a volných kyanidů průtokovou analýzou (FIA a CFA) - Část 1: Metoda průtokové injekční analýzy (FIA)
- **ČSN EN ISO 14403-2** Kvalita vod - Stanovení celkových kyanidů a volných kyanidů průtokovou analýzou (FIA a CFA) - Část 2: Metoda kontinuální průtokové analýzy (CFA)
- **ČSN EN ISO 14402** Jakost vod - Stanovení fenolů průtokovou analýzou (FIA a CFA)
- **ČSN ISO 29441** Jakost vod - Stanovení celkového dusíku po rozkladu UV zářením - Metoda průtokové analýzy (CFA a FIA) se spektrometrickou detekcí

cc BY NC SA

NEFELOMETRIE, TURBIDIMETRIE

Zákal

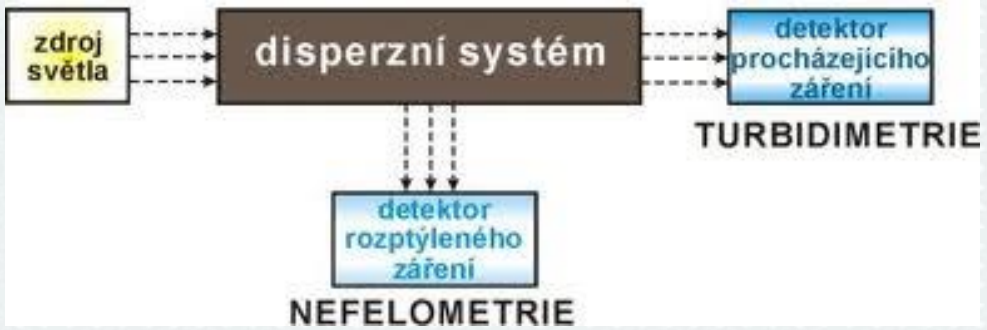
- suspendované nerozpuštěné částice
- zákal – snížení průhlednosti kapaliny způsobené NL
- koloidní nerozpuštěné AL a OL
- povrchová voda
  - jíly, hydratované oxidy Fe a Al, OL, řasy, plankton a bakterie
- podzemní voda
  - nerozpuštěné anorganické látky

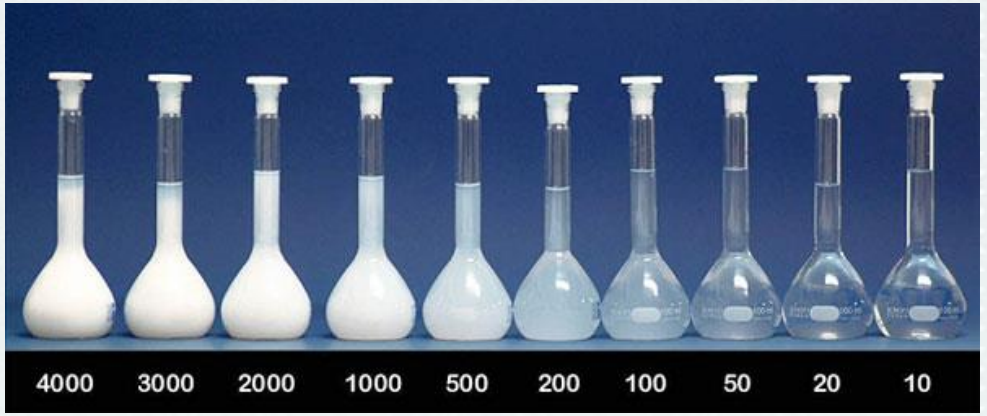
cc BY NC SA

NEFELOMETRIE, TURBIDIMETRIE

Metody měření zákalu

- turbidimetrie
  - měření procházejícího záření
  - měření stupně zákalu
- nefelometrie
  - měření rozptýleného záření
- jednotky – ZF zákal formazinu





- **ČSN EN ISO 7027-1** Kvalita vod - Stanovení zákalu - Část 1: Kvantitativní metody

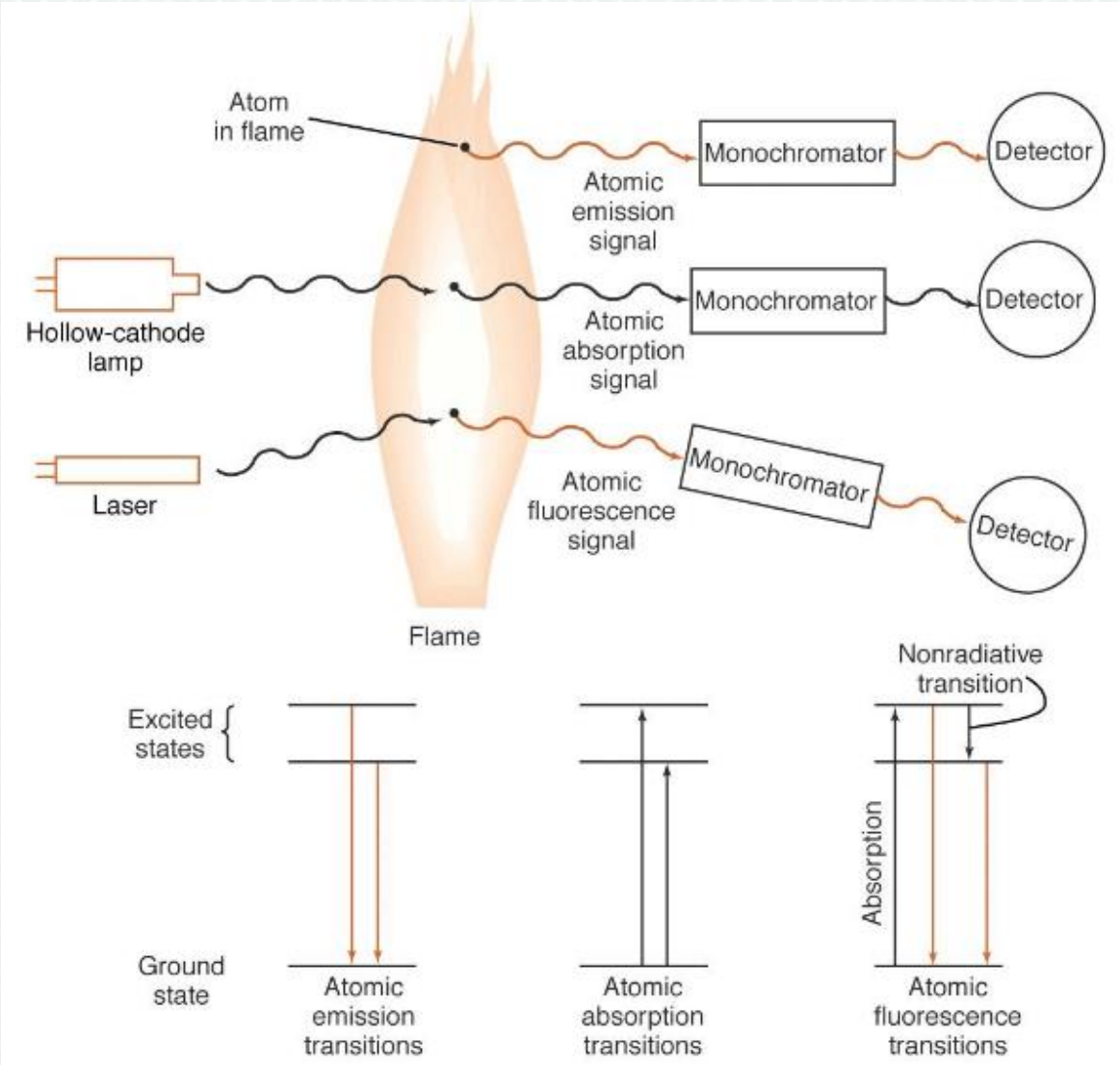
BY NC SA

ATOMOVÁ SPEKTROMETRIE

- prvková analýza
- výměna energie mezi zářením a hmotou
- změny valenčních elektronů
- atomová spektra – čarová spektra

cc BY NC SA

ATOMOVÁ SPEKTROMETRIE



BY NC SA

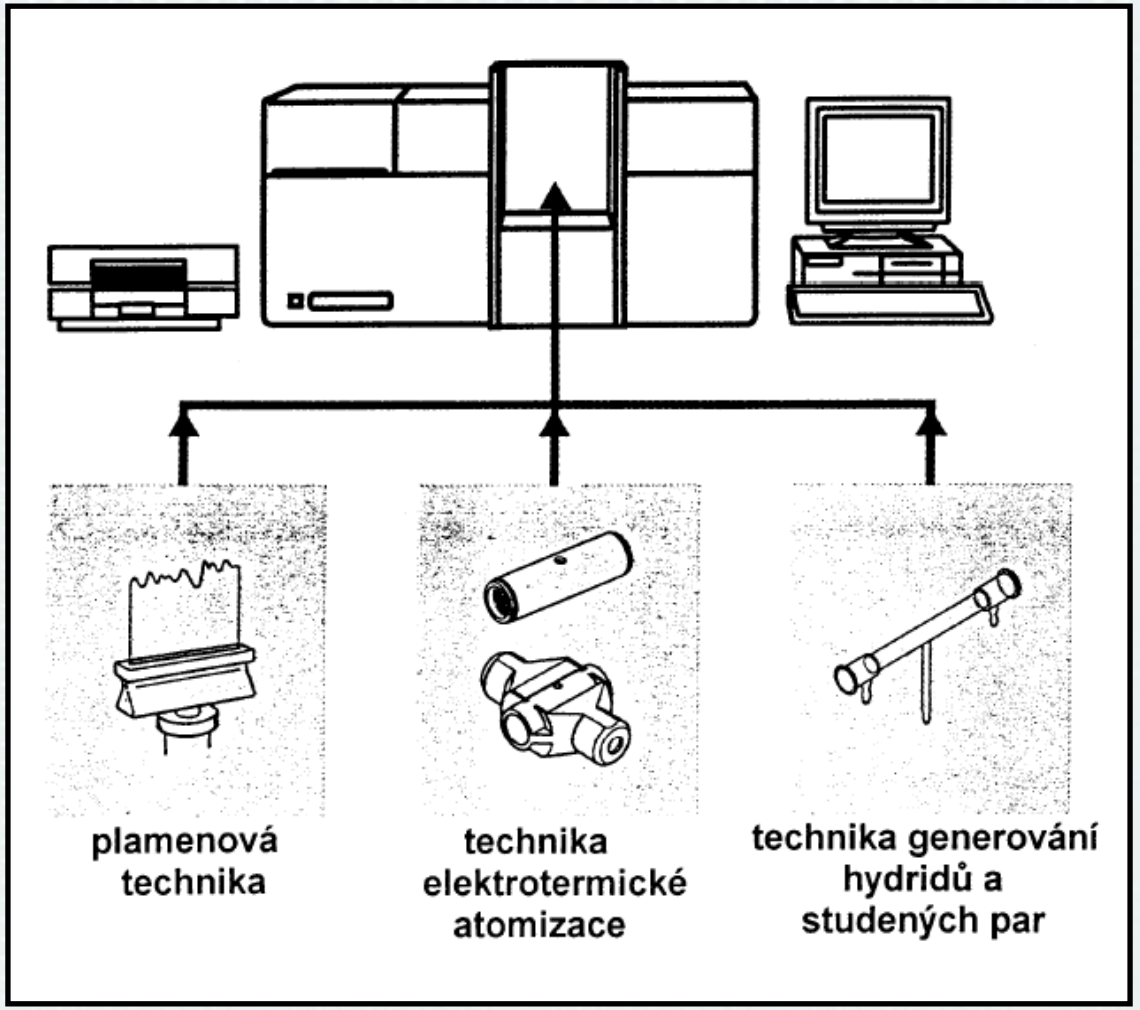
ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE

- absorpce záření volnými atomy v základním stavu
- úbytek primárního záření – míra koncentrace
- T 2000-3000 K
- zdroj záření – absorpční prostředí – monochromátor - detektor
- atomová spektra 190-900 nm

F-AAS	plamenová AAS
ETA-AAS	AAS s elektrotermickou atomizací
HG-AAS	generování hydridů
CV-AAS	generování studených par Hg

cc BY NC SA

ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE



BY NC SA

ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE

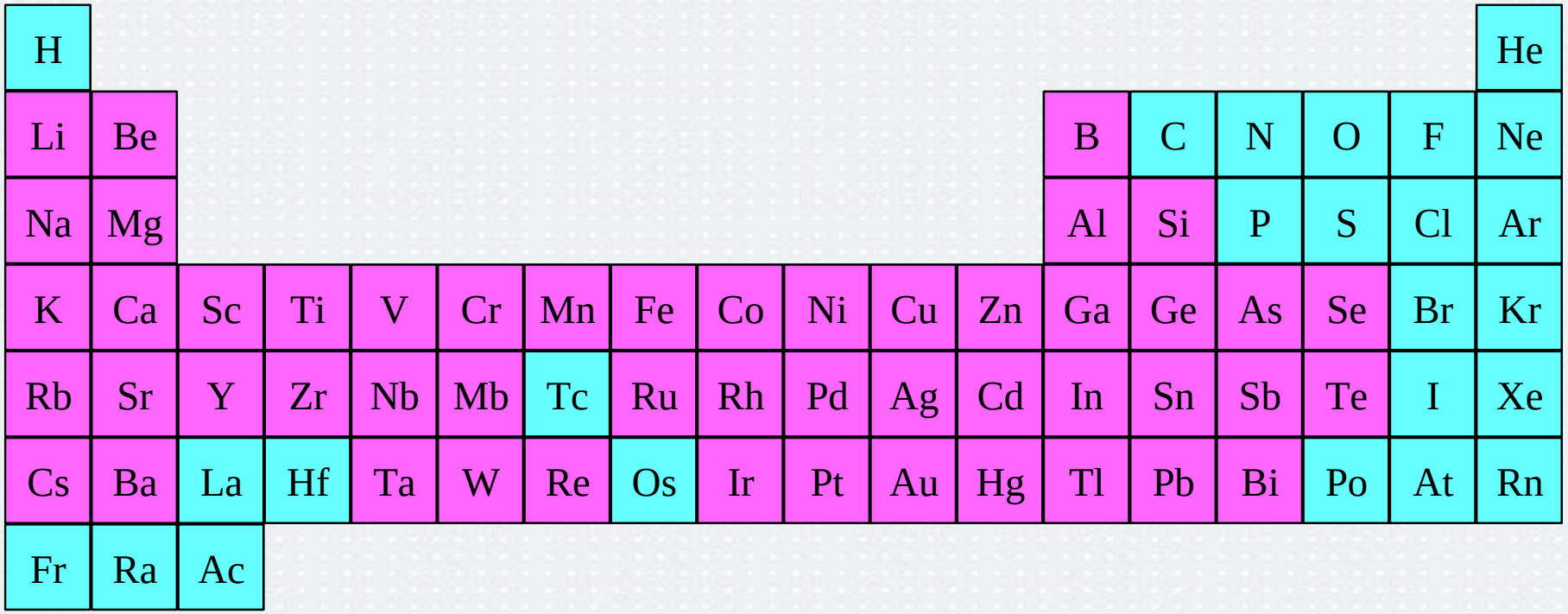
F-AAS

- atomizační prostředí – plamen
  - acetylen/vzduch
  - acetylen/N_2O
- atomizátor → paprsek záření ze zdroje → fotony absorbovány atomy vzorku v neutrálním stavu → atom prvku přechází do příslušného vzbuzeného stavu
- dochází k úbytku intenzity procházejícího světla

cc BY NC SA

ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE

F-AAS



BY NC SA

ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE

analýza vody

F-AAS

Na, K

- **ČSN ISO 9964-1** Jakost vod. Stanovení sodíku a draslíku. Část 1: Stanovení sodíku metodou atomové absorpční spektrometrie
- **ČSN ISO 9964-2** Jakost vod. Stanovení sodíku a draslíku. Část 2: Stanovení draslíku metodou atomové absorpční spektrometrie

Ca, Mg

- **ČSN ISO 7980** Jakost vod. Stanovení vápníku a hořčíku. Metoda atomové absorpční spektrometrie

cc BY NC SA

ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE

analýza vody

F-AAS

Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb

- **ČSN ISO 8288** Jakost vod. Stanovení kobaltu, niklu, mědi, zinku, kadmia a olova. Metody plamenové atomové absorpční spektrometrie

Fe, Mn

- **ČSN 75 7385** Jakost vod - Stanovení železa a manganu - Metoda plamenové atomové absorpční spektrometrie

Cr

- **ČSN EN 1233** Jakost vod - Stanovení chromu - Metody atomové absorpční spektrometrie

cc BY NC SA

ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE

analýza vody

F-AAS

Ag

- **ČSN 75 7400** Jakost vod - Stanovení stříbra metodami atomové absorpční spektrometrie

Al

- **ČSN EN ISO 12020** Jakost vod - Stanovení hliníku - Metody atomové absorpční spektrometrie

Cd

- **ČSN EN ISO 5961** Jakost vod. Stanovení kadmia atomovou absorpční spektrometrií (ISO 5961:1994)

cc BY NC SA

ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE

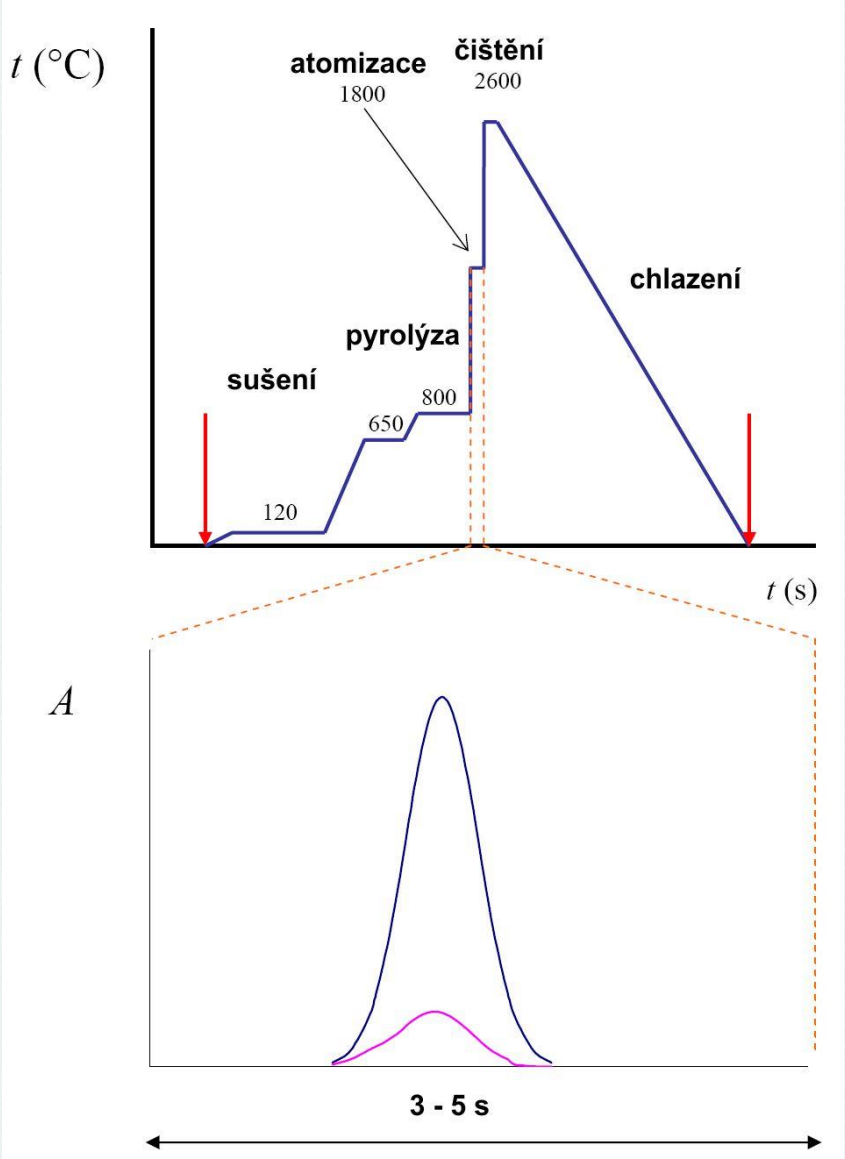
ET-AAS

- atomizační prostředí – grafitová kyveta
  - ohřev nad teplotu varu rozpouštědla - vysušení vzorku, do 120°C
  - ohřev na teplotu pyrolýzy - odstranění matrice vzorku, 500 °C
  - ohřev na teplotu atomizace - vytvoření oblaku atomů, 2 000-3 000°C
  - krátkodobé zahřátí kyvety nad teplotu atomizace - vyčištění kyvety
  - ochlazení kyvety na počáteční teplotu
- dávkování 1-70 μl
- lepší LOD (3 řády oproti FAAS)

cc BY NC SA

ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE

ET-AAS



cc BY NC SA

ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE

analýza vody

ET-AAS

Ag, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V, Zn

- **ČSN EN ISO 15586** Jakost vod - Stanovení stopových prvků atomovou absorpční spektrometrií s grafitovou kyvetou

Ag

- **ČSN 75 7400** Jakost vod - Stanovení stříbra metodami atomové absorpční spektrometrie

Cr

- **ČSN EN 1233** Jakost vod - Stanovení chromu - Metody atomové absorpční spektrometrie

cc BY NC SA

ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE

analýza vody

ET-AAS

Al

- **ČSN EN ISO 12020** Jakost vod - Stanovení hliníku - Metody atomové absorpční spektrometrie

Cd

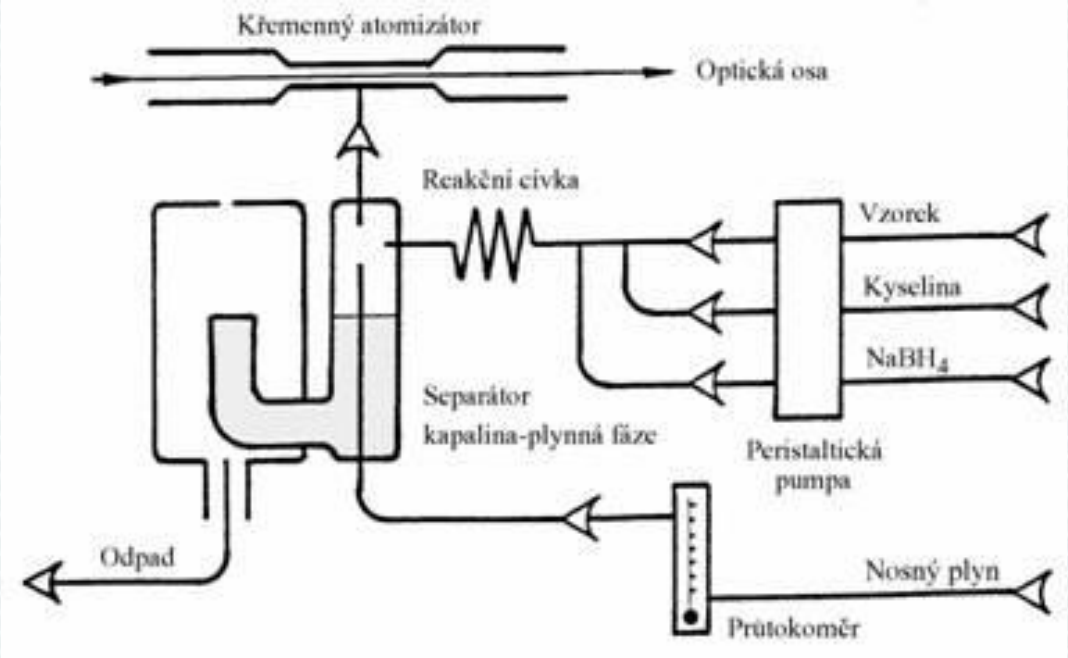
- **ČSN EN ISO 5961** Jakost vod. Stanovení kadmia atomovou absorpční spektrometrií (ISO 5961:1994)

cc BY NC SA

ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE

HG-AAS

- generování hydridů As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn, Te
- zvýšení citlivosti



BY NC SA

ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE

analýza vody

HG-AAS

As, Sb

- **ČSN ISO 17378-2** Kvalita vod - Stanovení arsenu a antimonu - Část 2: Metoda atomové absorpční spektrometrie s generováním hydridů (HG-AAS)

Se

- **ČSN P ISO/TS 17379-2** Kvalita vod - Stanovení selenu - Část 2: Metoda atomové absorpční spektrometrie s generováním hydridů (HG-AAS)

CC BY NC SA

ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE

CV-AAS

- generování studených par Hg
  - chemické reakce
  - termooxidační reakce
- ↑citlivosti amalgamační technikou
  - spálení vzorku v atmosféře O_2 v lodičce
  - spaliny vedeny do katalytické pece (650°C)
  - záchyt par rtuti na porézním materiálu pokrytým vrstvičkou Au (Ag) – záchyt ve formě amalgamu
  - prudkým ohřevem se uvolní páry rtuti do měrné cely

CC BY NC SA

ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE

analýza vody

CV-AAS

Hg

- **ČSN EN ISO 12846** Kvalita vod - Stanovení rtuti - Metoda atomové absorpční spektrometrie (AAS) po zkoncentrování a bez něj
- **ČSN 75 7440** Jakost vod - Stanovení celkové rtuti termickým rozkladem, amalgamací a atomovou absorpční spektrometrií

BY NC SA

ATOMOVÁ EMISNÍ SPEKTROMETRIE

- studuje záření emitované excitovanými atomy
- excitace – dodáním vnější energie (↑T)
  - plamen, plazma, oblouk, jiskra, laser
- emisní spektra

F-AES	plamenová atomová emisní spektrometrie
ICP-OES	optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

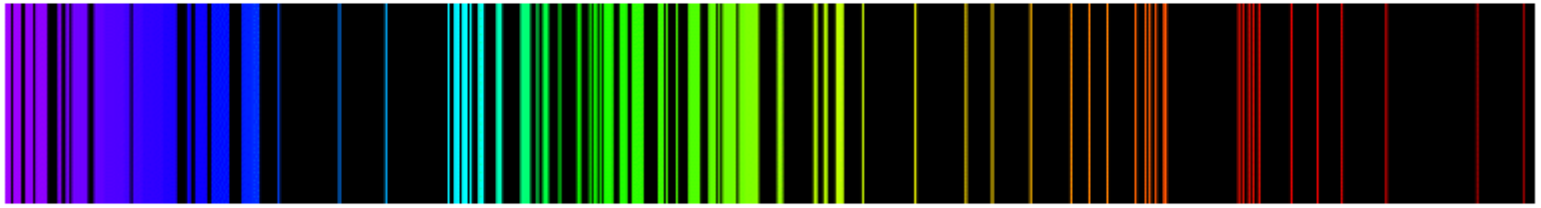
CC BY NC SA

ATOMOVÁ EMISNÍ SPEKTROMETRIE

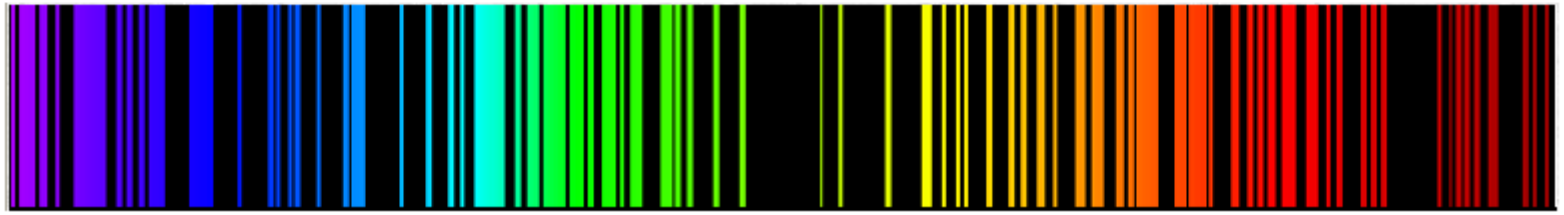
Emisní spektrum vodíku



Emisní spektrum železa

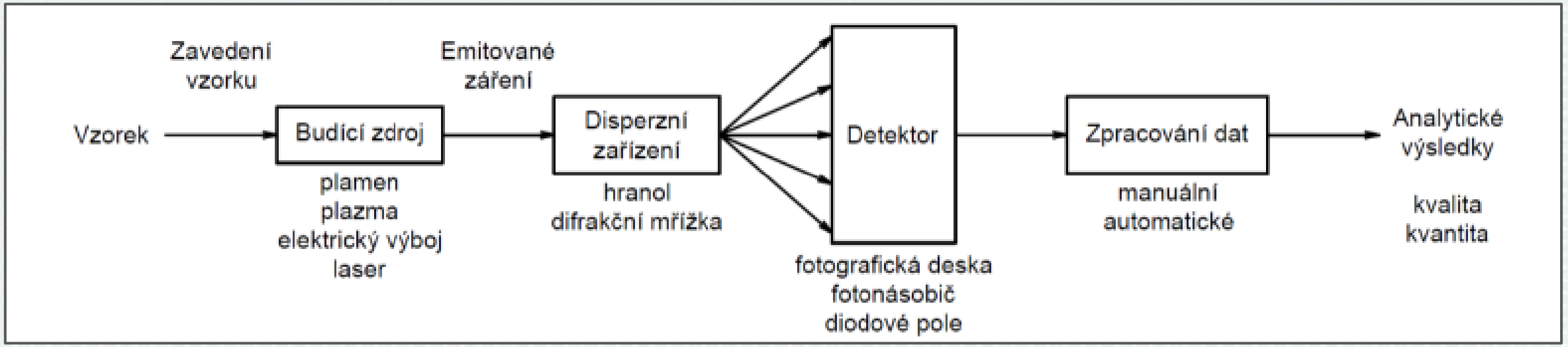


Emisní spektrum mědi



cc BY NC SA

ATOMOVÁ EMISNÍ SPEKTROMETRIE



cc BY NC SA

ATOMOVÁ EMISNÍ SPEKTROMETRIE

F-AES

- excitační zdroj - plamen
- excitace valenčních e^-
- charakteristické emisní spektrum pro každý prvek
- vzorek – zmlžení – plamen – excitace – emisní spektra
- λ - kvalita
- I - kvantita
- alkalické kovy
- kovy alkalických zemin

cc BY NC SA

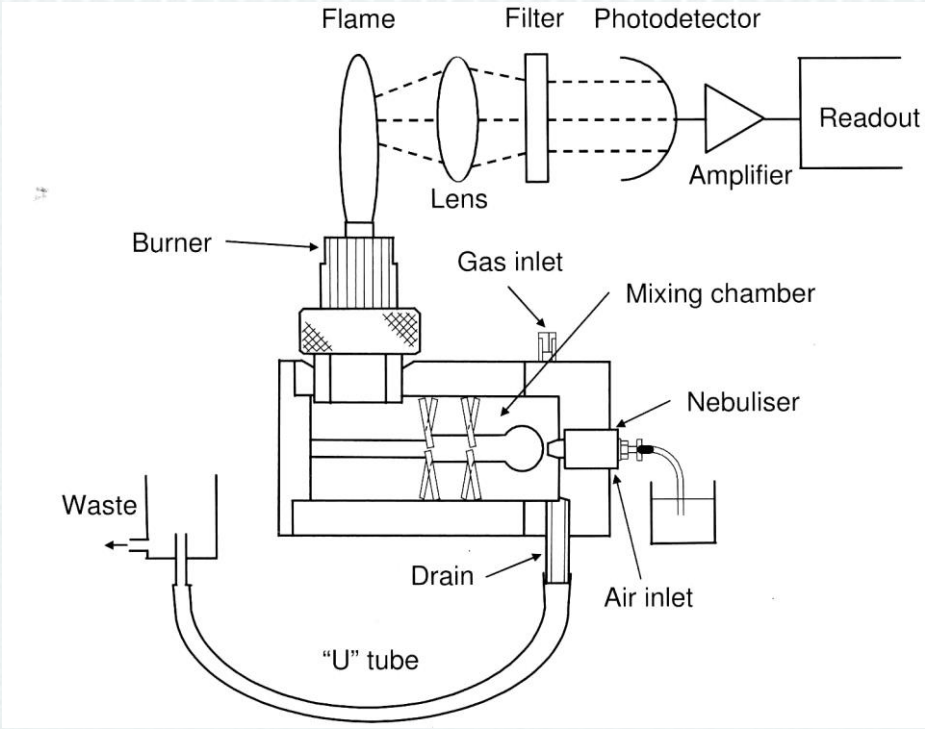
ATOMOVÁ EMISNÍ SPEKTROMETRIE

analýza vody

F-AES

- **ČSN ISO 9964-3** Jakost vod. Stanovení sodíku a draslíku. Část 3: Stanovení sodíku a draslíku metodou plamenové emisní spektrometrie





cc BY NC SA

ATOMOVÁ EMISNÍ SPEKTROMETRIE

ICP-OES

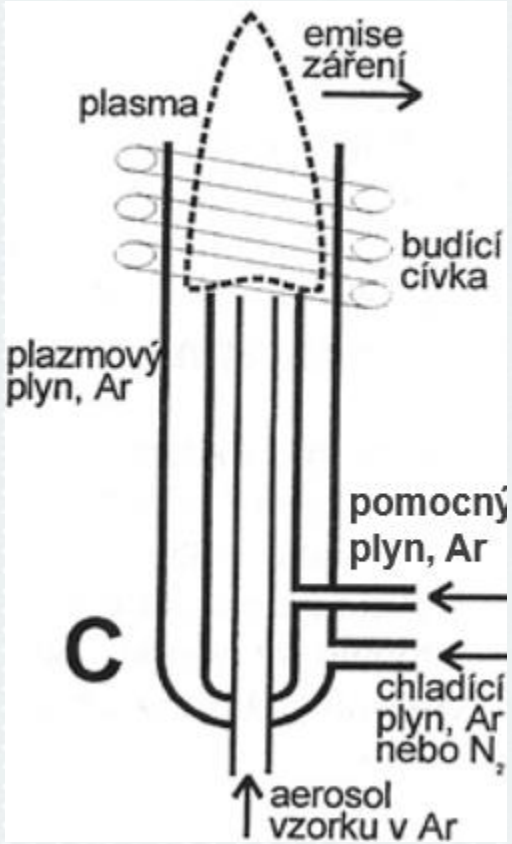
- excitační zdroj - argonové plazma (10000K)
- simultánní analýza (60 prvků)
- lineární dynamický rozsah (10^5)
- vzorek – zmlžení – plazma – excitace – emisní spektra
- rušivé vlivy
  - spektrální
  - nespektrální

cc BY NC SA

ATOMOVÁ EMISNÍ SPEKTROMETRIE

ICP-OES

- plazmová hlavice

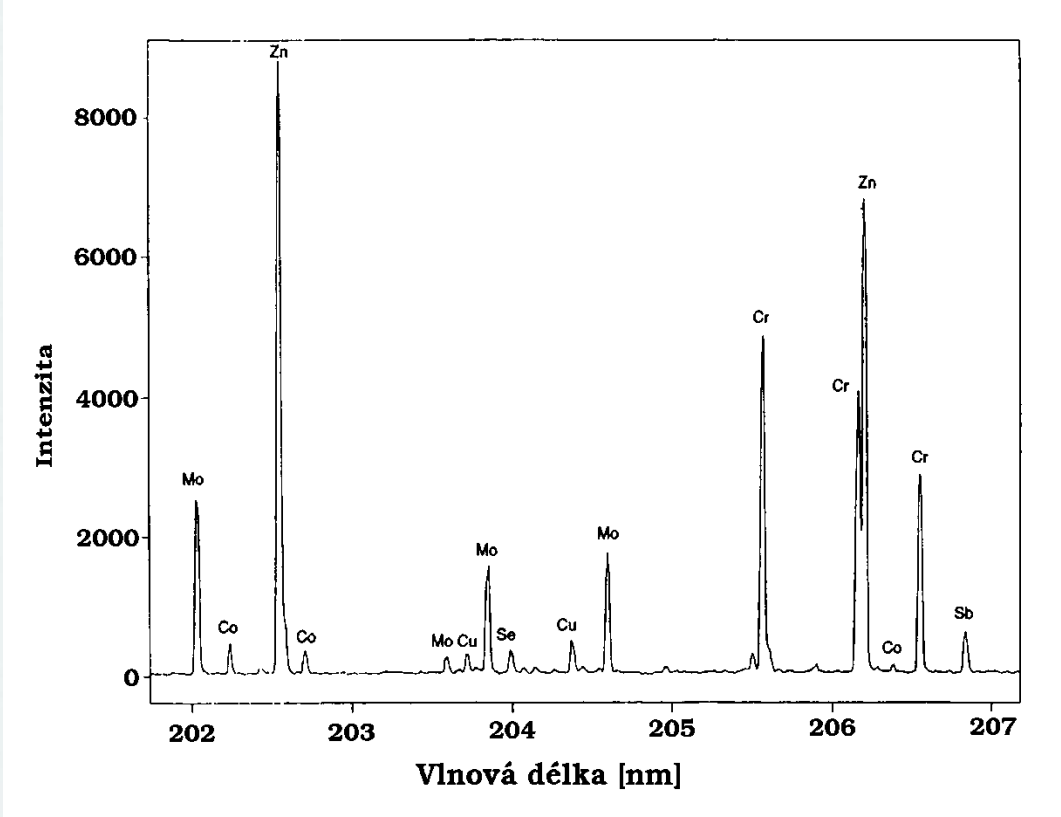


cc BY NC SA

ATOMOVÁ EMISNÍ SPEKTROMETRIE

ICP-OES

- emisní spektrum



BY NC SA

ATOMOVÁ EMISNÍ SPEKTROMETRIE

analýza vody

ICP-OES

- Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, NA, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V, W, Zn, Zr
- podzemní, povrchová, surová, pitná, odpadní voda

- **ČSN EN ISO 11885** Jakost vod - Stanovení vybraných prvků optickou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)

cc BY NC SA

ATOMOVÁ EMISNÍ SPEKTROMETRIE

ICP-MS

- iontový zdroj – indukčně vázané plazma
- lineární dynamický rozsah (10^8)
- vzorek – zmlžení – plazma – atomizace – ionizace – separace iontů – identifikace iontů = koncentrace úměrná počtu iontů
- rušivé vlivy
  - spektrální
  - nespektrální

cc BY NC SA

ATOMOVÁ EMISNÍ SPEKTROMETRIE

analýza vody

ICP-MS

- Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, In, Ir, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nd, Ni, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, Re, Rh, Ru, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Tb, Te, Th, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr

- **ČSN EN ISO 17294-1** Jakost vod - Použití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) - Část 1: Všeobecné směrnice
- **ČSN EN ISO 17294-2** Kvalita vod - Použití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) - Část 2: Stanovení vybraných prvků včetně izotopů uranu

cc BY NC SA

Magisterský studijní program JADERNÁ ENERGETIKA vznikl za přispění



Financováno Evropskou unií
NextGenerationEU



NÁRODNÍ PLÁN OBNOVY



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

NPO_VUT_MSMT-16609_2022

CC BY NC SA


VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ
V BRNĚ

Financováno Evropskou unií
NextGenerationEU

NÁRODNÍ PLÁN OBNOVY

MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FAKULTA CHEMICKÁ

FAKULTA STAVEBNÍ

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

Přednáška magisterského studijního programu JADERNÁ ENERGETIKA

TECHNOLOGIE A ANALÝZA VODY

5.2 Vybrané analytické techniky II v oblasti analýzy vody

separační metody

Fakulta chemická

doc. Mgr. Renata Komendová, Ph.D.

CC BY NC SA

SEPARAČNÍ METODY

- separační, dělící metody – metody separující složky směsí
- rozdílná distribuce dělených látek mezi nemísitelné fáze
  - filtrace
  - srážení
  - elektrodepozice
  - krystalizace
  - sublimace
  - destilace
  - extrakce
  - chromatografie
  - elektroforéza

cc BY NC SA

SEPARAČNÍ METODY

Charakteristika metod

- selektivita – schopnost separovat látky dle určitého parametru
  - různé T_v, těkavost, velikost molekuly, chemické reakce
- použitelnost
  - OL, AL, ionty, plyny, makromolekuly
- frakcionační kapacita
  - počet složek, na které může být daná látka separována
  - 2-……

cc BY NC SA

SEPARAČNÍ METODY

Dělení metod dle druhů fází

- plyn vs.
  - plyn: tepelná difuze
  - kapalina: chromatografie: (g) – (l) GLC
  - pevná látka: chromatografie: (g) – (s) GSC
- kapalina vs.
  - plyn: destilace
  - kapalina: chromatografie: (l) – (l) LLC, extrakce: (l) – (l) LLE, ultrafiltr.
  - pevná látka: chromatografie: (l) – (s) LSC, srážení, elektrod., krystal.
- pevná látka vs.
  - plyn: sublimace
  - kapalina: loužení, zónové tavení, usazování

BY NC SA

SEPARAČNÍ METODY

Dělení metod dle mechanismu

- mechanický
  - podle velikosti: filtrace, ultrafiltrace, GPC, GSC
  - podle hustoty: sedimentace, centrifugace
- chemický
  - změna stavu: srážení, elektrodepozice
  - specifická vazba: afinitní chromatografie
  - iontová výměna IEC
- fyzikální
  - rozdělování: GSC, GLC, LSC, LLC, LLE
  - změna stavu: destilace, sublimace, krystalizace
  - migrace: elektroforéza

BY NC SA

SEPARAČNÍ METODY

Dělení dle rozdílné rychlosti pohybu složek v silovém poli

- membránová separace
  - osmóza, dialýza, elektrodialýzy
- separace v silovém poli
  - elektroforéza, tepelná difuze, hmotnostní spektrometrie

cc BY NC SA

SEPARAČNÍ METODY

Metody využívané v oblasti analýzy vody

- kapalinová chromatografie
- kapalinová chromatografie s hmotnostní detekcí
- plynová chromatografie
- plynová chromatografie s hmotnostní detekcí

BY NC SA

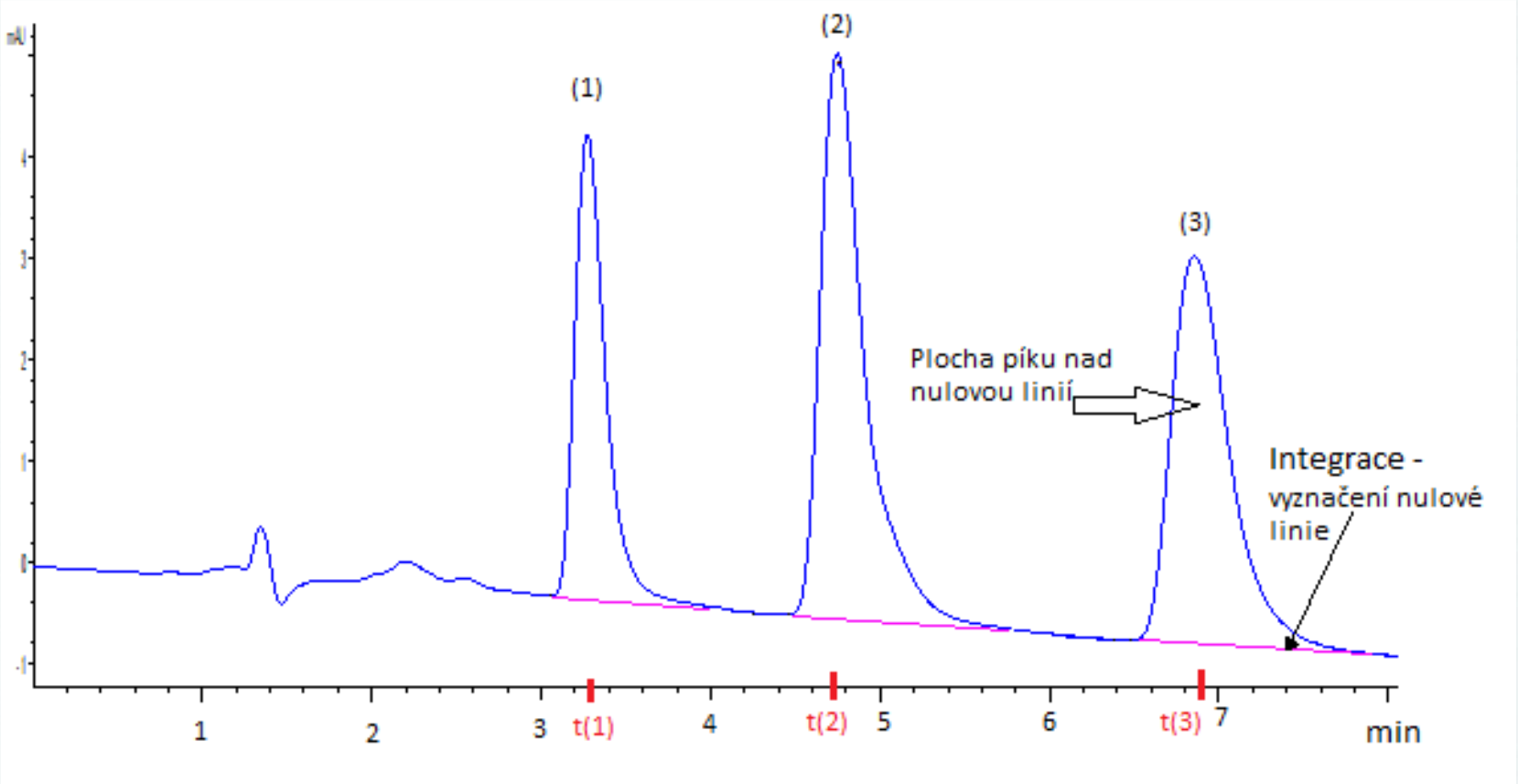
CHROMATOGRAFIE

Základní pojmy

- skupina fyz.-chem. separačních metod
- separace analytu mezi mobilní a stacionární fázi
- chromatograf – přístroj
- chromatogram – záznam z chromatografu
- mobilní fáze – fáze pohybující se chromatografickým systémem
- stacionární fáze – ukotvená v místě
- retenční čas – čas, kdy analyt projde systémem

CC BY NC SA

CHROMATOGRAFIE



CC BY NC SA

CHROMATOGRAFIE

Rozdělení chromatografických metod dle uspořádání

- sloupcová chromatografie CC
  - kolonová chromatografie – s.f. je v koloně
- tenkovrstvá chromatografie TLC
  - s.f. je tenká vrstva adsorbentu
  - s.f. je je tenká vrstva inertního nosiče, který váže kapalnou s.f.
- papírová chromatografie
  - s.f. je voda adsorbovaná na papír

cc BY NC SA

CHROMATOGRAFIE

Rozdělení chromatografických metod dle m.f.

- plynová chromatografie GC
  - m.f. plyn
- kapalinová chromatografie LC, HPLC
  - m.f. kapalina
  - s.f. pevná látka LSC – oddělení dle rozdělovacích koeficientů
  - s.f. kapalina zakotvená na pevné látce LLC – oddělení adsorpce

- fluidní chromatografie (látka v nadkritickém stavu)
- plazmová chromatografie (proud iontů)

BY NC SA

CHROMATOGRAFIE

Rozdělení chromatografických metod dle podmínek

- izokratická eluce
  - konstantní podmínky
- gradientová eluce
  - změna podmínek – teploty, složení m.f.

cc BY NC SA

KAPALINOVÁ CHROMATOGRAFIE

HPLC – vysokoúčinná kapalinová chromatografie

- chromatografický systém sestává ze 3 základních prvků
  1. analyty
  2. m.f.
  3. s.f.
     - adsorbuje/absorbuje složky vzorku z m.f.
     - probíhá proces iontové výměny
     - pórovitá struktura – separace dle velikosti molekul

cc BY NC SA

KAPALINOVÁ CHROMATOGRAFIE

Rozdělení HPLC dle principu dělení

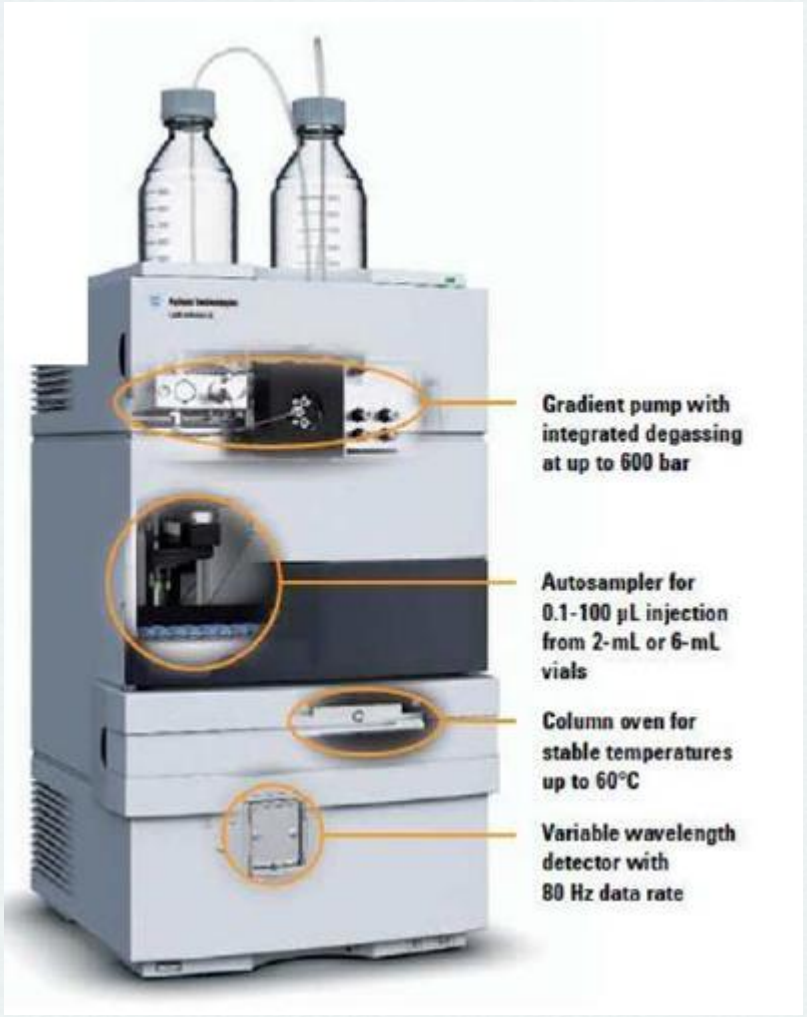
- adsorpční chromatografie LSC, LLC
  - s.f. - adsorbent
- iontová chromatografie IEC
  - s.f. - ionex
- gelová chromatografie GPC
  - s.f. – neionizovaný přírodní nebo syntetický gel
- afinitní chromatografie
  - s.f. – obsahuje zakotvené ligandy
- rozdělovací chromatografie
  - separace dle rozpustnosti složek vzorku ve s.f. a m.f.

cc BY NC SA

KAPALINOVÁ CHROMATOGRAFIE

Kapalinový chromatograf

- vysokotlaké čerpadlo
- autosampler
- kolona, termostat
- detektor
  - UV/VIS
  - vodivostní
  - fluorescenční
  - refraktometrický
  - elektrochemický
  - MS

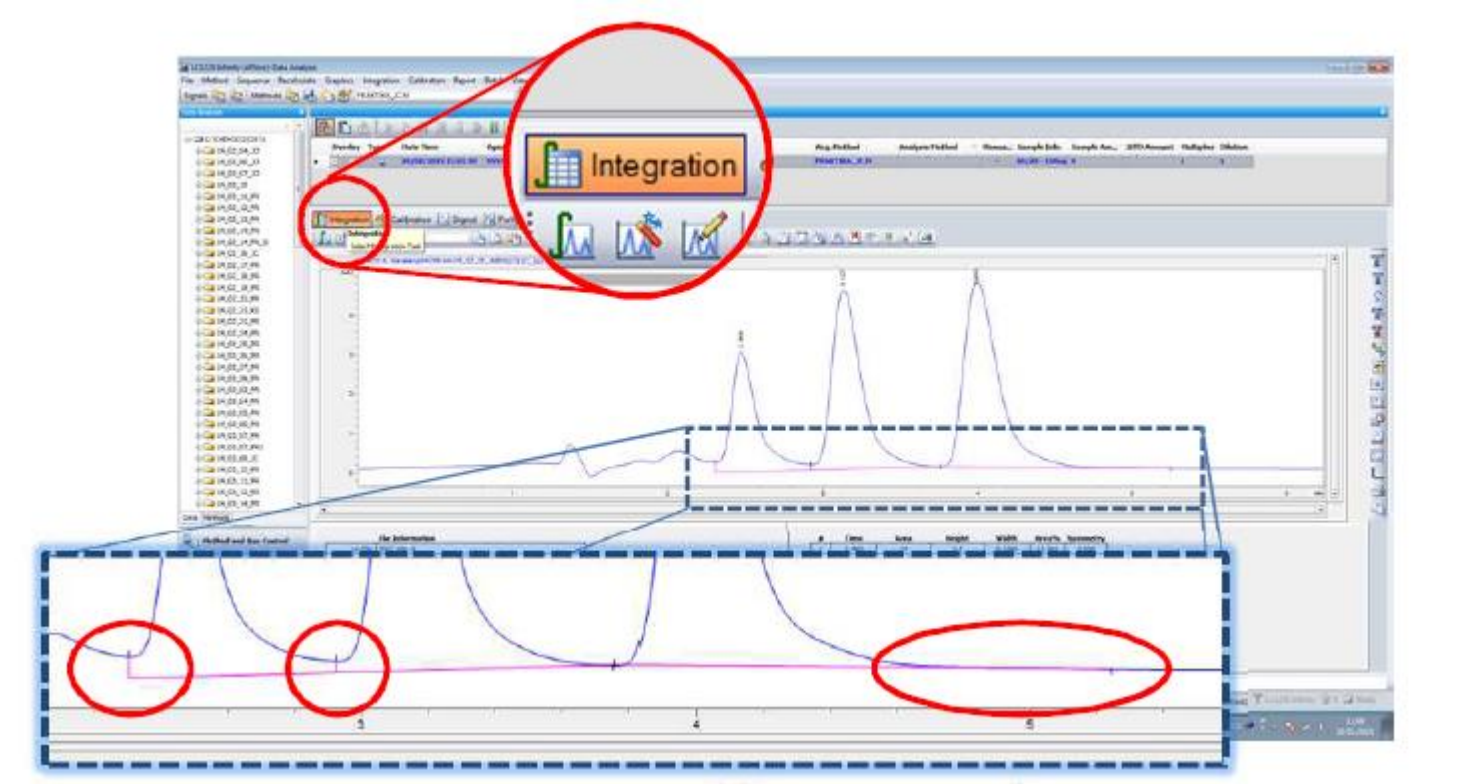


BY NC SA

KAPALINOVÁ CHROMATOGRAFIE

Vyhodnocení analýzy

- kvalitativní analýza
  - retenční čas
- kvantitativní analýza
  - plocha píku



BY NC SA

KAPALINOVÁ CHROMATOGRAFIE

analýza vody

Stanovení aniontů

- **ČSN EN ISO 10304-1** Jakost vod - Stanovení rozpuštěných aniontů metodou kapalinové chromatografie iontů - Část 1: Stanovení bromidů, chloridů, fluoridů, dusičnanů, dusitanů, fosforečnanů a síranů
- **ČSN EN ISO 10304-3** Jakost vod - Stanovení rozpuštěných aniontů metodou kapalinové chromatografie iontů - Část 3: Stanovení chromanů, jodidů, siřičitanů, thiokyanatanů a thiosíranů
- **ČSN EN ISO 10304-4** Kvalita vod - Stanovení rozpuštěných aniontů metodou kapalinové chromatografie iontů - Část 4: Stanovení chlorečnanů, chloridů a chloritanů v málo znečištěných vodách

cc BY NC SA

KAPALINOVÁ CHROMATOGRAFIE

analýza vody

Stanovení aniontů

- **ČSN EN ISO 15061** Jakost vod - Stanovení rozpuštěných bromičnanů - Metoda kapalinové chromatografie iontů
- **ČSN EN ISO 11206** Kvalita vod - Stanovení rozpuštěných bromičnanů - Metoda chromatografie iontů (IC) a post-kolonové reakce (PCR)
- **ČSN EN ISO 19340** Kvalita vod - Stanovení chloristanů - Metoda iontové chromatografie (IC)

cc BY NC SA

KAPALINOVÁ CHROMATOGRAFIE

analýza vody

Stanovení kationtů

- **ČSN EN ISO 14911** Jakost vod - Stanovení rozpuštěných kationtů Li+, Na+, NH4+, K+, Mn2+, Ca2+, Mg2+, Sr2+, a Ba2+ chromatografií iontů - Metoda pro vody a odpadní vody

cc BY NC SA

KAPALINOVÁ CHROMATOGRAFIE

analýza vody

PAHs

- **ČSN EN ISO 17993** Jakost vod - Stanovení 15 polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU) metodou HPLC s fluorescenční detekcí po extrakci kapalina-kapalina

cc BY NC SA

PLYNOVÁ CHROMATOGRAFIE

GC

- oddělení složek ve vzorku po převedení do plynné fáze (nerozl.!)
- s.f. - interakce se složkami vzorku
- m.f. - plyn
- vzorek - dávkování do proudu (g)
- kolona - separace dle afinitě ke s.f.

cc BY NC SA

PLYNOVÁ CHROMATOGRAFIE

Plynový chromatograf

- zdroj nosného plynu - N_2, He, Ar
- regulační systém - průtok (g)
- injektor, autosampler
- kolona - s.f.
- detektor
  - ECD - detektor elektronového záchytu
  - FID - plameno-ionizační detektor
  - TCD - tepelně-vodivostní detektor

CC BY NC SA

PLYNOVÁ CHROMATOGRAFIE

Vyhodnocení analýzy

- kvalitativní analýza
  - retenční čas
  - retenční objem
  - identifikace - standardy
- kvantitativní analýza
  - plocha píků

cc BY NC SA

PLYNOVÁ CHROMATOGRAFIE
analýza vody

Analýza směsí látek

- **ČSN EN ISO 21253-1** Kvalita vod - Metody pro analýzu většího počtu látek - Část 1: Kritéria pro identifikaci cílových látek plynovou a kapalinovou chromatografií a hmotnostní spektrometrií
- **ČSN EN ISO 10301** Jakost vod - Stanovení vysoce těkavých halogenovaných uhlovodíků - Metody plynové chromatografie
- **ČSN EN ISO 15680** Jakost vod - Stanovení řady monocyklických aromatických uhlovodíků, naftalenu a některých chlorovaných sloučenin plynovou chromatografií s P&T a termální desorpcí

BY NC SA

PLYNOVÁ CHROMATOGRAFIE
analýza vody

NEL

- **ČSN EN ISO 9377-2** Jakost vod - Stanovení nepolárních extrahovatelných látek - Část 2: Metoda plynové chromatografie po extrakci rozpouštědlem

Benzen a jeho deriváty

- **ČSN ISO 11423-1** Jakost vod - Stanovení benzenu a některých jeho derivátů - Část 1: Metoda head-space a plynové chromatografie
- **ČSN ISO 11423-2** Jakost vod - Stanovení benzenu a některých jeho derivátů - Část 2: Metoda extrakce a plynové chromatografie

cc BY NC SA

PLYNOVÁ CHROMATOGRAFIE
analýza vody

VOCs

- **ČSN EN ISO 20595** Kvalita vod - Stanovení vybraných vysoce těkavých organických látek ve vodách - Metoda používající plynovou chromatografii a hmotnostní spektrometrii se statickou technikou headspace (HS-GC-MS)

BY NC SA

PLYNOVÁ CHROMATOGRAFIE
analýza vody

PAHs

- **ČSN ISO 28540** Kvalita vod - Stanovení 16 polycyklických aromatických uhlovodíků (PAH) ve vodě - Metoda plynové chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí (GC-MS)
- **ČSN EN 16691** Kvalita vod - Stanovení vybraných polycyklických aromatických uhlovodíků (PAH) v celkových vzorcích vody - Metoda extrakce tuhou fází (SPE) s disky SPE kombinovaná s plynovou chromatografií a hmotnostní spektrometrií (GC-MS)

PLYNOVÁ CHROMATOGRAFIE

analýza vody

Fenoly

- **ČSN ISO 8165-1** Jakost vod. Stanovení vybraných jednosytných fenolů. Část 1: Metoda plynové chromatografie po extrakčním zkoncentrování
- **ČSN EN 12673** Jakost vod - Stanovení některých vybraných chlorfenolů metodou plynové chromatografie
- **ČSN EN ISO 17495** Jakost vod - Stanovení vybraných nitrofenolů - Metoda plynové chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí po extrakci tuhou fází
- **ČSN EN ISO 18857-1** Jakost vod - Stanovení vybraných alkylfenolů - Část 1: Metoda pro nefiltrované vzorky s využitím extrakce kapalina-kapalina a plynové chromatografie s hmotnostně selektivní detekcí

cc BY NC SA

PLYNOVÁ CHROMATOGRAFIE
analýza vody

Fenoly

- **ČSN EN ISO 18857-2** Kvalita vod - Stanovení vybraných alkylfenolů - Část 2: Stanovení alkylfenolů, jejich ethoxylátů a bisfenolu A v nefiltrovaných vzorcích plynovou chromatografií s hmotnostně spektrometrickou detekcí po extrakci tuhou fází a derivatizaci

CC BY NC SA

Magisterský studijní program JADERNÁ ENERGETIKA vznikl za přispění



Financováno Evropskou unií
NextGenerationEU



NÁRODNÍ PLÁN OBNOVY



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

NPO_VUT_MSMT-16609_2022

CC BY NC SA


VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ
V BRNĚ

Financováno Evropskou unií
NextGenerationEU

NÁRODNÍ PLÁN OBNOVY

MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FAKULTA CHEMICKÁ

FAKULTA STAVEBNÍ

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

Přednáška magisterského studijního programu JADERNÁ ENERGETIKA

Technologie a analýza vody

6. Přírodní vody

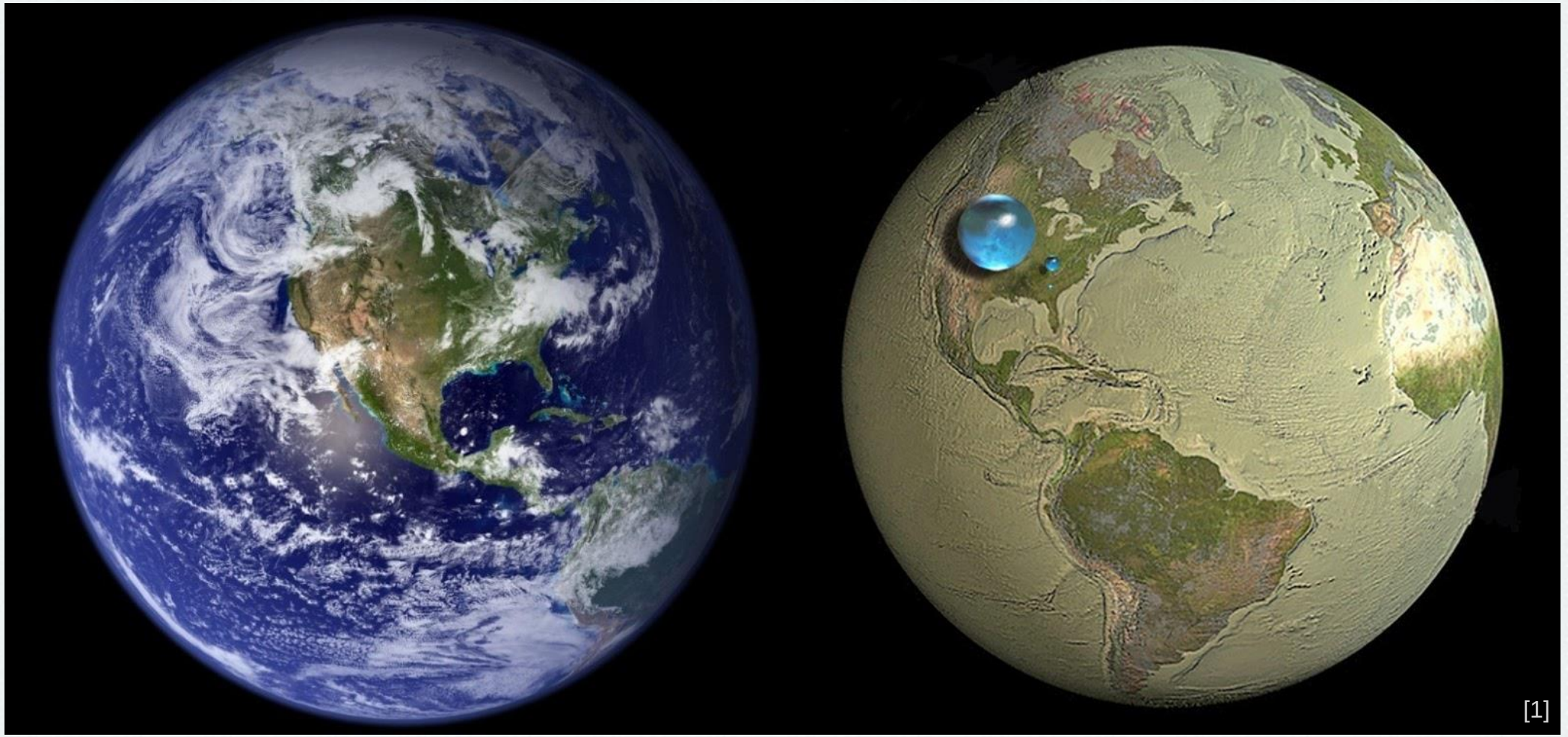
Fakulta chemická

Silvestr Figalla

27.8.2023

CC BY NC SA

Voda na Zemi



Střední nadmořská výška souše 875 m n. m. představuje jen 0,014 % průměru Země → pevnina je dílem velké náhody. Přístup k vodě, ale ani pevnině není samozřejmostí.

cc BY NC SA

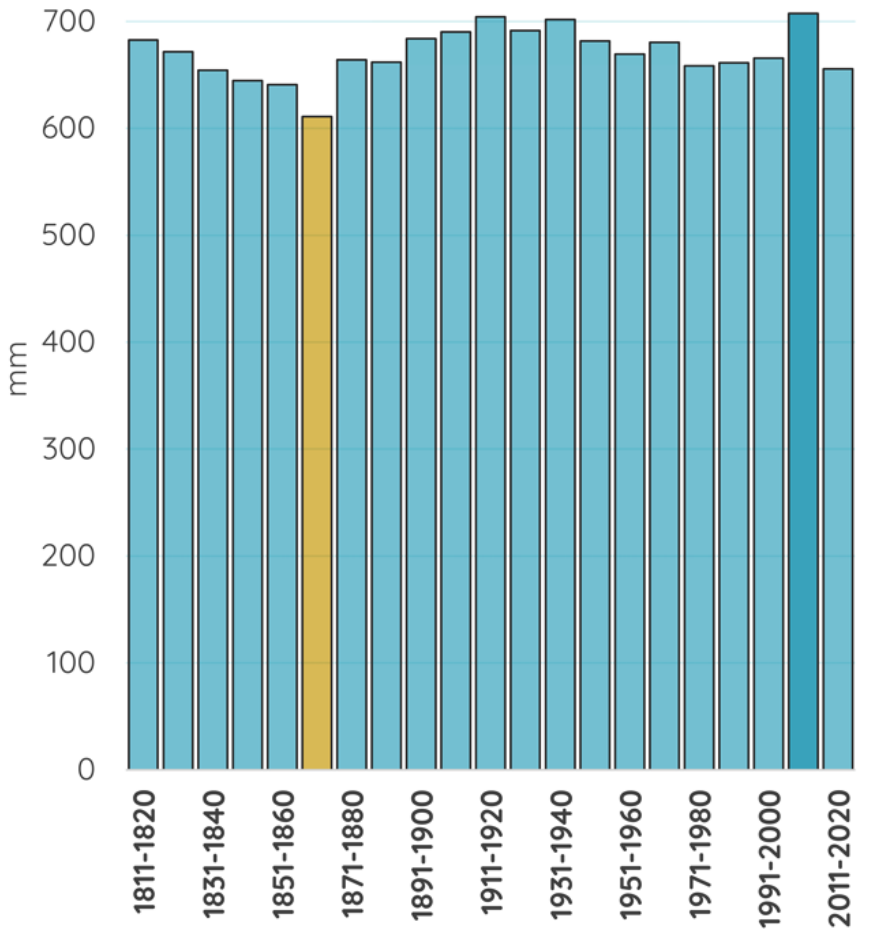
Zdroje vody v České Republice

- ČR nemá žádné přítoky → vstupem jsou pouze srážky
- Vodní plochy 2 % území
- Průměrný roční úhrn srážek: 680 mm
- Celkový roční úhrn srážek prakticky neměnný
- Četnější extrémní srážky střídané suchem
- Ročně na území ČR naprší 53,6 $\cdot 10^9$ m^3
- Klíčová je schopnost retence vody v krajině
- Přehradní nádrže nejsou řešením (0,7 % objemu srážek)

Tři úmoří

- Severní úmoří: 65 % rozlohy (Labe)
- Baltské úmoří: 10 % rozlohy (Odra, Nisa)
- Úmoří Černého moře 25 % rozlohy (Morava, Vlára)

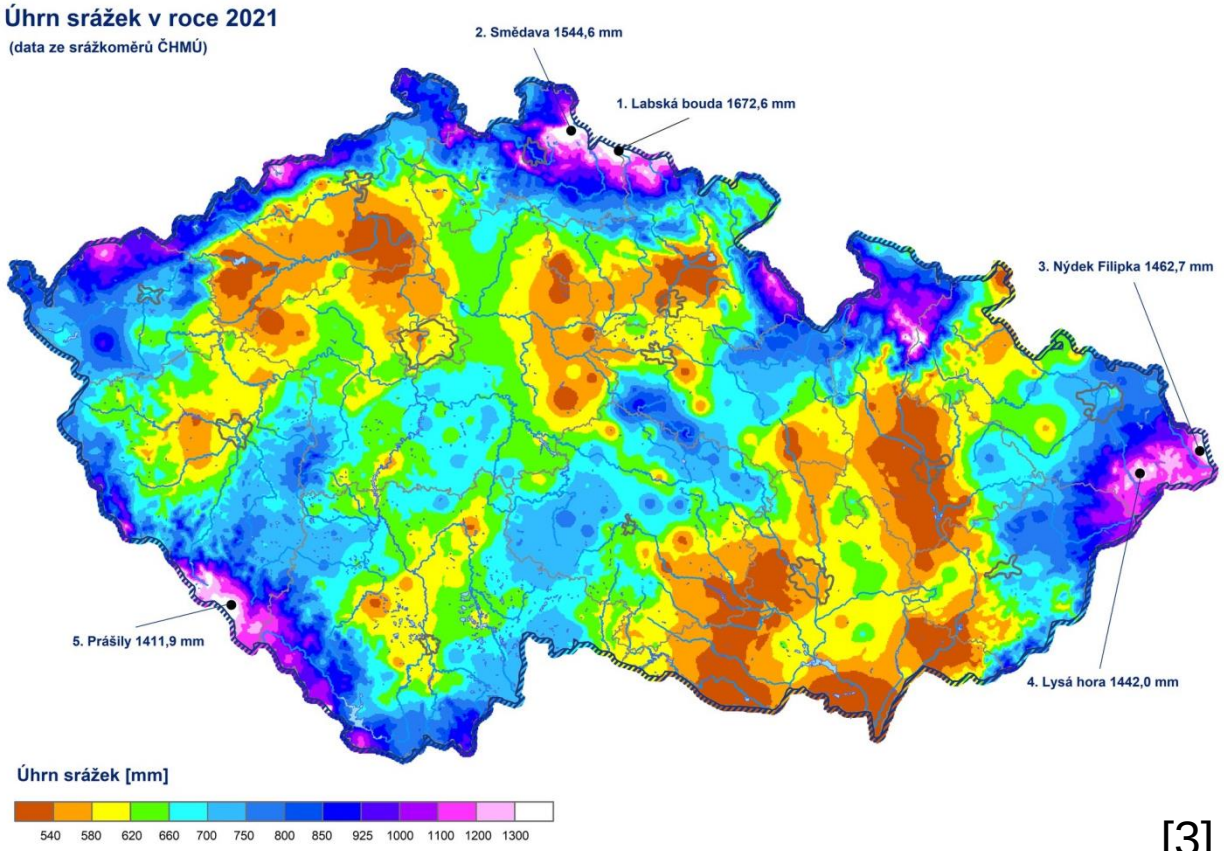
Průměrný úhrn srážek za desetiletí [2]



cc BY NC SA

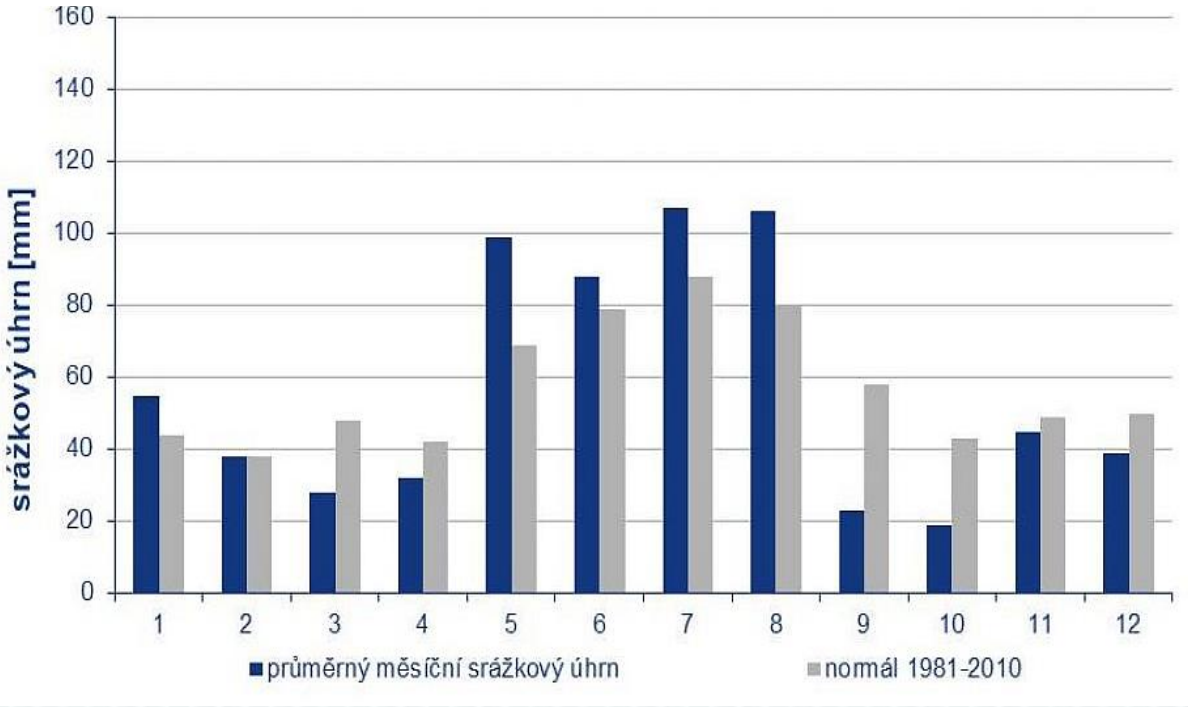
Srážky v ČR

- Značné rozdíly dle lokality i ročního období
- Chomutov 410 mm, Krkonoše >1600 mm ročně



[3]

Srážkový úhrn v roce 2021 [4]



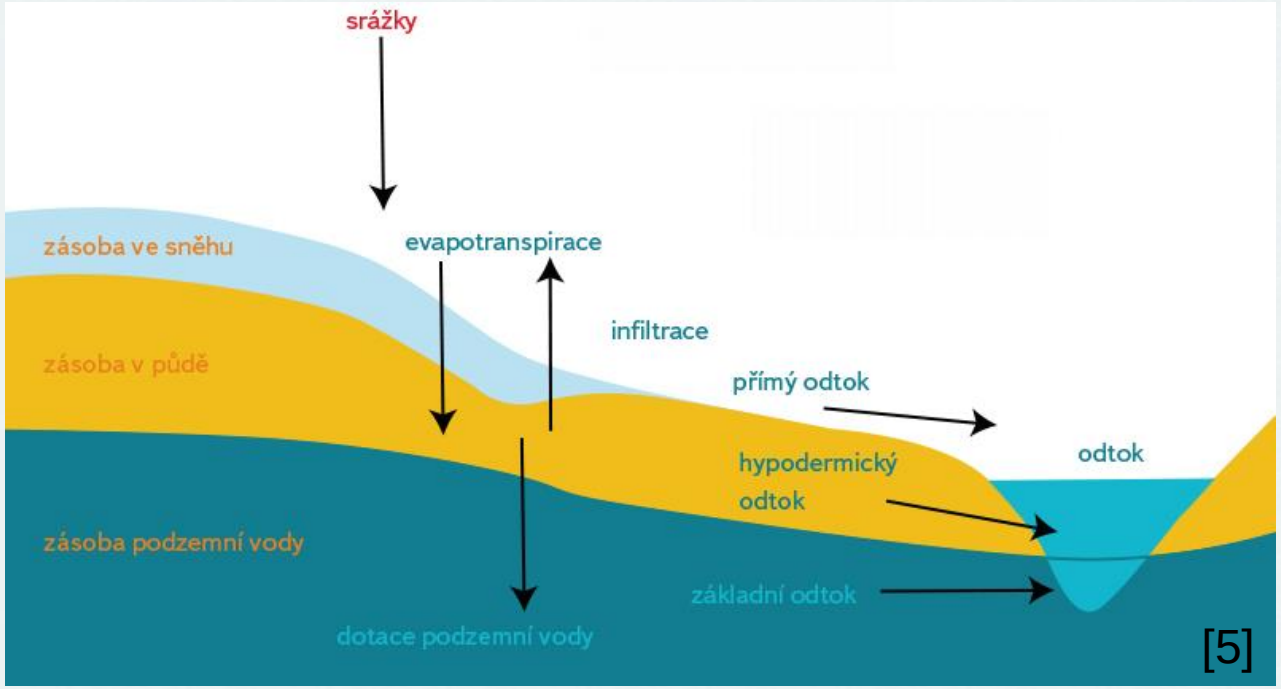
cc BY NC SA

Vodní bilance krajiny

Celková bilance (ΔS)

Vstup – výstup vody ze sytému

- Srážky **(P)**
- Přítok podzemní vody **(GW_{in})**
- Odtok povrchový – řekami **(Sw_{out})**
- Odtok podpovrchový- podzemní voda **(Gw_{out})**
- Odpar z povrchu rostlin a půdy tzv. Evapotranspirace **(E)**

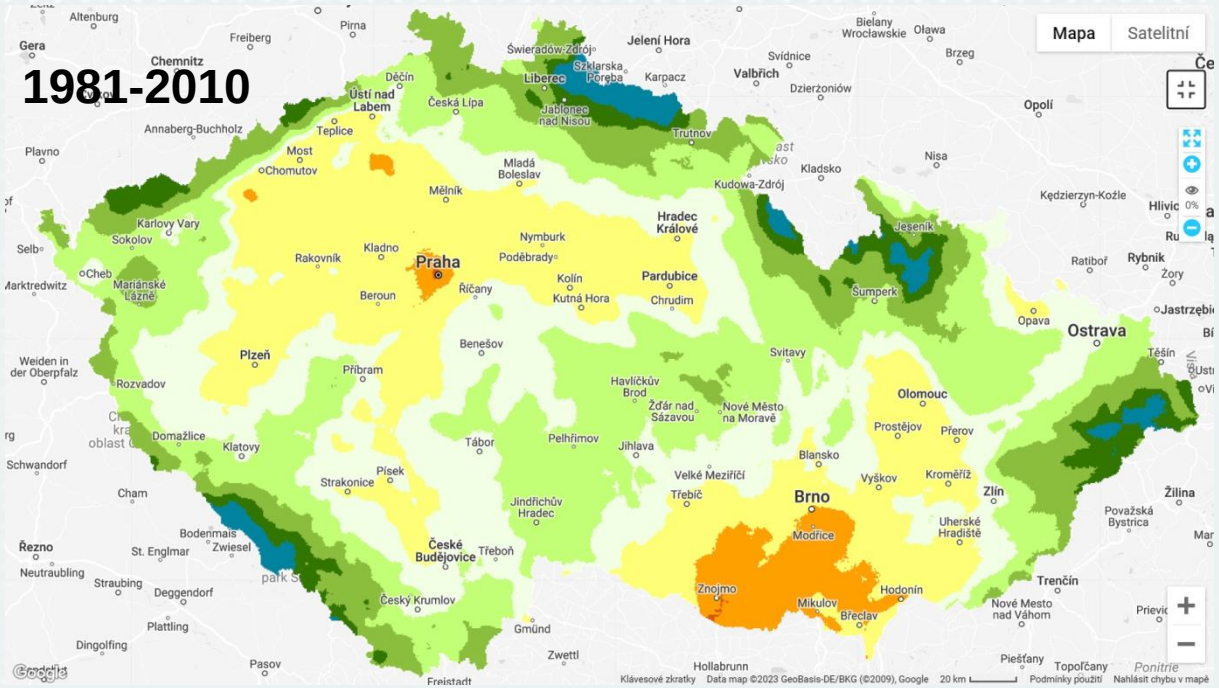


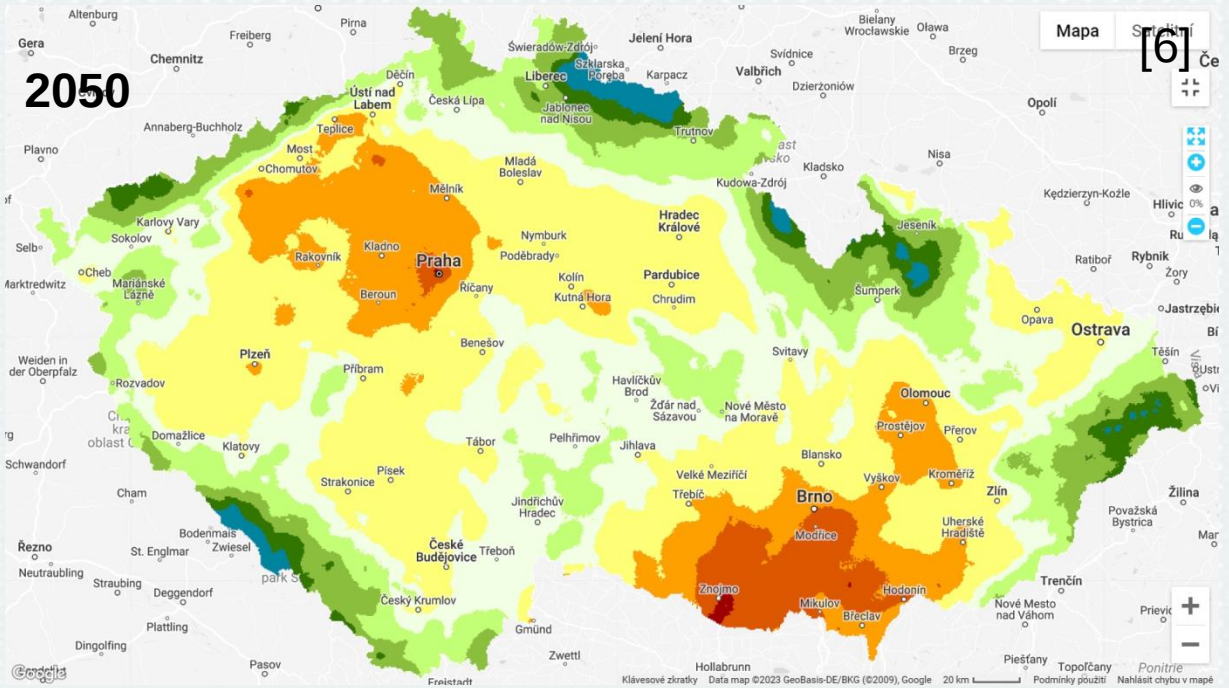
$$\Delta S = (P + GW_{in}) - (ET + SW_{out} + GW_{out})$$

- Obvykle předpoklad: $Gw_{in} = Gw_{out}$ a $\Delta S = 0$ ve střednědobém časovém horizontu
- Pak: $P = ET + SW_{out}$
- Zásadní je vliv evapotranspirace – ovlivněna teplotou vzduchu a jeho vlhkostí
- Odtéká jen to co nestačí (nemůže) vsáknout či nevyužijí rostliny – vliv povrchu a stavu půdy

CC BY NC SA

Vodní bilance krajiny – odpar





[6]

Bilance vody v krajině

- Kolik vody by se odpařilo, kdyby v místě ještě nějaká byla (záp. hodnoty)
- Kladné hodnoty povrchový odtok
- Průměrný potenciál odparu z volné hladiny cca 600 mm za rok.

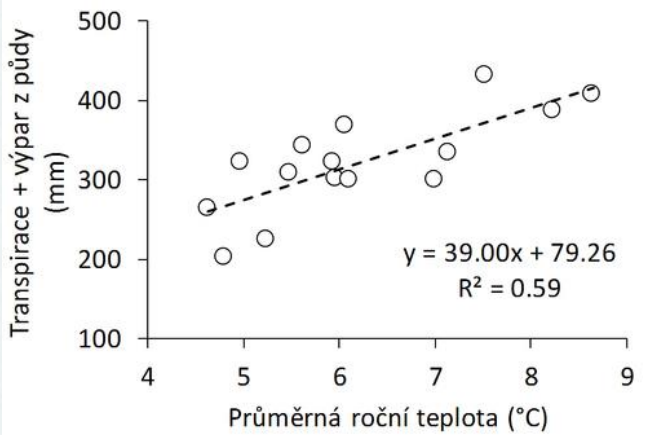
-785 – -600	-49 – 50
-599 – -400	51 – 200
-399 – -300	201 – 400
-299 – -200	401 – 600
-199 – -50	600 – 1420

[mm]

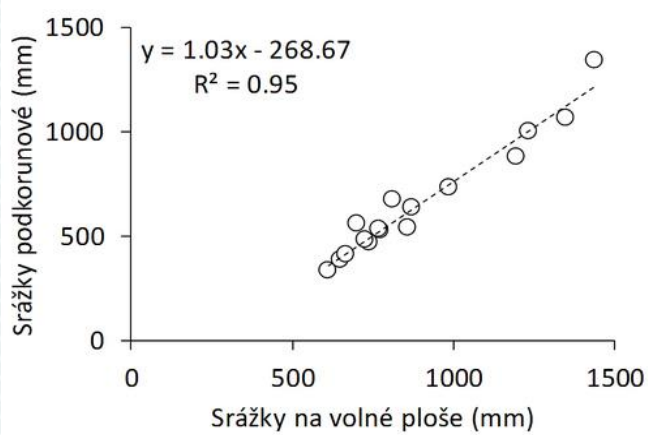
CC BY NC SA

Důvody zhoršování situace

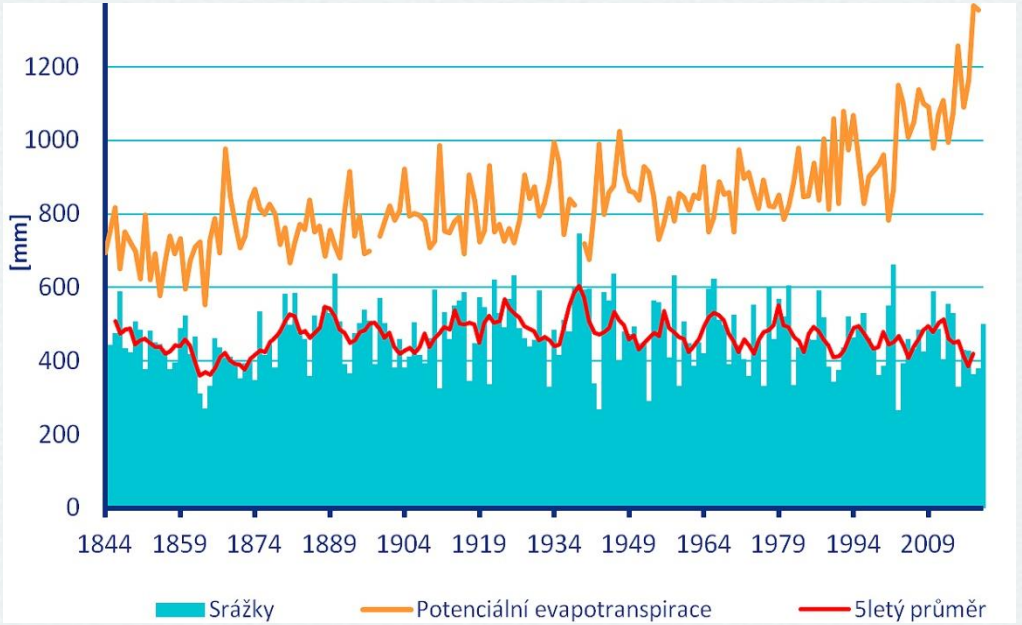
- Růst průměrné teploty vlivem globální oteplování → zvyšování odparu z rostlin i půdy
- Radikalizace počasí – extrémní srážky → voda ztracena povrchovým odtokem dříve než zasákne
- Delší období sucha → malá vlhkost vzduchu vede ke zvýšení rychlosti odparu (absence rosy)
- Zimy bez sněhu → nedochází k nasycení půdy vodou a doplnění spodních vod → sucho již na jaře
- Srážky zachyceny vegetací před dopadem na zem → půdní sucho, výsadba stromů problém neřeší
- Sucho se rozvíjí „skokově“ → odpar snižuje teplotu vzduchu, pokud není co odpařovat teplota roste, což vede k rychlému rozvoji sucha



Růst odparu o 40 mm / °C [7]

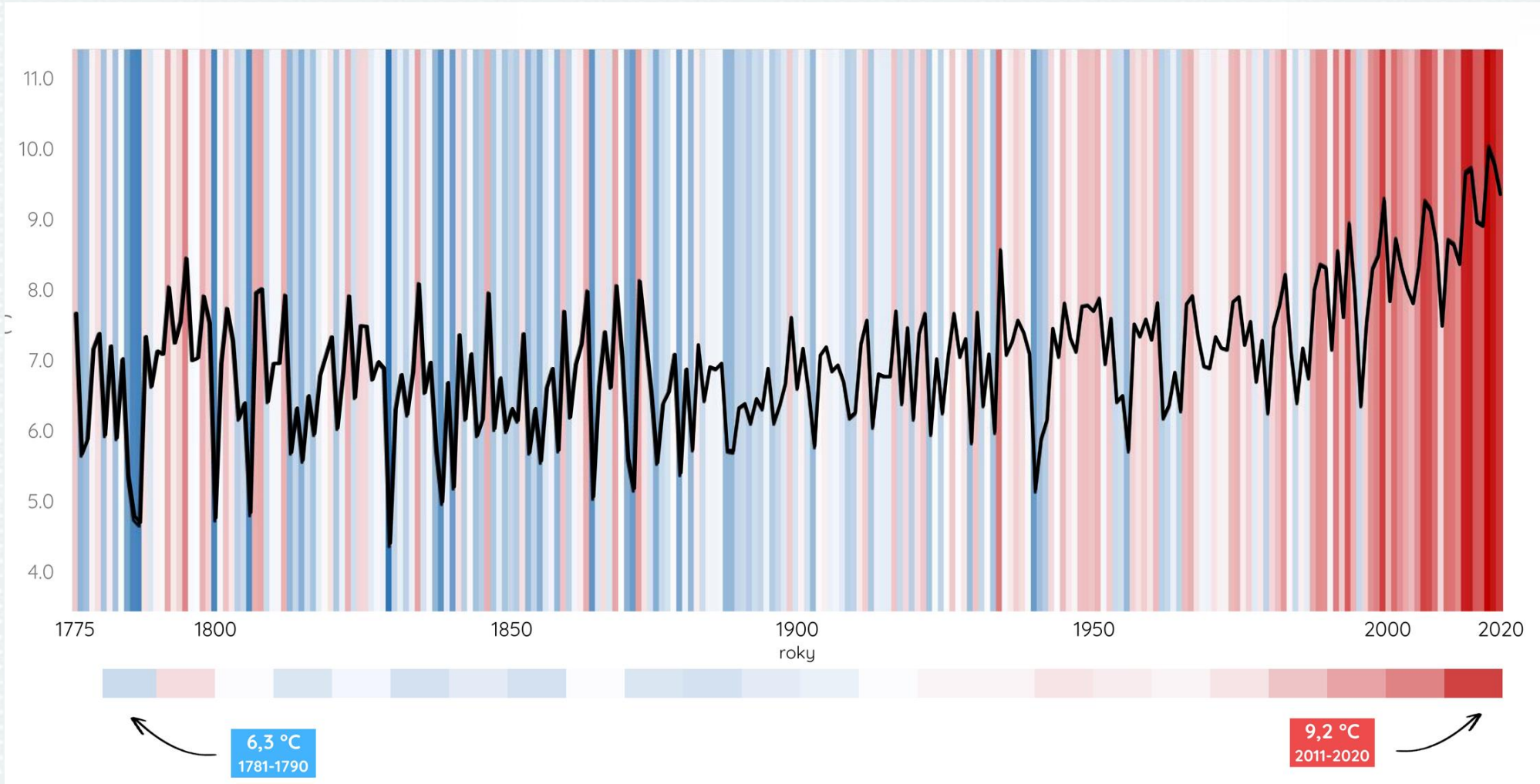


50 % srážek zachyceno korunami stromů (smrkový les)



CC BY NC SA

Růst průměrné teploty v ČR



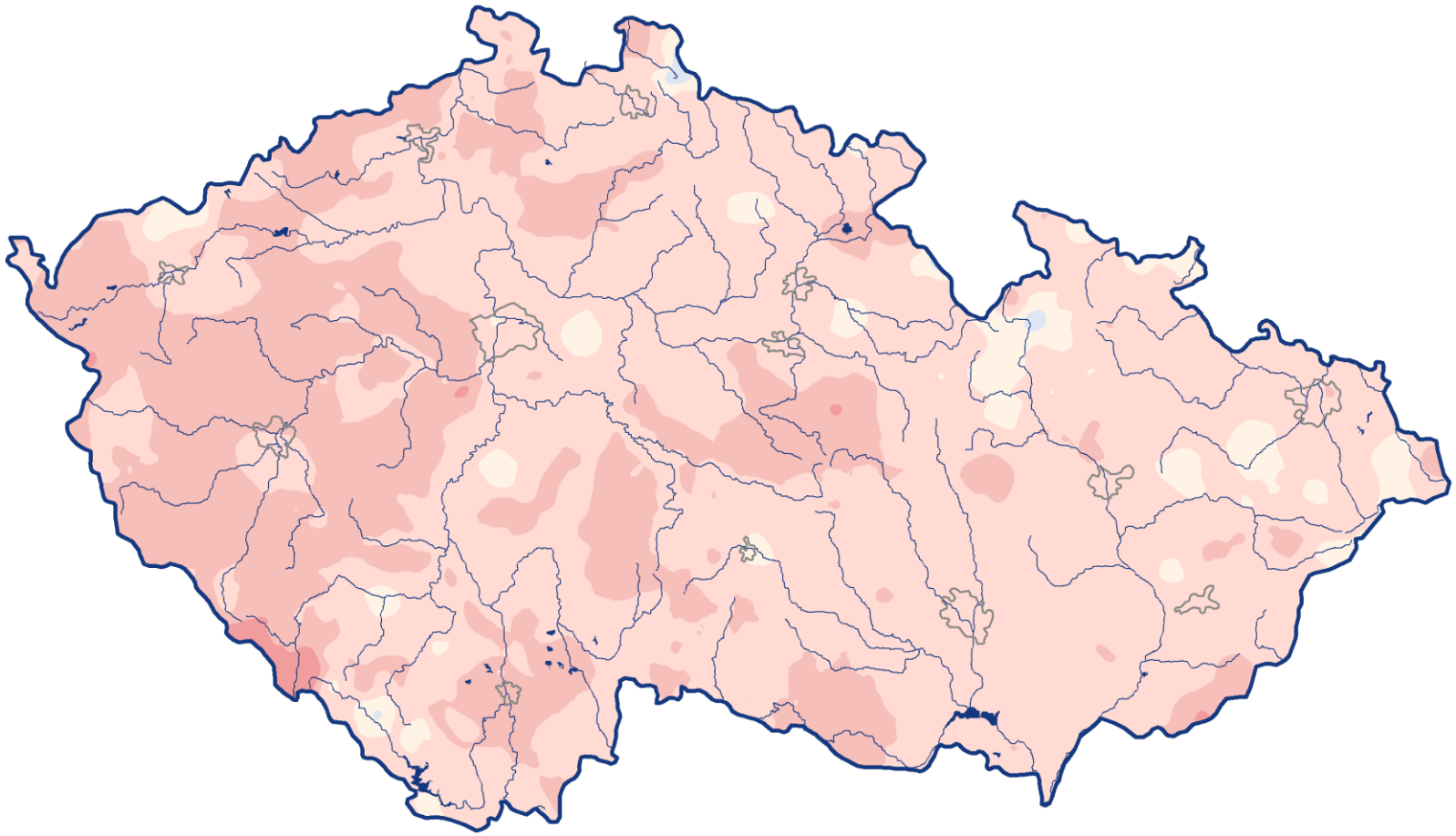
[8]

Nárůst průměrné teploty o 1,6 °C za 100 let

BY NC SA

Odchylka průměrné roční teploty vzduchu v roce 2022 od normálu 1991–2020

Český hydrometeorologický ústav



[3]

cc BY NC SA

Kvalita srážkových vod

- Srážková voda není „destilátem“
- Složení závislé na znečištění vzduchu a typu srážek
- Vliv horninového složení v místě srážek
- Celková mineralizace značně proměnná 0,5 až 200 $mg.dm^{-1}$
- Závislá na intenzitě a délce deště a ročním období
- Srážky vždy kyselé pH<7 (rozpuštěné CO_2)
- Vliv lidské činnosti na aciditu srážek hlavně SO_2 a NO_x
- Po roce 1990 výrazné snížení obsahu SO_2, nyní dominuje znečištění dopravou a oxidy dusíku
- Nejvýznamnější amonný kationt NH_4^+(převážně přírodního původu, rozkladné procesy)
- Organické látky: hlavně uhlovodíky, (spaliny, doprava)
- Kationty zastoupeny v pořadí: $NH^{4+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+ > K^+$
- Anionty zastoupeny v pořadí: $SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^- > F^-$



cc BY NC SA

Kyselé deště

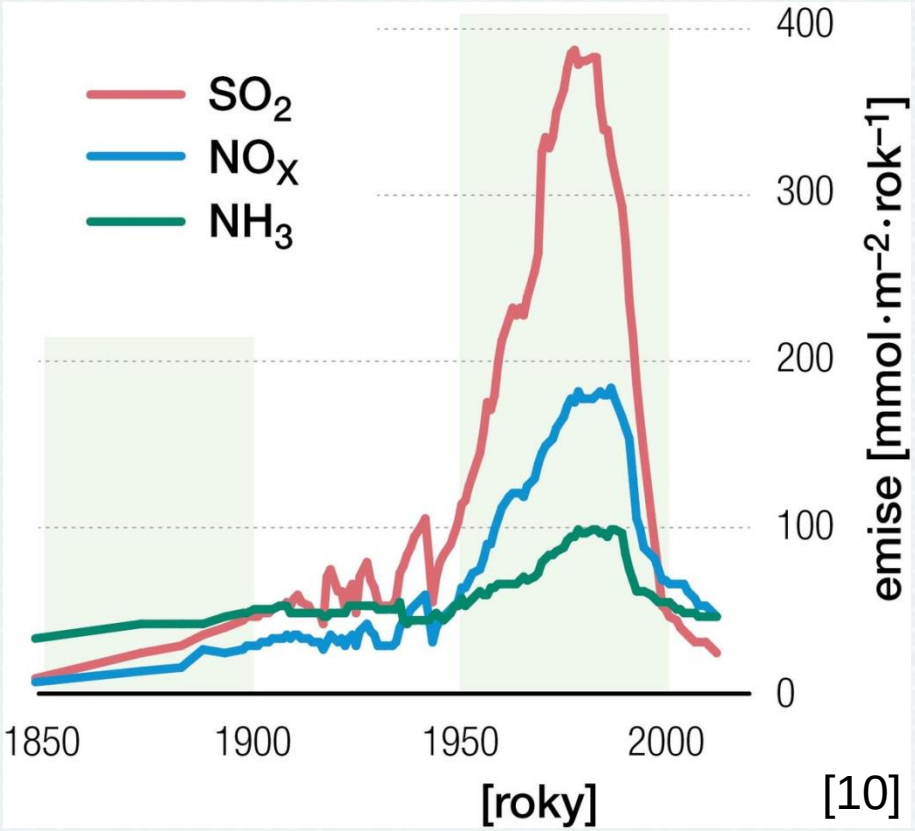
- Srážky vždy kyselé (vznik kyseliny uhličité rozpouštěním CO_2 z atmosféry)
- Teoretické pH= 5,5 pro čistou vodu v rovnováze se vzduchem (3,1 umol.dm^{-3} H^+)
- Neutralizační kapacita srážek je minimální
- Hlavním neutralizantem je amonný kationt
- Kationty tvoří s anionty aerosoly solí (neutrální)
- Při stechiometrickém nadbytku kyselých složek (aniontů) hlavně oxidů dusíku a síry výskyt volných kyselin ve srážkách (H_2SO_4, HNO_3, HCl)
- HCl jako produkt hoření PVC, uhlí s obsahem chloridů
- Obecně kyselé srážky při pH<5
- Způsobují mobilizaci kovů v půdách a sedimentech, hlavně hliníku, těžkých kovů → vliv na život,
- Zrychlují korozi kovových konstrukcí, betonu
- Aerosoly dusičnanů a amonných solí způsobují nezanedbatelnou depozici nutrientů s deštěm

cc BY NC SA

Srážky jako hnojivo

Prvek	Depozice ($kg.km^{-2}.rok^{-1}$)*
$N\text{-}NO_3^-$	734
$N\text{-}NH_4^+$	932
$S\text{-}SO_4^{2-}$	3140
$P\text{-}PO_4^{3-}$	50
Zn	43
Pb	6
Cu	4
Cr	1
Ni	3

*Průměr v ČR v roce 1994 [9]

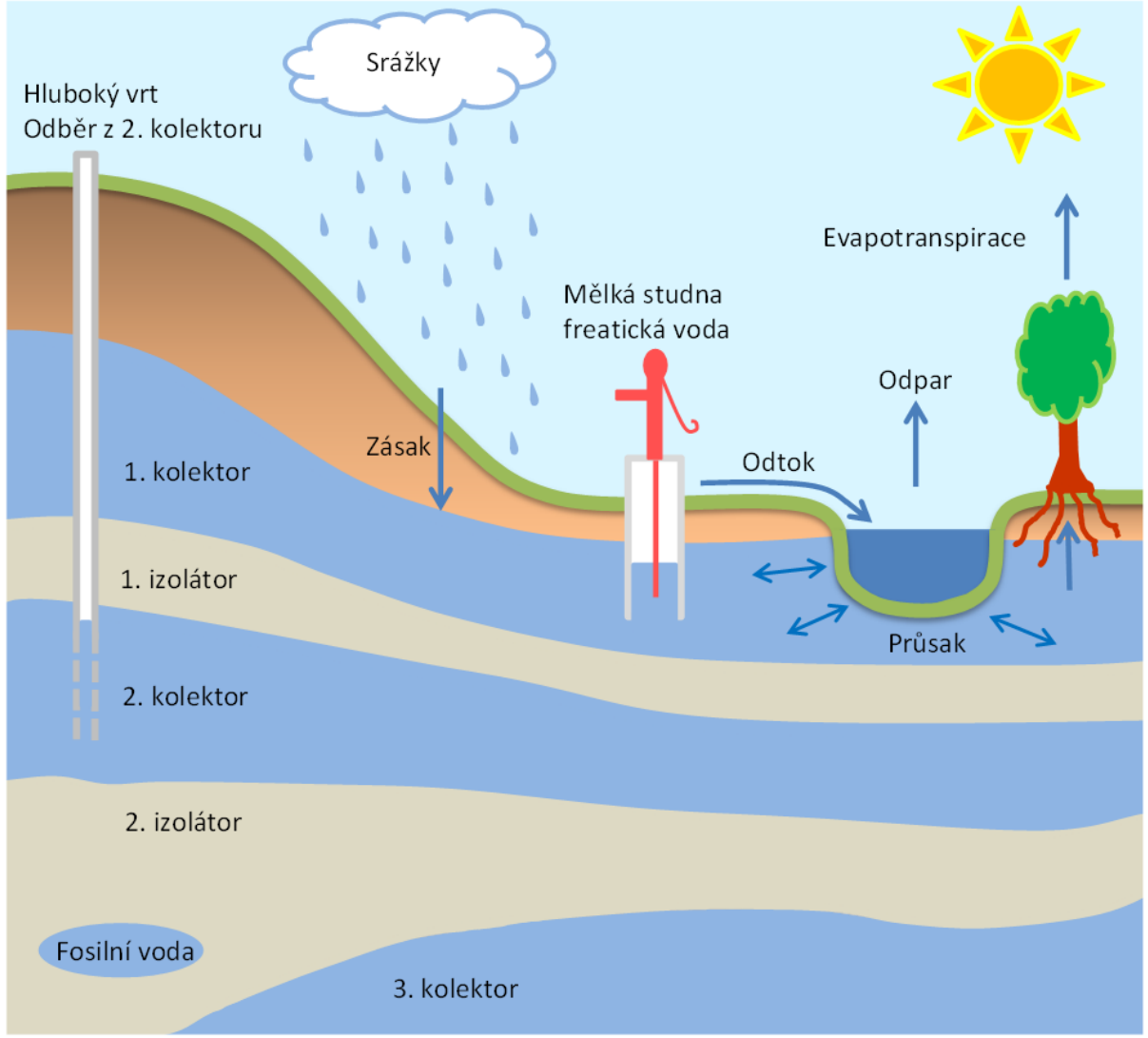


- Suma $N\text{-}NO_3^-$ a $N\text{-}NH_4^+$ = 1666 kg → 16,7 kg NH_4NO_3 na hektar, tj. cca 20-25 % z dávky aplikované v podobě umělých hnojiv na řepku olejnou nebo pšenici
- Způsobuje rozvoj fytoplanktnou ve vodních tocích a nádržích tzv. eutrofizaci vod

BY NC SA

Podzemní vody

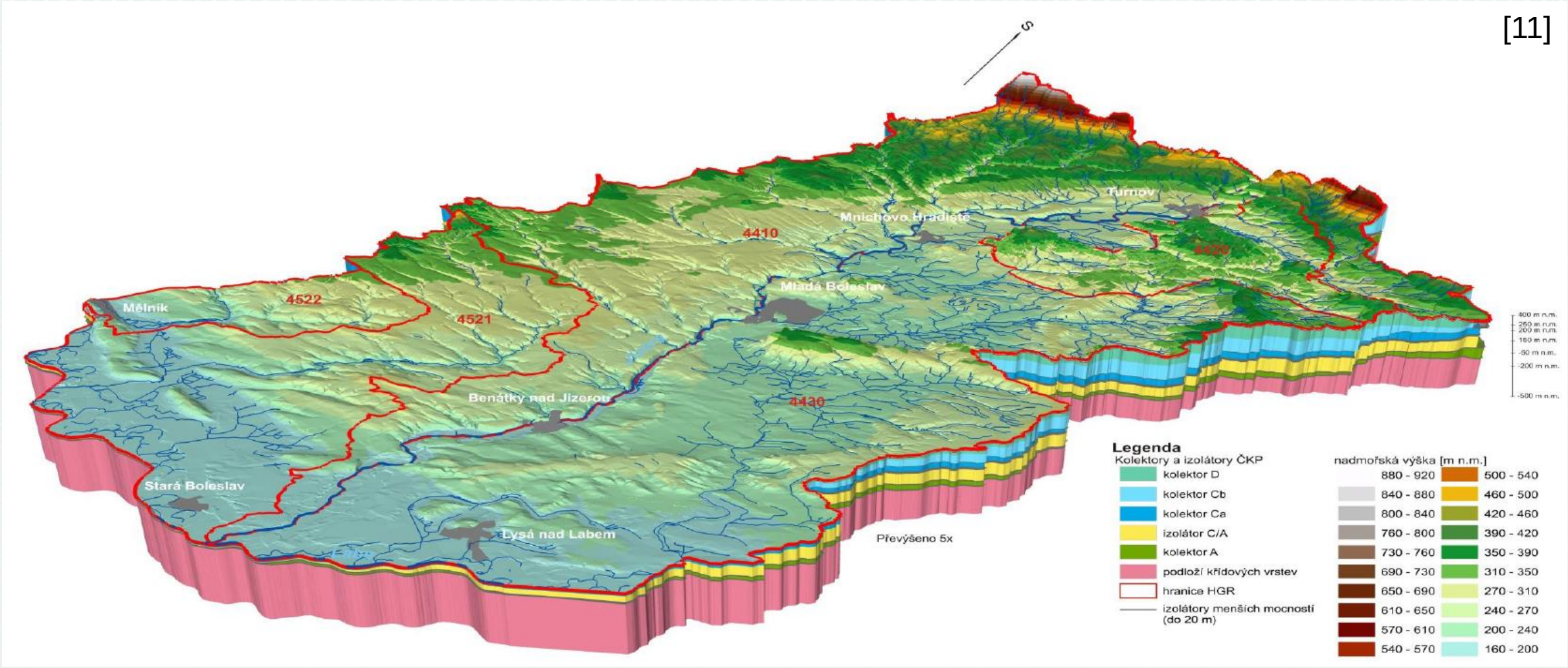
- Podpovrchové vody tvořící spojitou vrstvu v propustném horninovém prostředí
- Část vody vázaná jako kapilární v půdě
- Voda nejčastěji doplňována vsakem srážek z povrchu
- Voda vzniklá kondenzací půdní vlhkosti
- Voda vzniklá geologickými ději, kondenzací par magmatu (juvenilní voda)
- Podzemní vody nedoplňované (fosilní voda)
- Voda akumulována v tzv. kolektorech, které jsou od sebe odděleny izolátory
- K odběru se využívá spojitá vrstva podzemní vody – zvodeň
- Často několik kolektorů oddělených izolátory



cc BY NC SA

Reálný pohled - Česká křídová pánev

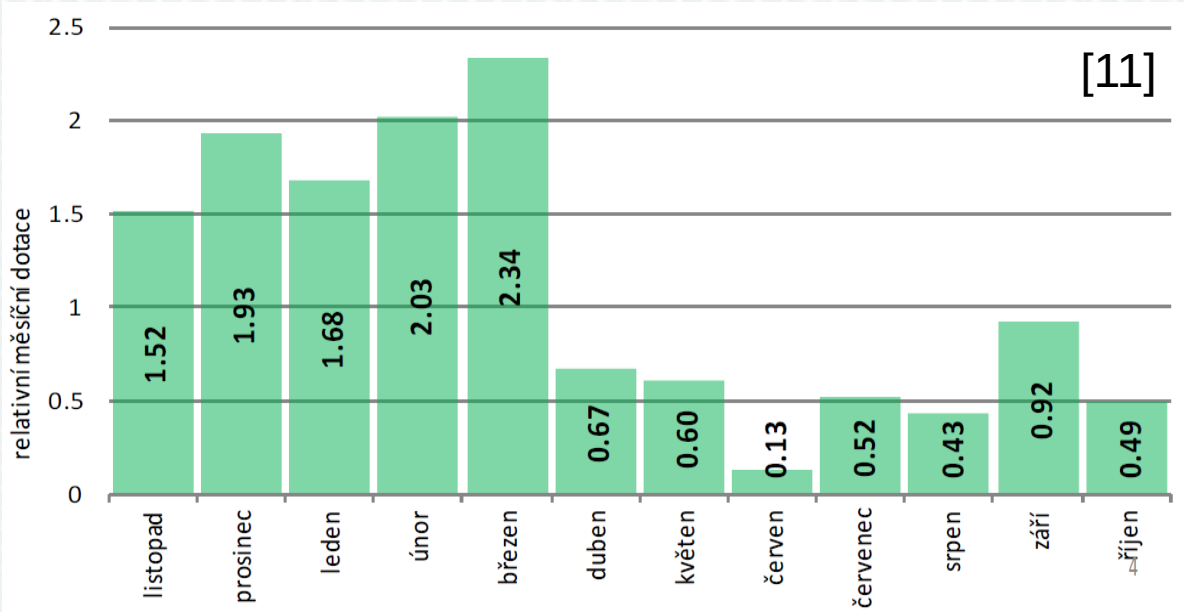
[11]



BY NC SA

Doplňování zásob podzemních vod

- Využitelná kapacita podzemních vod v 25 $m^3.s^{-1}$ (využito 15 $m^3.s^{-1}$)
- Většina zdrojů Česká křídová pánev 73 %
- Zasákne jen cca 15 % srážek
- Doplňování hlavně v bezvegatačním období
- Posledních 10 let pokles hladin spodní vody pro zimy bez sněhu
- 2/3 zdrojů vykazují silnou proměnlivost
- 1/3 (pánve) stabilní zásoba méně ovlivněná akutním suchem
- V letních měsících prakticky veškerá voda v řekách připadá na průsak podzemních vod → podzemí se odvodňuje



cc BY NC SA

Složení podzemních vod

Mělké freatické podzemní vody prvního kolektoru

- Složení je ovlivněno zejména složením srážek a využitím půdy (obsah dusičnanů, pesticidů)
- Půdním prostředím
- Přítomností kyslíku a mikroorganismů
- Zpravidla vyšší kolísání hladiny, teploty i složení dle ročního období, nebezpečí kontaminace
- Rychlá reakce složení a hladiny na dění na povrchu (dny)

Podzemní vody druhého a dalších kolektorů

- Složení dáno zejména horninovým prostředím
- Konstantní teplota, ve větších hloubkách roste o 1 °C / 30 m
- Pomalá odezva na dění na povrchu (měsíce, roky)
- Malá rozkolísanost hladiny
- Nepřítomnost mikroorganismů

CC BY NC SA

Složení podzemních vod

Složení závislé na hloubce odběru a typu mateční horniny

- V ČR nejčastěji voda typu HCO_3-Ca-Mg (73% zásob) (hydrogenuhličitanovápenatohořečná)
- Ve velkých hloubkách vody typ SO_4-Ca, SO_4-Na, SO_4-Na-Mg, Cl-Na
- Obecně vyšší mineralizace neuž vod povrchových (stovky $mg.dm^{-3}$)
- Vody s mineralizací nad 1000 $mg.dm^{-3}$ – minerální vody
- Extrémním případem je pramen Šaratice typu SO_4-Na-Mg 14700 $mg.dm^{-3}$
- Pro technické použití (napájení kotlů, oplach) nevhodné
- Vhodné pro potravinářský průmysl (pivovary, minerální vody)
- Jako zdroj pitné vody (v ČR cca 50 % spotřeby)
- Typická je absence amonného kationtu a dusičnanů (něžně nejsou součástí hornin)

cc BY NC SA

Voda pro Brno prameniště Březová



cc BY NC SA

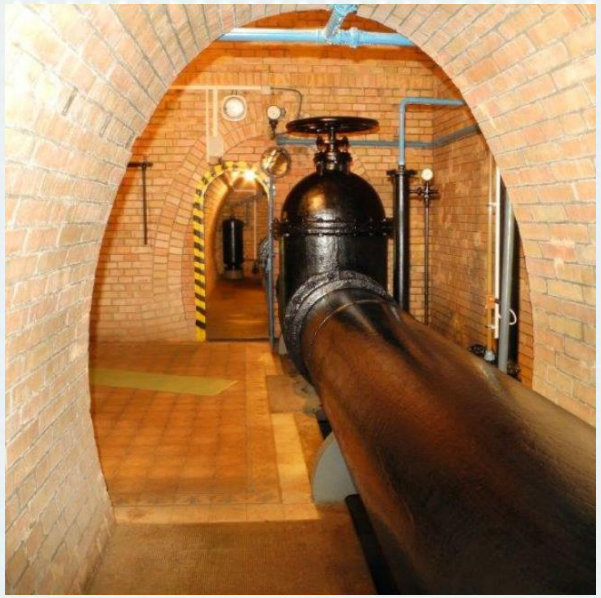
Prameniště Březová nad Svitavou

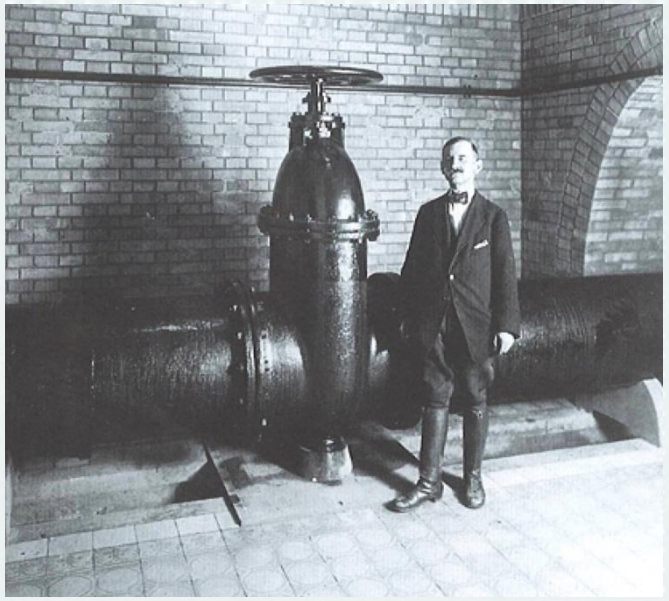
První Březovský vodovod

- Zprovozněn 1913
- Cca 300 $dm^3.s^{-1}$
- Mělké studny, odběr z první zvodně 17-21 m
- Dusičnany 40 $mg\text{-}dm^{-3}$
- Násoska + gravitační doprava,
- Potrubí DN 600, 57,5 km – Brno Lesná

Druhý Březovský vodovod

- Zprovozněn 1975
- Cca 700 $dm^3.s^{-1}$
- Vrty, odběr z 2 a 3 kolektoru 80-120m
- Dusičnany 12 $mg\text{-}dm^{-3}$
- Čerpadla + gravitační doprava
- Potrubí DN1200, 55,7 km – Čebín



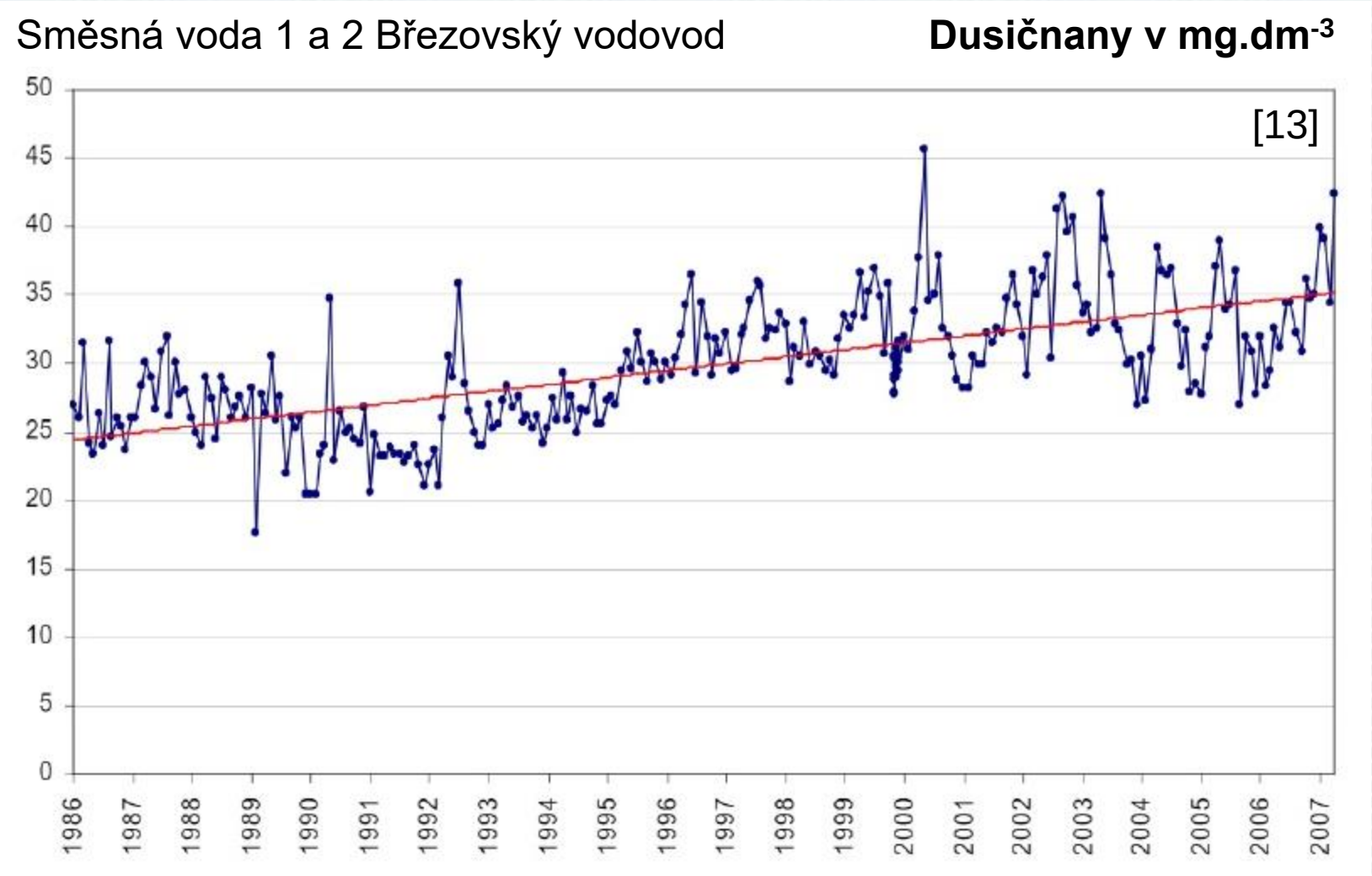




[12]

CC BY NC SA

Vliv povrchu – nárůst koncentrace dusičnanů



cc BY NC SA

Povrchové vody

- Povrchové vody tekoucí – řeky
- Povrchové vody stojaté – rybníky, přehrady
- Kvalitativní složení obdobné jakou u podzemních, ale velké výkyvy v průběhu roku
- Vody HCO_3-Ca typu
- Mineralizace desítky až stovky $mg.dm^{-3}$
- Charakteristické přítomností kyslíku, dusičnanů, amonných iontů, síranů, fosforečnanů (lidská činnost, splašky)
- Větší pufrační kapacita (více rozpuštěného CO_2 a přítomnost jílů, sedimentů)
- Velké výkyvy teplot – zima-léto
- Dominantní proměnnou složkou je organické znečištění
- Větší obsah nerozpuštěných látek – zákal
- Vliv vegetace a fytoplanktonu a kvalitu, kyslíkový režim, rozkladné procesy
- pH vody většinou vyšší, než u podzemních vod, mírně zásadité cca 7 až 8

cc BY NC SA

Tekoucí vody

- Výrazná proměnlivost po délce toku, obecně znečištění roste po délce toku
- Bodové zdroje znečištění (ústí ČOV) ale také samočistící procesy – kvalita může i růst
- Vliv prokysličení – a charakter toku popř. přítomnosti přehrad

Vltava –České budějovice 1994 (mg.dm^{-3}) [9]		
Ukazatel	Minimum	Maximum
BSK_5	0,64	7,2
$CHSK_{Cr}$	14	40
pH	6,7	8,3
$KNK_{4,5}$	0,21	0,78
Rozpuštěné látky	83	156
Ca	14	27
Mg	1,2	6,2
HCO_3^-	12,8	47,6
Cl^-	7	13
SO_4^{2-}	14	49
$N\text{-}NH_4^+$	0,1	0,4
$N\text{-}NO_3^-$	0,5	1,8

Vltava - změny složení vody po délce toku 1995 (mg.dm^{-3}) [9]				
Lokalita	Pěkná	Č. Budějovice	Libčice	Zelčín
Říční kilometr	373,5 km	240 km	28 km	1 km
BSK_5	2,52	2,8	4,6	4,7
$CHSK_{Cr}$	17,8	26	23,2	25,7
pH	7	7,4	7,6	7,7
$KNK_{4,5}$	0,29	0,53	1,2	1,43
Rozpuštěné látky	75,6	117	250	276
Ca	7,2	18,1	38,3	41,3
Mg	1,4	3,4	10	11,3
Na	4,1	6	15,9	19,1
K	1,9	3	5,9	7
HCO_3^-	17,7	32	73,2	87,2
Cl^-	6	9,3	25	25,2
SO_4^{2-}	10,6	29	65,6	66,5
$N\text{-}NH_4^+$	0,21	0,2	1,03	0,83
$N\text{-}NO_3^-$	0,87	1,18	3,85	4,35

cc BY NC SA

Jakost říčních vod v ČR

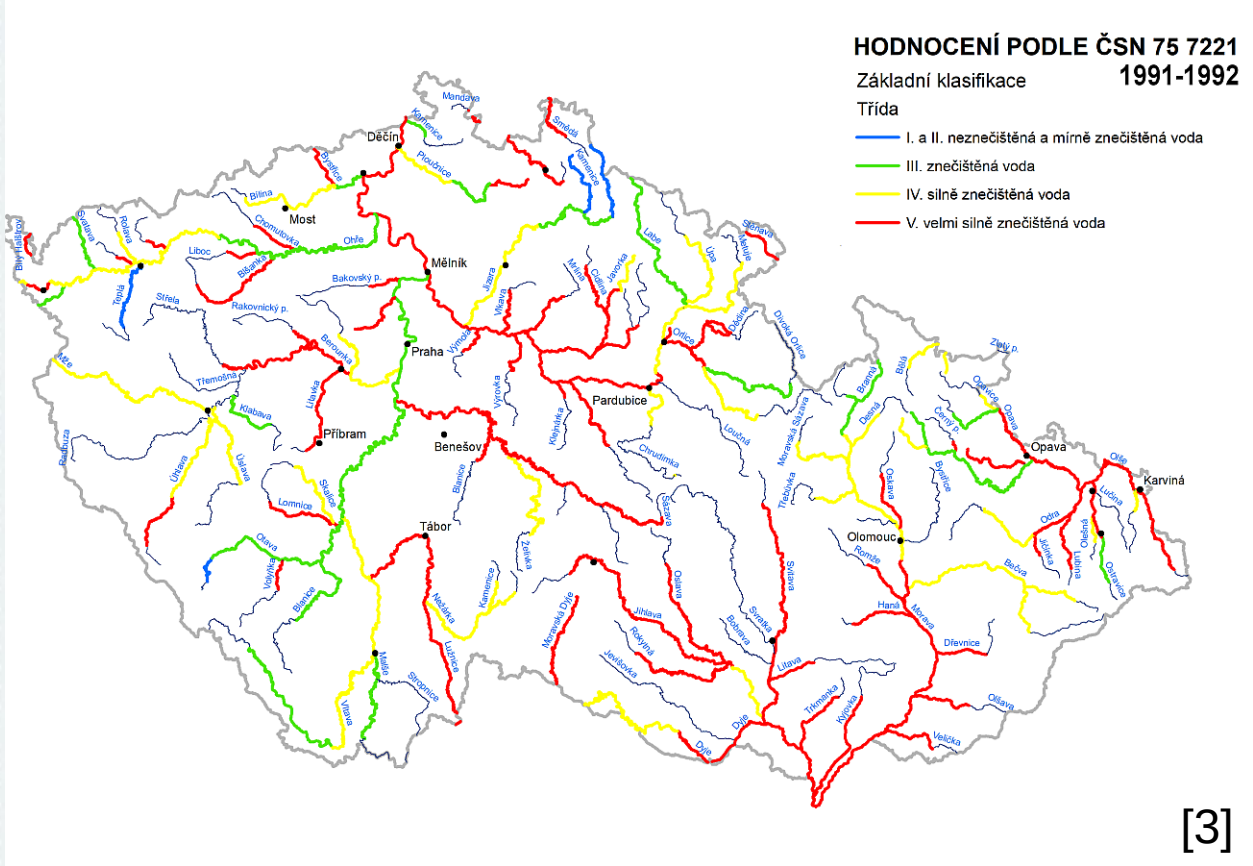
- Říční vody rozděleny podle znečištění do 5 tříd
- Hodnoceno celkem 64 parametrů (fyzikální, chemické, biologické a radiologické)
- Zjednodušený systém 5 hlavních ukazatelů (+ bioindikátor– saprobní index)
- Voda zatříděna podle nejhoršího z ukazatelů

Ukazatel	Jednotka	Třída [9]				
		I	II	III	IV	V
BSK_5	mg/l	<2	<4	<8	<15	>15
$CHSK_{Cr}$	mg/l	<15	<25	<45	<60	>60
NH_4^+	mg/l	<0,2	<0,4	<0,8	<1,6	>1,6
NO_3^-	mg/l	<2,5	<5	<8	<12	>12
P-celk	mg/l	<0,05	<0,15	<0,3	<0,6	>0,6

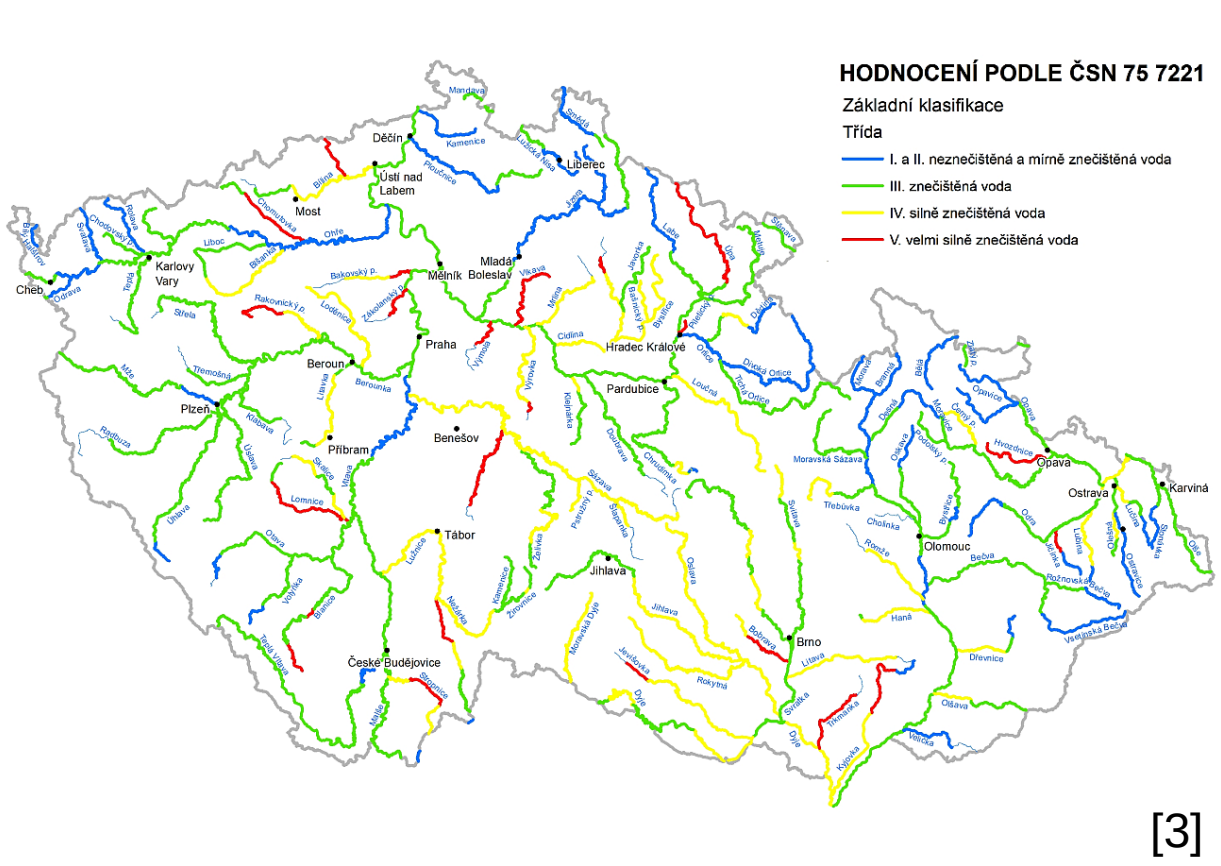
Třída tekoucí povrchové vody	Označení třídy [9]
I	Neznečištěná
II	Mírně znečištěná
III	Znečištěná
IV	Silně znečištěná
V	Velmi silně znečištěná

cc BY NC SA

- Kvalita vod prakticky ve všech hlavních parametrech roste
- Vliv modernizace nebo zániku průmyslu
- Instalace ČOV ve všech obcích nad 500 obyvatel
- Katalyzátory spalovacích motorů +zákaz používání olovnatého benzínu
- Omezení živočišné výroby
- Nové hrozby ve formě léčiv, hormonů, peticidů, chemizaci zemědělství, doprava



[3]



[3]

BY NC SA

Povrchové vody stojaté

- Složení vody závislé na hloubce, zdržné době i profilu nádrže
- Zdržná doba umožnuje ukládání sedimentů, nebo srážení solí
- Sorpce a ukládání fosforečnanů se sedimenty
- V závislosti na hloubce oxický až anoxické režim
- Výrazná teplotní stratifikace u hlubokých nádrží (20 m a více)
- Možnost rozvoje mikro i makro organismů
- Vliv fotosyntézy na obsah kyslíku i CO_2 (pH)
- Vliv odparu z volné hladiny (vypaří se v průměru tolik co naprší)
- Míchání hydraulicky i větrem, zkratové proudění

Vodní nádrž	Teor. zdržná doba (dny)	Objem (mil m3)	Průtok (m3.s-1)
Hněvkovice	8	21	30,8
Brněnská přehrada	27	18	7,8
Orlík	100	717	83,5
Dalešice	254	127	6,2
Slezská Harta	465	219	5,5

cc BY NC SA

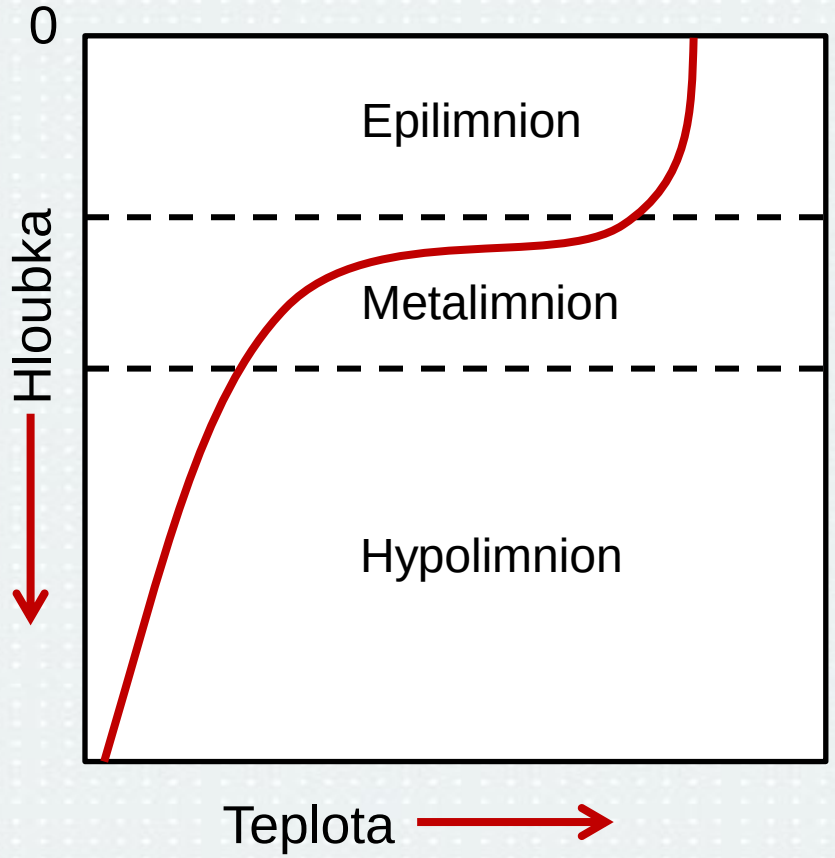
Stratifikace nádrží

Stratifikace – rozvrstvení sledované vlastnosti vody v závislosti na hloubce

- Nejvýznamnější **stratifikace teploty**
- Rozpuštěný kyslík
- Volný oxid uhličitý sloučeniny fosforu a dusíku
- Koncentrace kovů s více oxidačními stupni
- Hodnota pH
- Oživení, chlorofyl

Významné změny stratifikace nádrže v průběhu roku

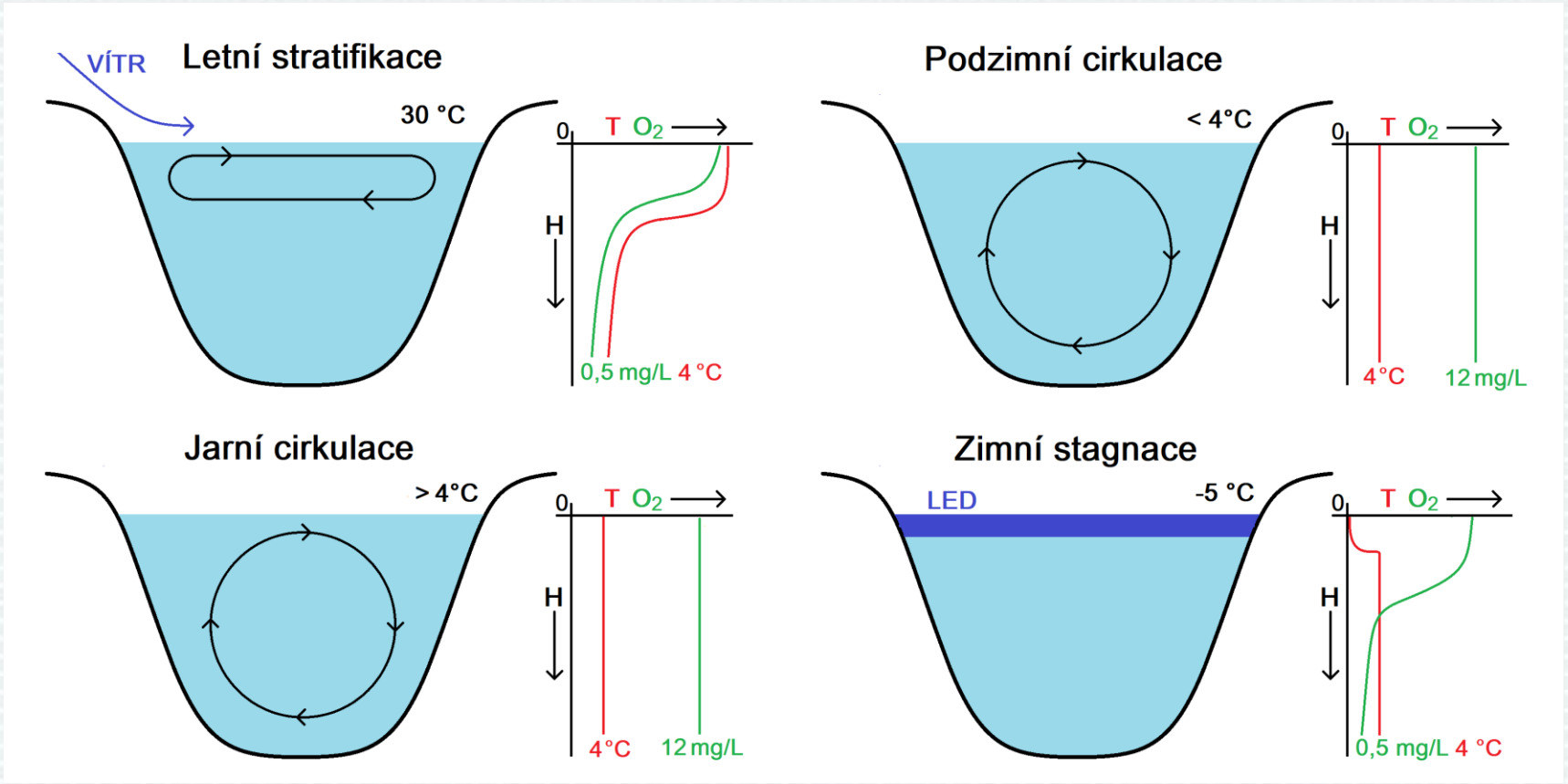
- Jarní cirkulace
- Letní stagnace (stratifikace)
- Podzimní cirkulace
- Zimní stagnace

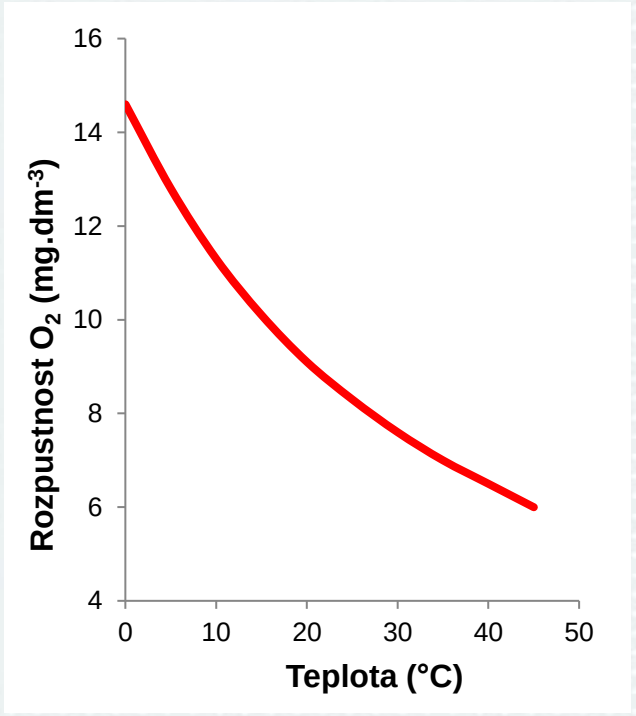


cc BY NC SA

Cirkulace nádrží

- Promíchávání objemu nádrže v závislosti na teplotě vody, důsledek hustotní anomálie vody
- Voda má nejvyšší hustotu při 4 °C ρ_4=0, 99997 g.cm^{-3} (ρ_{20} =0,99821 g.cm^{-3} při 20 °C)
- Při poklesu teploty hladiny se studená voda propadá do hloubek a pomíchává obsah nádrže





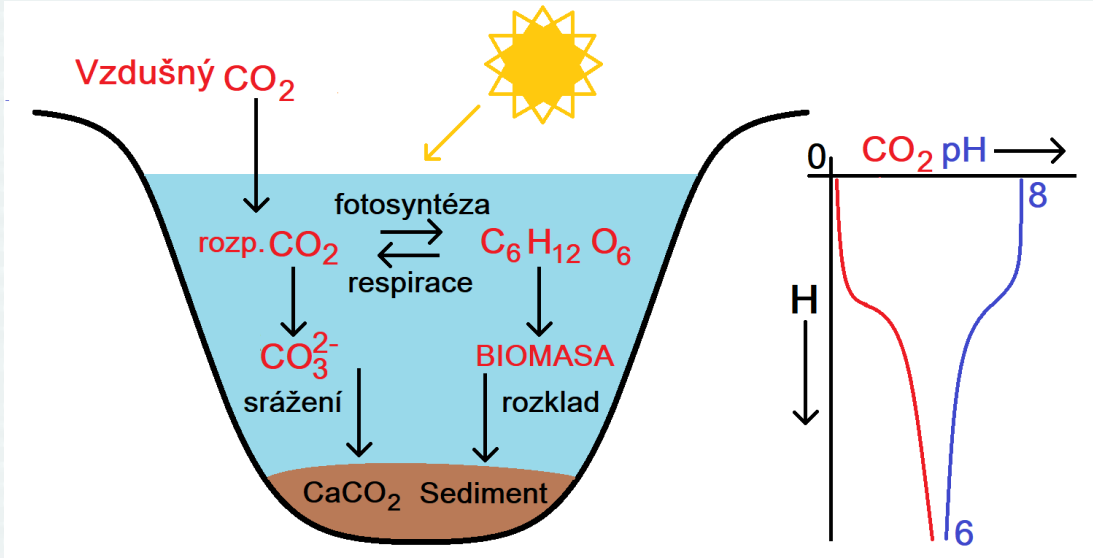
BY NC SA

Chemická stratifikace nádrží

- Teplota vody má zásadní vliv na činnost mikroorganismů
- Fotosyntetizující organismy produkují kyslík a spotřebovávají CO_2 u prosvětlené hladiny při růstu jejich těl je vázán dusík a fosfor
- V hloubkách (tma) převládá spotřeba kyslíku a produkce CO_2 → pokles pH
- Změny koncentrace CO_2 vedou ke změně pH v závislosti na osvětlení (den/noc) a hloubce
- Nízké pH v hloubkách vede k loužení kovů vázaných v anorganických sedimentech
- Vyčerpání kyslíku v hloubce navozuje anaerobní rozkladné procesy biomasy (uvolnění N a P)
- Uvolněné nutrienty se při cirkulaci promíchají do objemu nádrže → výkyvy kvality vody

Vhodně zvolenou odběrovou hloubkou lze výrazně ovlivnit kvalitu a složení získané vody

Z nádrže lze vypouštět kvalitativně lepší vodu než je aktuálně na přítoku



BY NC SA

Eutrofizace vod

Vody podle obsahu živin děleny:

- **Oligotrofní** – málo úživné, bez chovu ryb, s malou produkcí biomasy (150 $g.m^{-2}.rok^{-1}$)
- **Eutrofní** – vody bohaté na živiny s vysokou produkcí biomasy (150-500 $g.m^{-2}.rok^{-1}$)

- **Eutrofizace** je negativní proces zvyšování produkční schopnosti způsobeným lidskou činností (splachy hnojiv, atmosférická depozice, kanalizace a ČOV)
- Projevuje se prudkým rozvojem fytoplanktonu hlavně řas a sinic (vodní květ)
- Důsledkem je vyčerpání kyslíku fotosyntetickou disimilací → úhyn živočichů
- Toxiny sinic (cyanotoxiny) ve vodě, organoleptické závady vody
- Klíčový je obsah **dusíku a fosforu** (uhlíku) a jejich vzájemný poměr
- Ze složení biomasy vyplývá ideální poměr (Redfieldův poměr) **C:N:P = 106:16:1**
- V našich podmínkách je poměr N:P vždy >16 → **limitujícím prvkem je fosfor**
- Z 1 mg fosforu vzniká cca 115 mg řas
- Obsah $P\text{-}PO_4$: Oligotrofní <10 $\mu g.dm^{-3}$ Mezotrofní 10-40 $\mu g.dm^{-3}$ Eutrofní <40 $\mu g.dm^{-3}$
- Většina velkých řek a přehrad v ČR odpovídá eutrofním vodám

BY NC SA





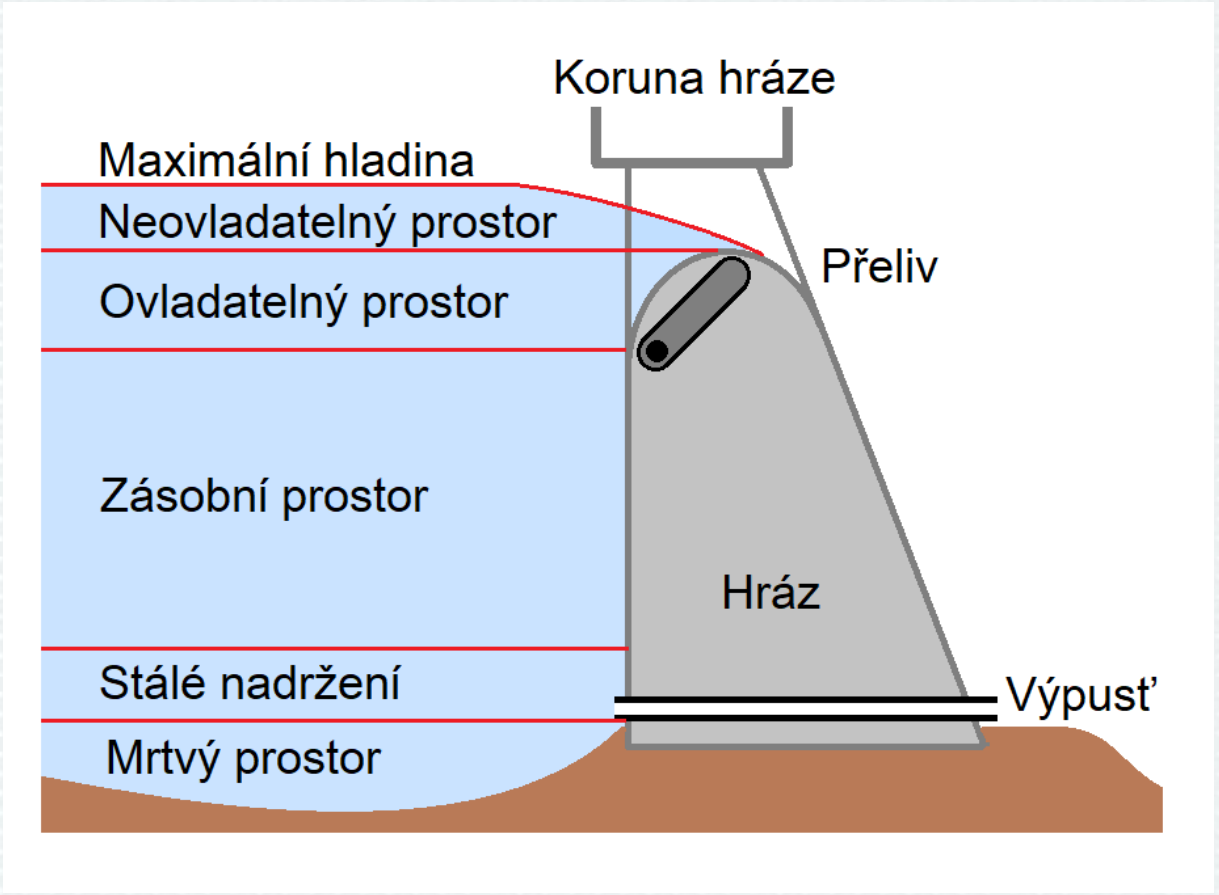
Není zelená jako zelená VD Dalešice a řeka Mrtvice (Černá Hora)

cc BY NC SA

Přehrady

Funkce

- Akumulace vody
- Ochrana před povodní
- Transformace povodňové vlny
- Ochrana před suchem (nadržování průtoku)
- Ochrana před plovoucím ledem (dříve)
- Hydroenergetická
- Akumulace energie
- Sedimentační (retence kalů, splavenin)
- Rekreační

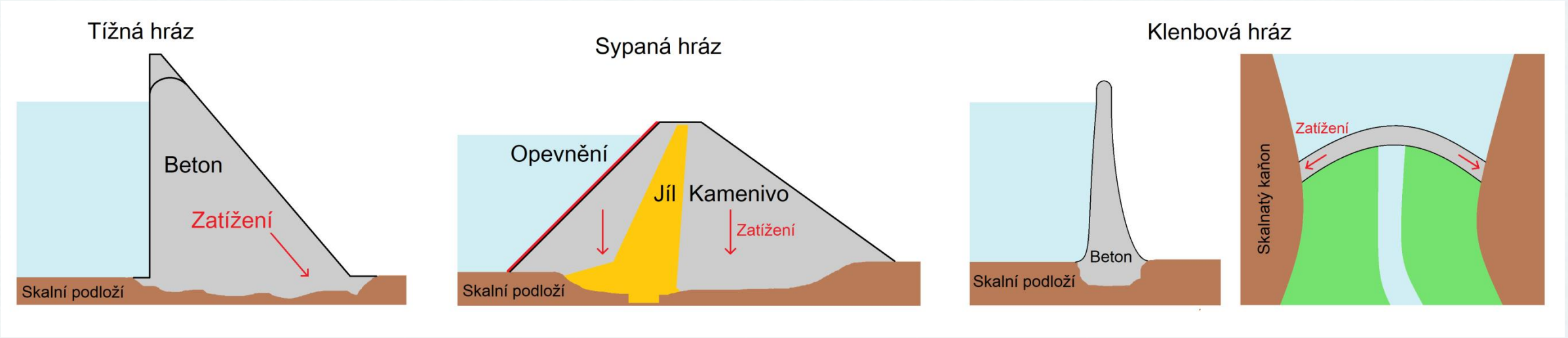


Hlavním objektem je hráz + bezpečnostní přelivy

odběrné věže, hydroelektrárny, norné stěny, revizní štoly a vrty, vývařiště, dům hrázného

cc BY NC SA

Konstrukce přehradních hrází



Tížná hráz

- Nejčastější betonová hráz v ČR
- Zatížení přenášené do podloží
- Velký objem betonu
- Působí svou vahou
- Např. Mohelno, Vír, Hněvkovice

Sypaná hráz

- Malý sklon návodní a vzdušné strany
- Stavba hutněním v místě dostupného materiálu
- Těsnění jílovým jádrem
- Potřeba betonového přepadu
- Např. Dalešice, Slezská Harta

Klenbová hráz

- Nejmenší spotřeba betonu (skořepina)
- Vhodná pro hluboké kaňony
- Zatížení přenášené do stěn kaňonu
- V ČR pouze nádrž Vrchlice
- Např. Hoover Dam, Pivská přehrada

cc BY NC SA



VD Slezská Harta



VD Vír



Pivská přehrada
(Černá Hora)

cc BY NC SA

Zdroje

1. https://www.usgs.gov/media/images/all-earths-water-a-single-sphere
2. *Klimatická změna.cz* [online]. 2023 [cit. 2023-09-02]. Dostupné z: https://www.klimatickazmena.cz/cs/casova-rada/?graph=29
3. *Český hydrometeorologický ústav* [online]. 2023 [cit. 2023-09-02]. Dostupné z: https://www.chmi.cz/historicka-data/pocasi/mapy-charakteristik-klimatu
4. *Infomet - informační web ČHMÚ* [online]. 2023 [cit. 2023-09-02]. Dostupné z: http://www.infomet.cz/index.php?id=read&idd=1641468551
5. VIZINA, Adam, Radek VLNAS, Martin HANEL, Ladislav KAŠPÁREK, Eva MELIŠOVÁ, Adam BERAN, Roman KOŽÍN a Filip STRNAD. Hydrologická bilance a disponibilní vodní zdroje v České republice v době hydrologického sucha. *Vodohospodářské technicko-ekonomické informace* [online]. 2017, **60**(4) [cit. 2023-09-02]. ISSN 03228916. Dostupné z: doi:10.46555/VTEI.2017.05.001
6. *Klimatická změna.cz* [online]. 2023 [cit. 2023-09-02]. Dostupné z: https://www.klimatickazmena.cz/cs/?l=33
7. Je hydrologická bilance lesních povodí ovlivňována více klimatickými, nebo vegetačními faktory? *Ochrana Přírody* [online]. 2020, **2020**(6), 1-3 [cit. 2023-09-02]. Dostupné z: file:///D:/Xdownload/hydrologicka%CC%81%20bilance%20(1).pdf
8. *Klimatická změna.cz* [online]. 2023 [cit. 2023-09-02]. Dostupné z:https://www.klimatickazmena.cz/cs/casova-rada/?graph=28
9. PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. 5. aktualizované a doplněné vydání. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2015. ISBN 978-80-7080-928-0.
10. KOPÁČEK, Jiří. *Vody i lesy Šumavy se zotavují* [online]. 2018, **97**(1), 1-2 [cit. 2023-09-02]. Dostupné z: https://vesmir.cz/downloadfile.html?d=21705&f=28162&hash=aa30f792e2094d80b046d7edb8037ef9a361db5c12d703fe1cba497704d772d290d05cb9dc7aeed9d773388f32536f946a3e49bee11214162ac80b5d4aa6a1c2
11. VENERA, Zdeněk. *Kolik je podzemní vody v České republice* [online]. In: . Praha, 2016, s. 1-49 [cit. 2023-09-02]. Dostupné z: http://download.arcdata.cz/konf/2016/prednasky/PDF/Venera_CGS.pdf
12. *Brněnské vodovody a kanalizace* [online]. Brno, 2023 [cit. 2023-09-02]. Dostupné z: https://www.bvk.cz/media/fotogalerie/brezovske-vodovody
13. SLAVÍK, Josef. *Březovský vodovod - voda pro brno*. GEOtest. Brno, 2020. Dostupné také z: https://docplayer.cz/2089035-Brezovsky-vodovod-voda-pro-brno-josef-slavik.html

CC BY NC SA

Magisterský studijní program JADERNÁ ENERGETIKA vznikl za přispění



Financováno Evropskou unií
NextGenerationEU



NÁRODNÍ PLÁN OBNOVY



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

NPO_VUT_MSMT-16609_2022

CC BY NC SA


VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ
V BRNĚ

Financováno Evropskou unií
NextGenerationEU

NÁRODNÍ PLÁN OBNOVY

MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FAKULTA CHEMICKÁ

FAKULTA STAVEBNÍ

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

Přednáška magisterského studijního programu JADERNÁ ENERGETIKA

Technologie a analýza vody

7. Úprava surové vody

Fakulta chemická

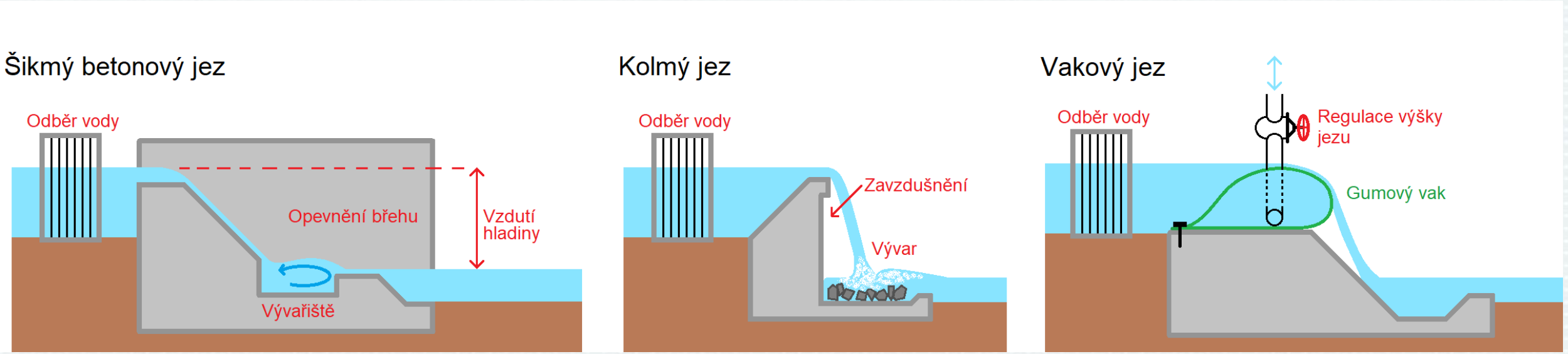
Silvestr Figalla

16.11.2023

CC BY NC SA

Odběr surové vody

- Způsob a místo odběru má vliv na kvalitu vody – obsah nečistot, teplota, oživení, pH
- Odběry spodních vod (vrty, studny) hlavně pro účely zásobování pitnou vodou
- Pro JE je zásadní stabilní odběr povrchových vod – reálné bezpečnostní riziko
- Pro odběry vody v tomto rozsahu je nutné **vzdouvací zařízení** (jez, přehrada)
- Odběr realizován čerpací stanicí po předúpravě vody (česle, lapáky kamení a písku)



cc BY NC SA



Šikmý „jez“ Nádrž Podhradí - Moravice

cc BY NC SA



Vakový jez Filipovo – Hron

cc BY NC SA

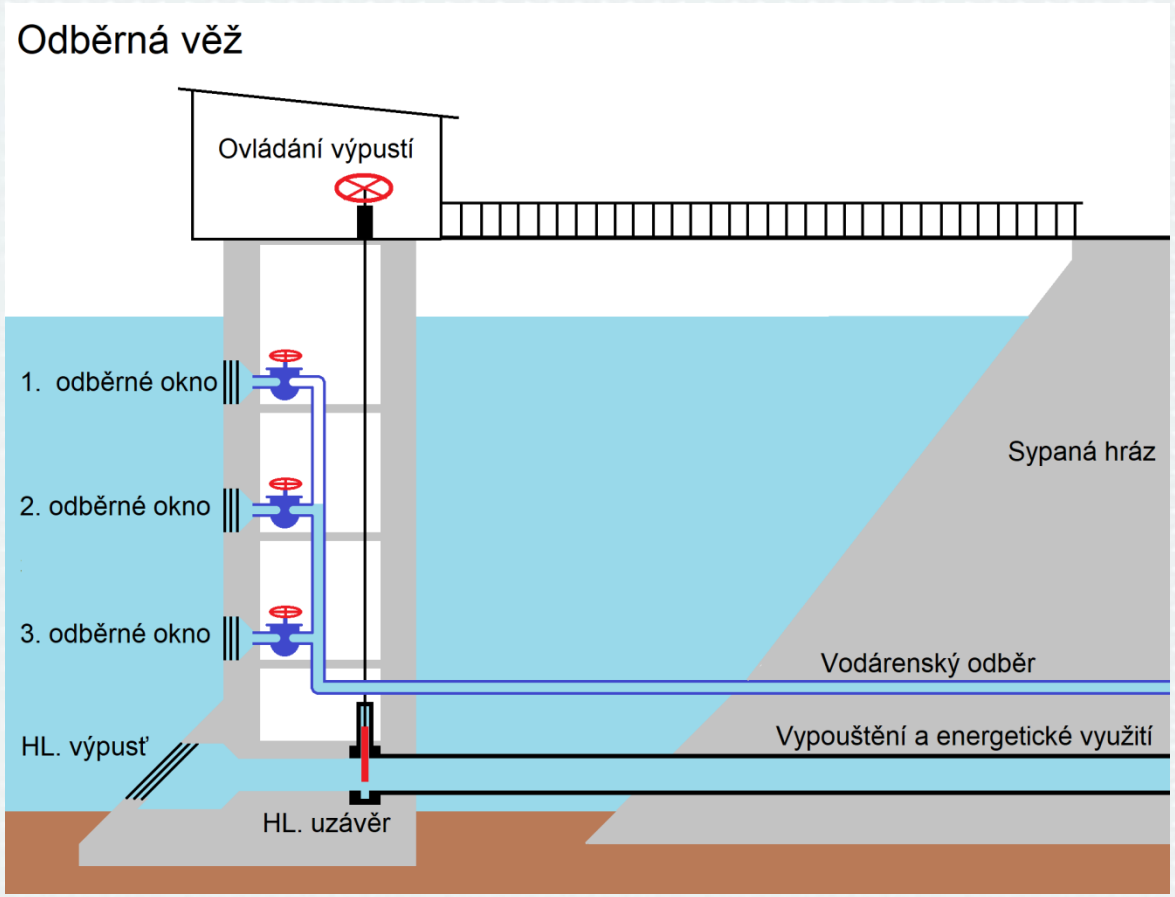


Kolmý jez Bílovice nad Svitavou - Svitava

cc BY NC SA

Odběr vody z nádrží

- Vodárenské odběry – řiditelná hloubka odběru z tělesa hráze nebo odběrných věží
- Odběr vody z břehu nádrže – čerpací stanice





VD Šance

cc BY NC SA

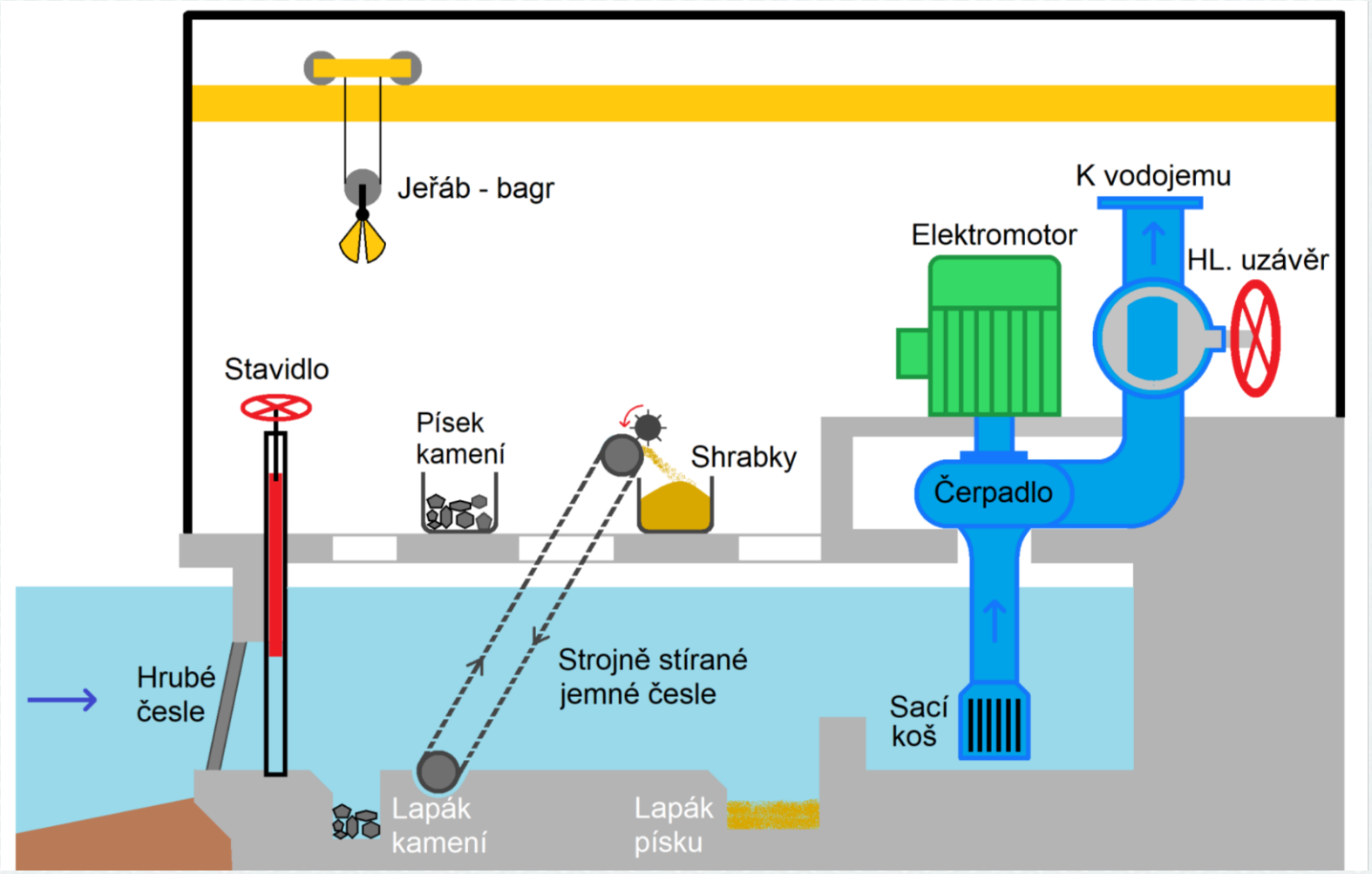
[1]



cc BY NC SA

Břehový odběr – čerpací stanice

- Odběrné místo je často položené nad úrovní hladiny – nutnost vodu čerpat
- Voda dopravovaná do gravitačních vodojemů a akumulačních nádrží (Dukovany)



cc BY NC SA

[2]



Čerpací stanice JE Dukovany na VD Mohelno

cc BY NC SA

[2]



Čerpací stanice JE Dukovany: 4x 1440 m^3/h 1,32 MPa

BY NC SA

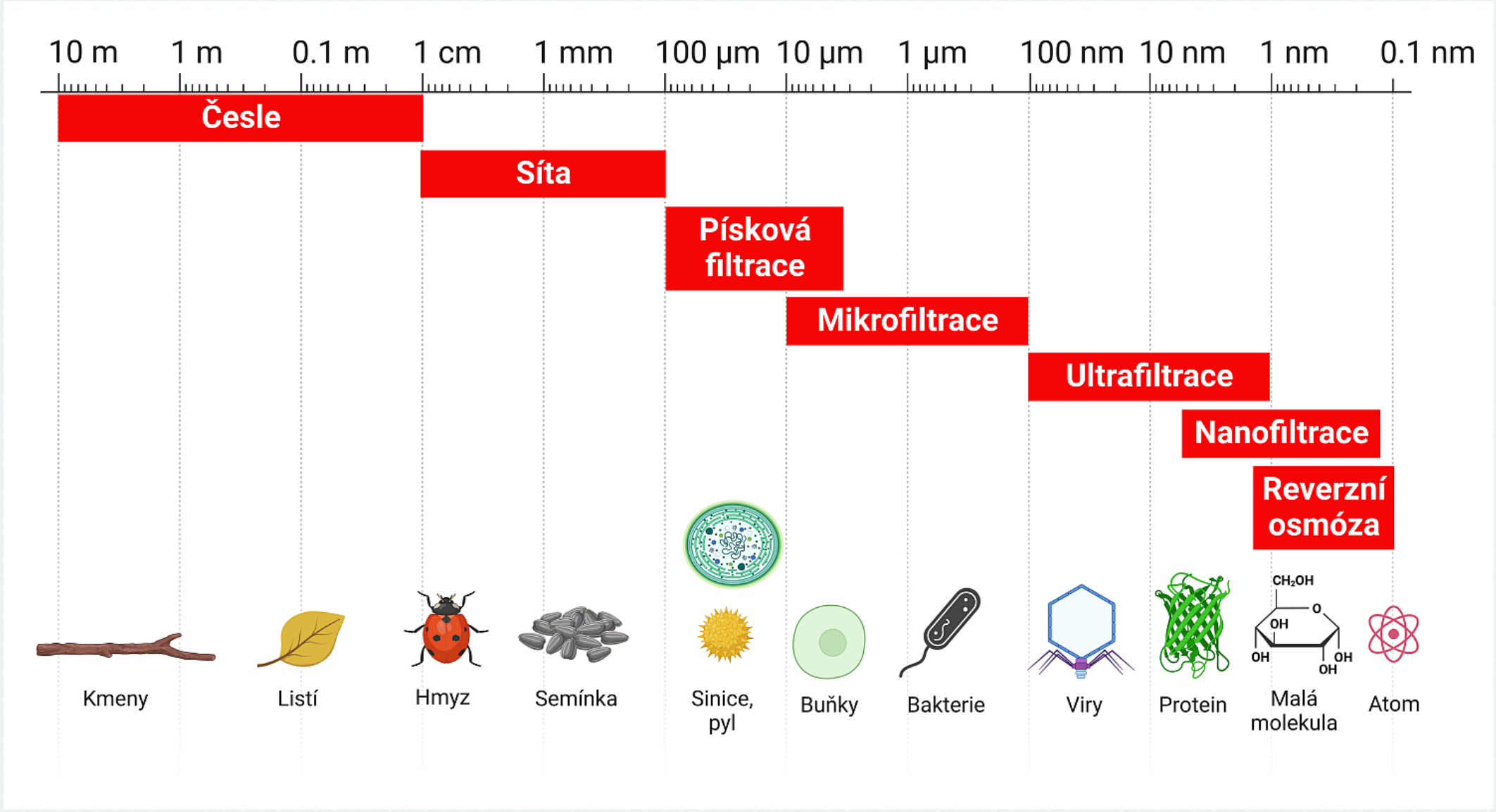
Nečistoty v surové vodě

- Surová voda je heterogenní směs obsahující nečistoty o velikosti desetin nm až metrů (10 řádů)
- Obsahuje látky rozpuštěné i suspendované
- Organickou i anorganickou složku
- Znečištění plovoucí i sedimentující
- Neživou, ale i živou složku
- Obsah znečištění představuje u přírodních vod obvykle do 0,1 %hm. vody
- Procesy odstranění příměsí jsou technologií velmi malých množství a koncentrací

→**Získání technologické až ultra čisté vody vyžaduje mnohastupňový separační proces**

- Stupně čištění se číslují od vstupu vody do systému

CC BY NC SA


10 m
1 m
0.1 m
1 cm
1 mm
100 µm
10 µm
1 µm
100 nm
10 nm
1 nm
0.1 nm
Česle
Síta
Písková filtrace
Mikrofiltrace
Ultrafiltrace
Nanofiltrace
Reverzní osmóza
Kmeny
Listí
Hmyz
Semínka
Sinice, pyl
Buňky
Bakterie
Viry
Protein
Malá molekula
Atom

CC BY NC SA

Česle

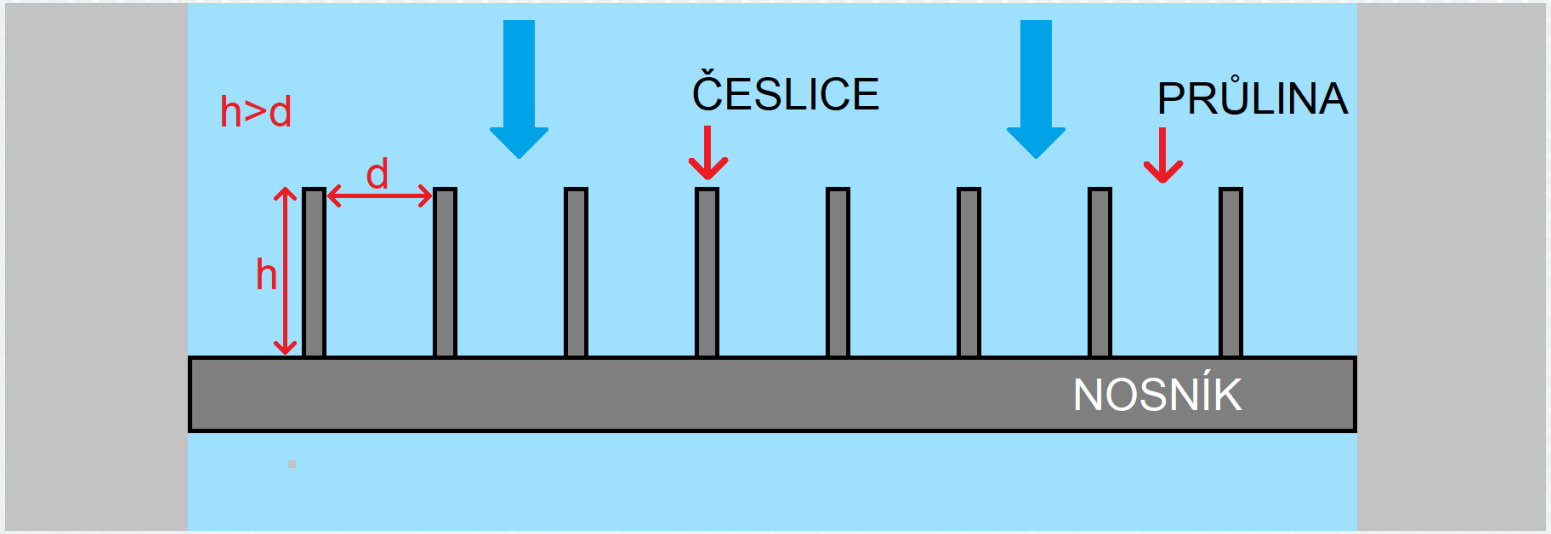
- Většinou první stupeň úpravy surové vody při jejím odběru scezování přes česle
- Filtrace přes přepážku – **povrchová filtrace**
- Zatížení česlí ovlivněno nejen kvalitou surové vody, ale i umístění vstupního objektu
- U břehových odběrů z jezů a přehrad je hromadění nečistot na hladině dáno převládajícím směrem větru, vodního proudu, u ledových ker také stratifikace vody (teplota)
- Česle se dělí dle mezery mezi česlicemi na hrubé střední a jemné
- Čištění může být ruční u velkých odběrů strojní
- Ucpání vstupních česli může vést k havárii (v ČR nevyšší riziko představuje led) u možských odběrů hejna ryb, řasy)
- Na klidné vodě (přehrady), může být předřazena norná stěna nebo odběr pod hladinou

  → eliminace plovoucího znečištění hl. větve a listí

CC BY NC SA

Hrubé česle

- Součástí vstupního objektu čerpacích stanic nebo náhonů
- Mají za úkol odolat kinetické energii nejhrubších nečistot ve vodě jako ledové kry, plovoucí kmeny, balvany, zdechliny
- Chrání před poškozením střední a jemné česle, síta
- Jsou složeny z ocelových **česlic** obdélníkového tvaru, šíře **průlin** typicky **80-120 mm**
- Konstrukce musí být robustní, jsou mnohdy trvale pod hladinou, bez možnosti vizuální kontroly
- Musí být schopny odolat hydrostatickému tlaku při maximální hladině (případ úplného ucpání)





Hrubé česle
JE Dukovany

[3]

cc BY NC SA

Střední česle

- Šíře průlin 10-25 mm, kulatý nebo obdélníkový průřez
- Chrání před přetížením, ucpáním a poškozením jemné česle (většinou strojní)
- V našich podmínkách hlavně záchyt listí, šišky, ryby, plovoucí odpadky (**shrabky**)
- Navrhovaná rychlost průtoku:

  Minimální u< 0,5 $m.s^{-1}$ (sedimentace shrabků)

  Optimum u= 0,8 až 1 $m.s^{-1}$

  Maximální u> 1,5 $m.s^{-1}$ (protlačování shrabků)




[4]


[4]

BY NC SA

Jemné česle

- Průliny 2- 8 mm, prakticky vždy mechanicky stírané, čištěné, kontinuálně pracující
- Funkce: ochrana čerpací soustavy před poškozením
- Velikost průlin menší jak mezera mezi oběžným kolem čerpadla a skříní (voluty)
- Celá řada principů, vrchem i spodem stírané, čištěné rotujícím kartáčem, ostřikem nebo vzduchem, nekonečné samočistící česle – česlicové řetězy
- Mnoho principů shodných s kontinuálně čištěnými filtry jen větší průliny – štěrbiny


[4]

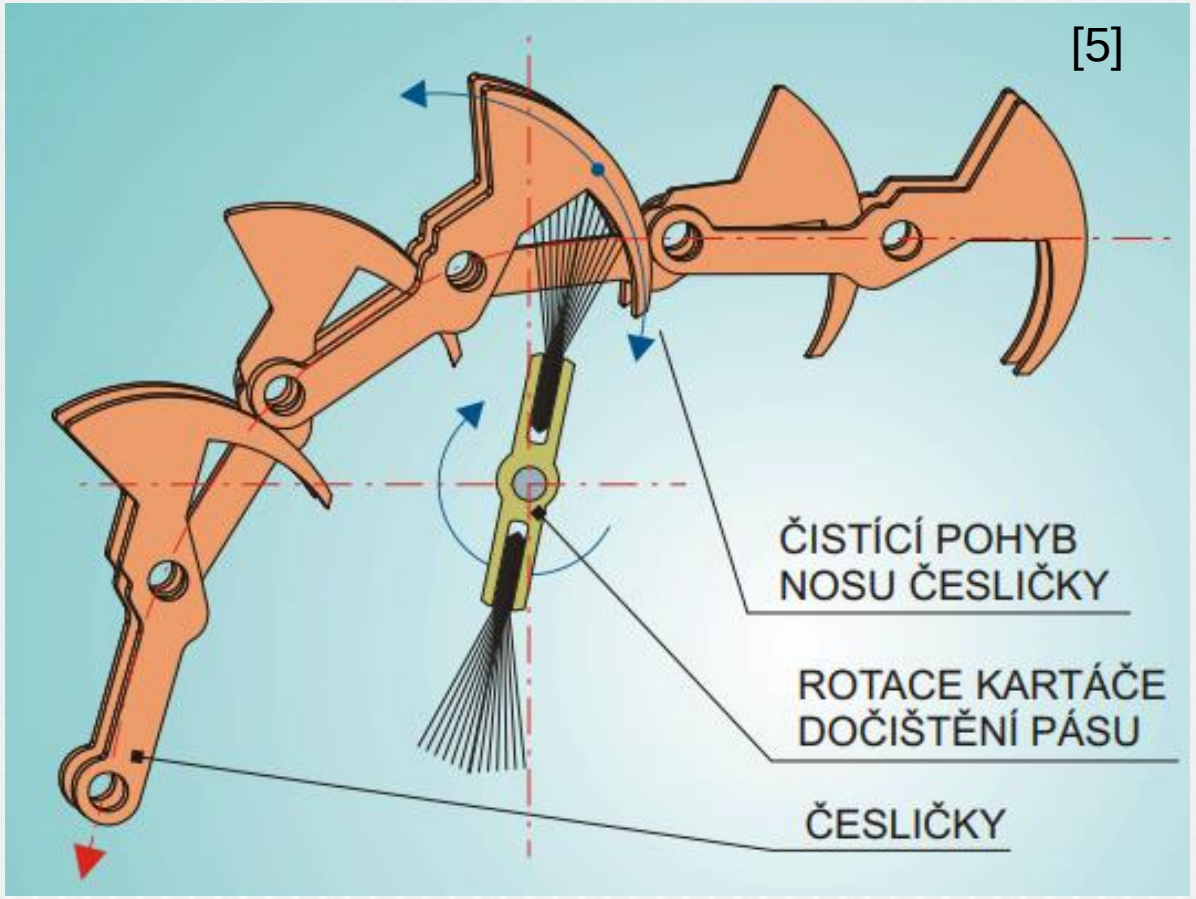

[4]


[4]

cc BY NC SA

Samočistící česle

- Kontinuální filtrace přes obíhající česlicový pás – řetěz (velmi časté na ČOV)
- Zuby česlic nesoucí znečištění se v horní úvrati sklopí, shrabky jsou ometány kartáčem





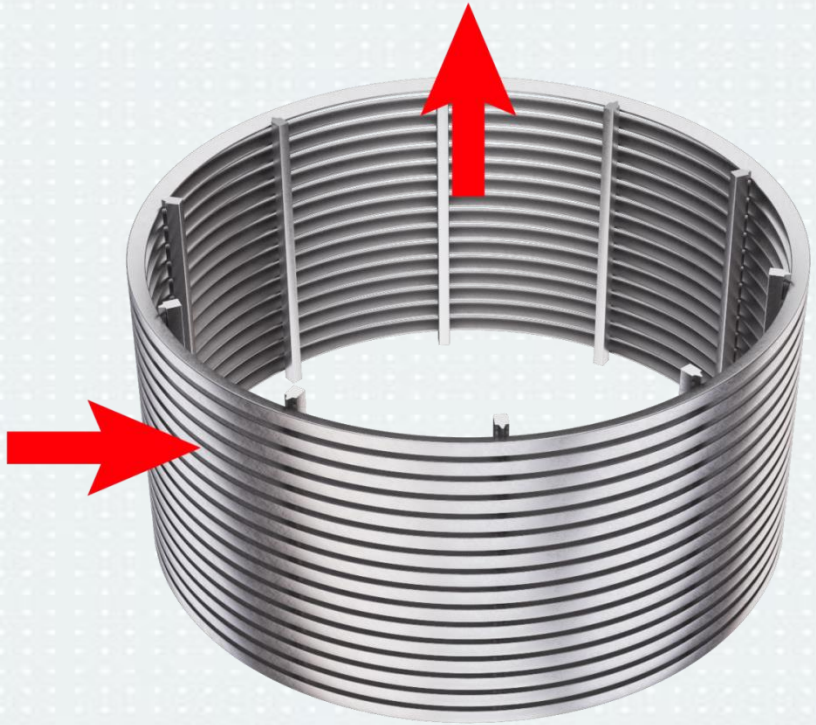
cc BY NC SA

Filtry a mikrosíta

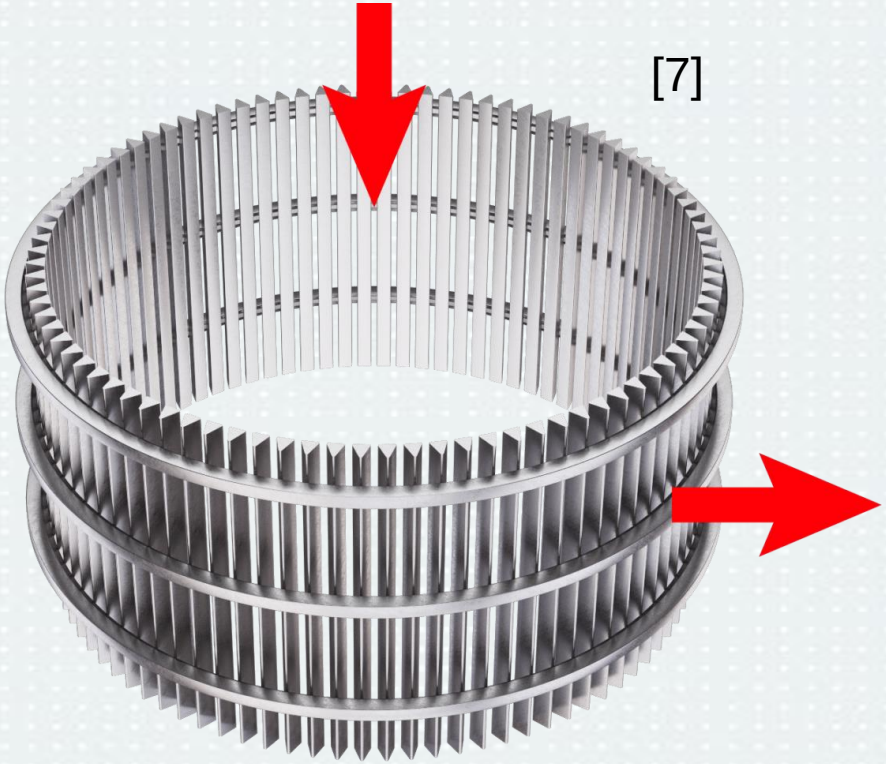
- Současným trendem v čištění odpadních i surových vod je filtrace na kontinuálních sítech
- Náhrada jemných česlí, nebo jako další stupeň (průliny 5- 0,02 mm)
- Filtračním prvkem jsou pletená nerezová síta nebo svařovaná štěrbinová síta
- Štěrbinová síta – nevýhoda malá průtočná plocha oproti pletenině, ale velmi robustní–stíratelné
- Vždy vybaveno systémem kontinuálního čištění někdy i vymačkáváním shrabků (šnekové lisy)

[6]



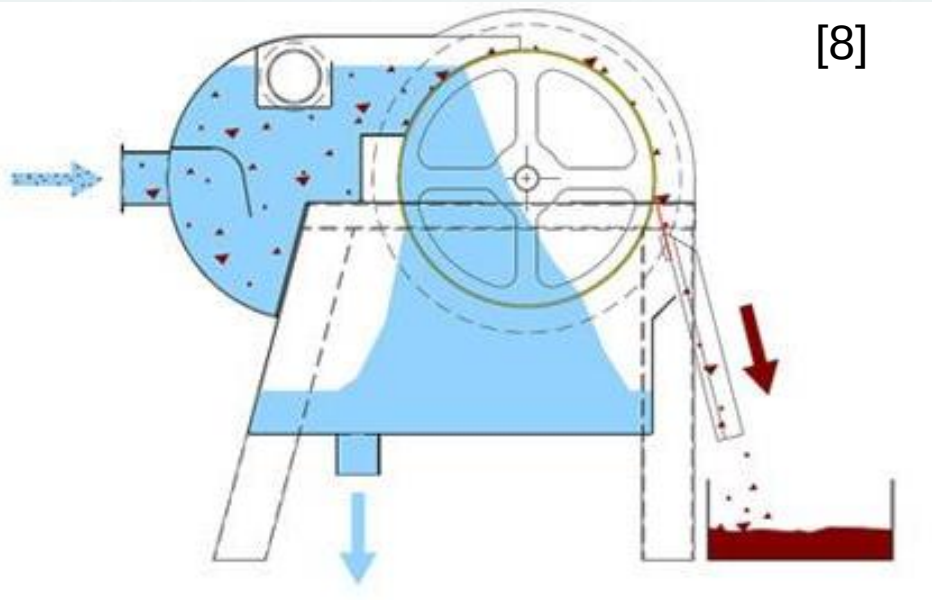


[7]

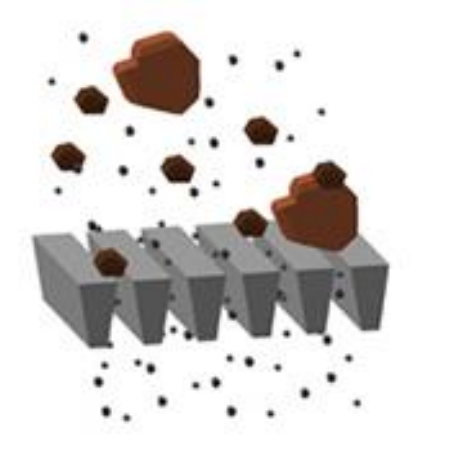


cc BY NC SA

Rotační síta vnější nátok



[8]



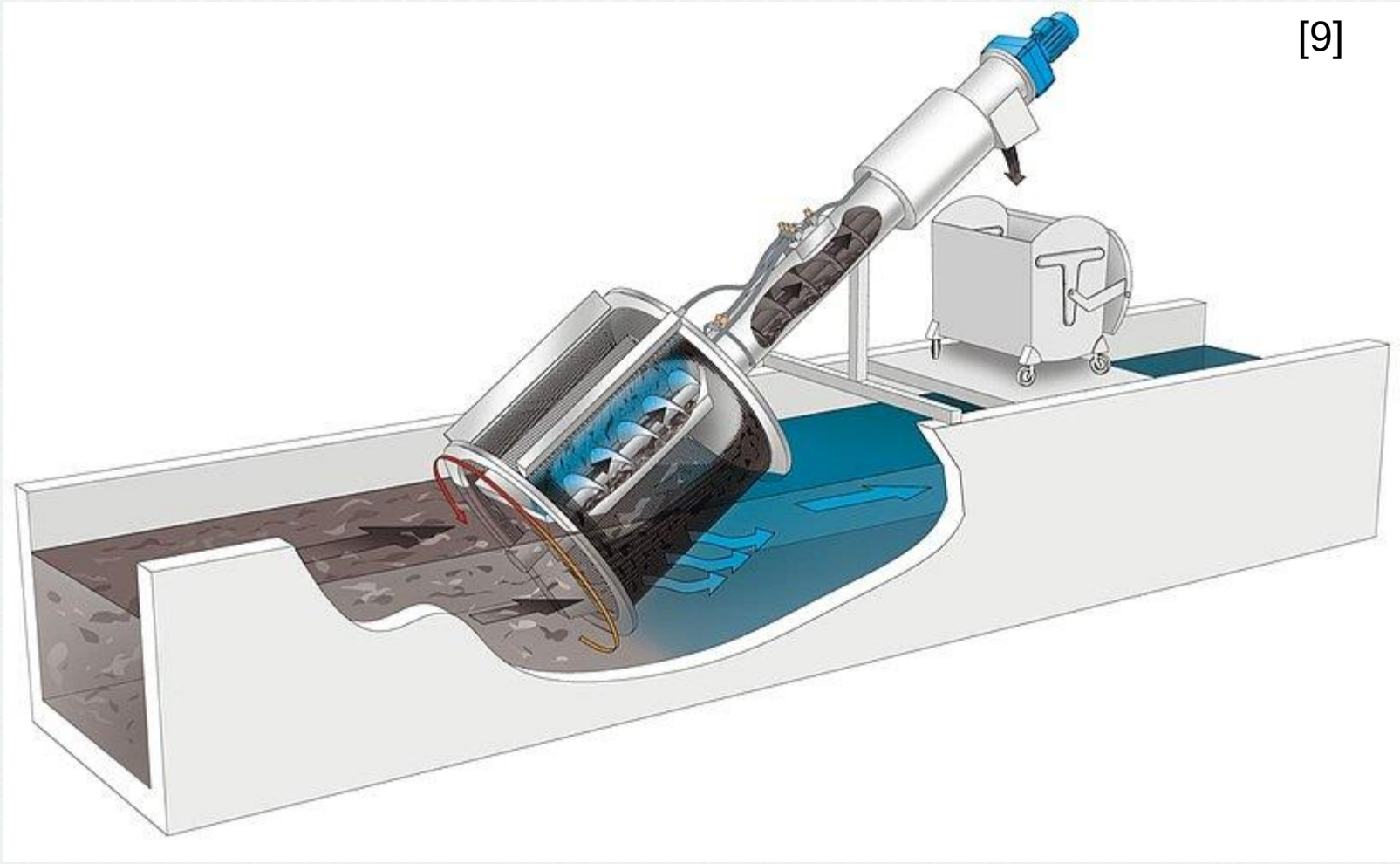


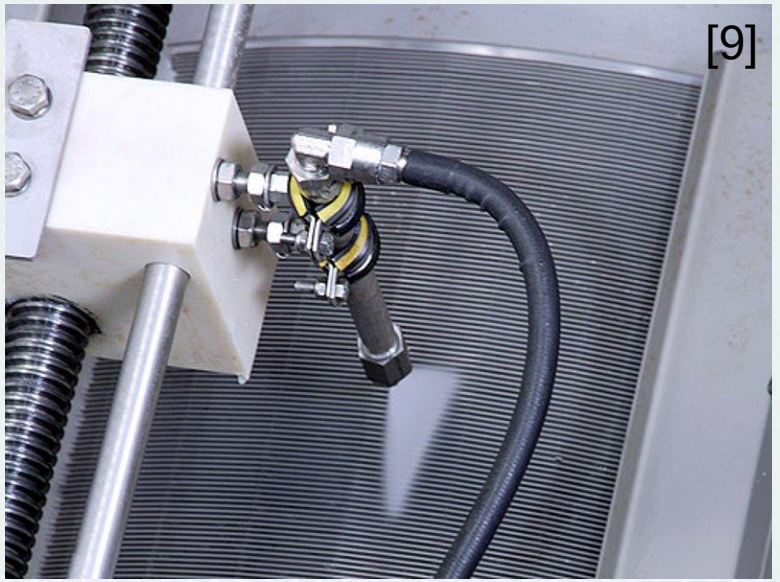
[8]

cc BY NC SA

Průtočné bubnové síto / česle – vnitřní nátok

- šneková doprava a vymačkání tuhých shrabků


[9]

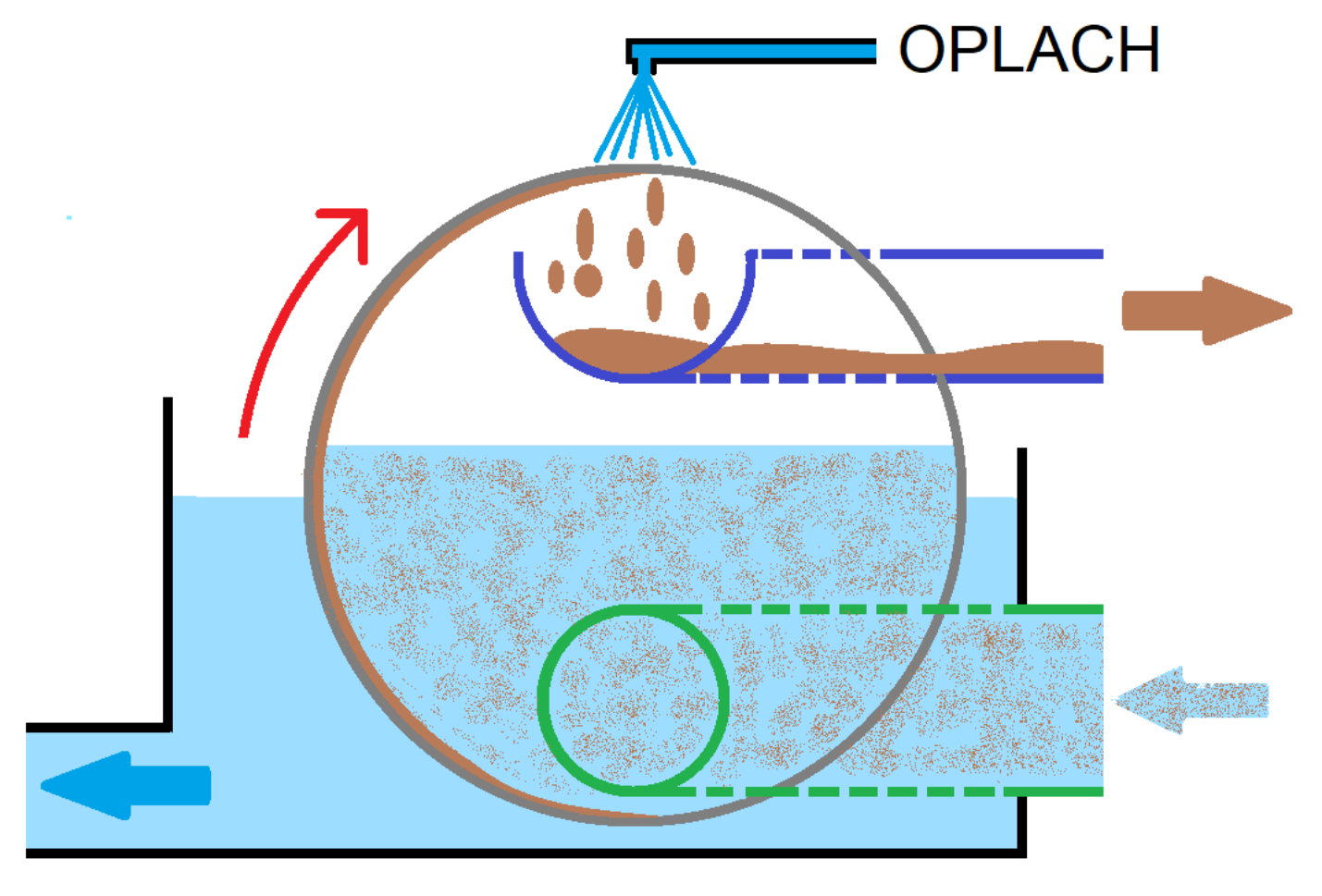

[9]

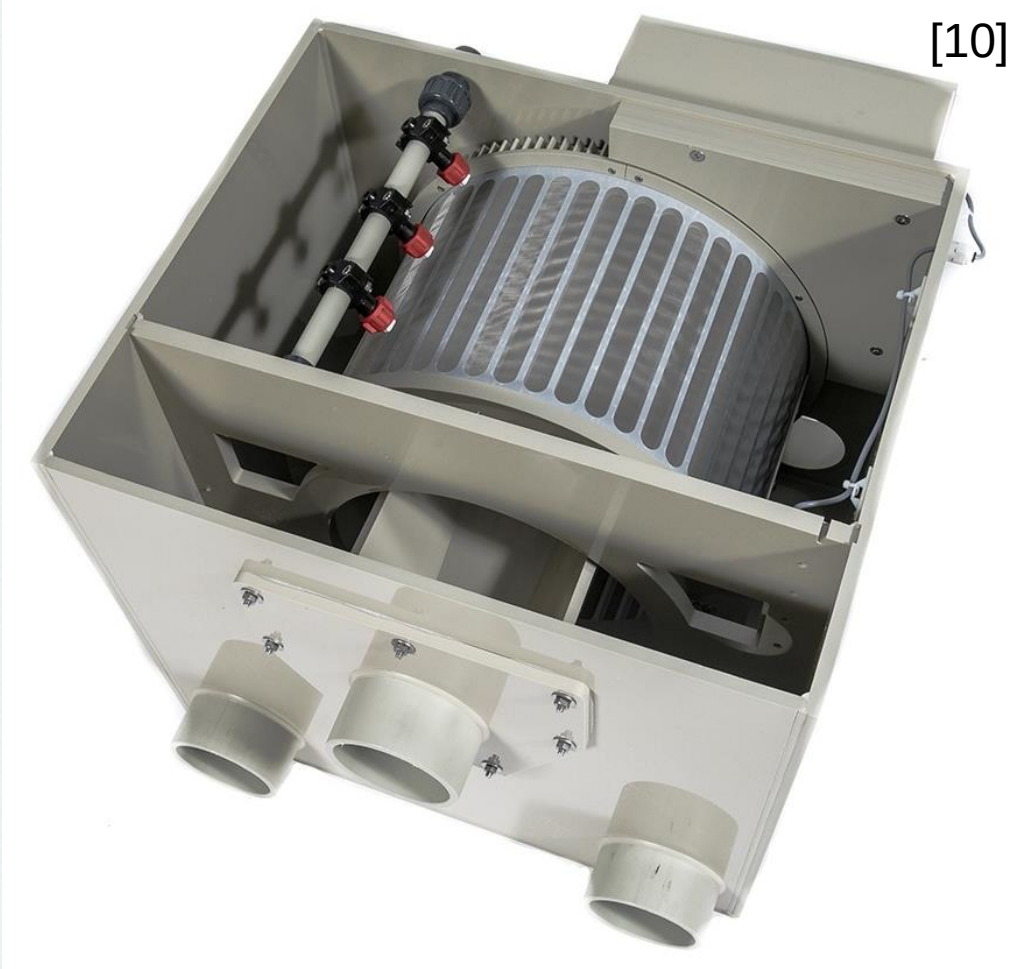

[9]

BY NC SA

Rotační síta – vnitřní nátok

Jemné filtrační tkaniny odplavování tekutého kalu





[10]

cc BY NC SA

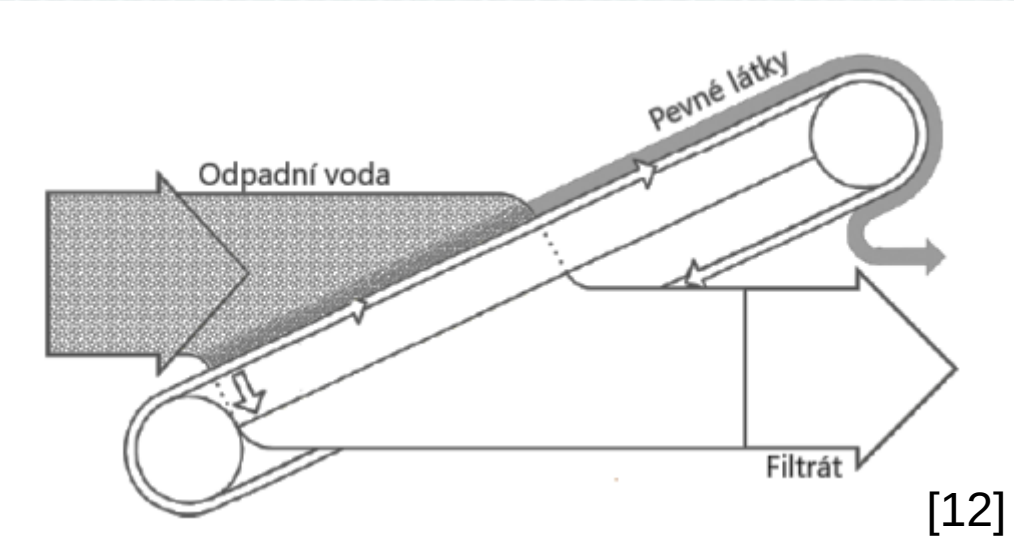


[11]

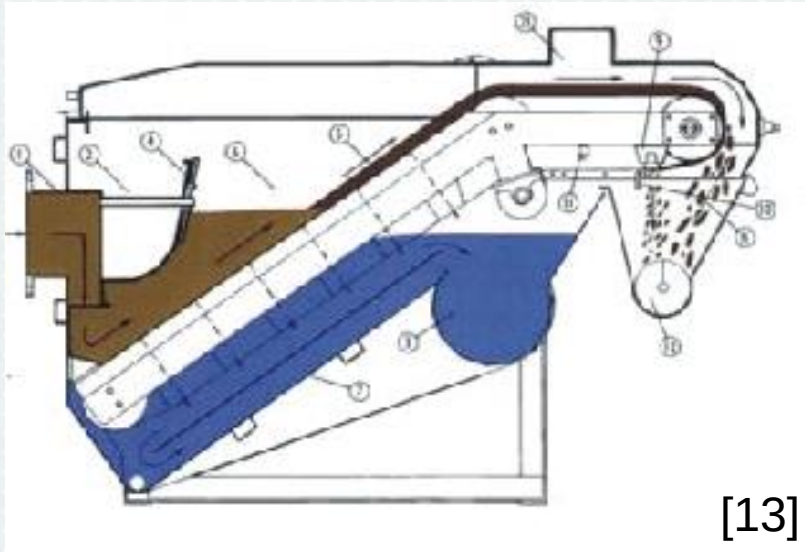
cc BY NC SA

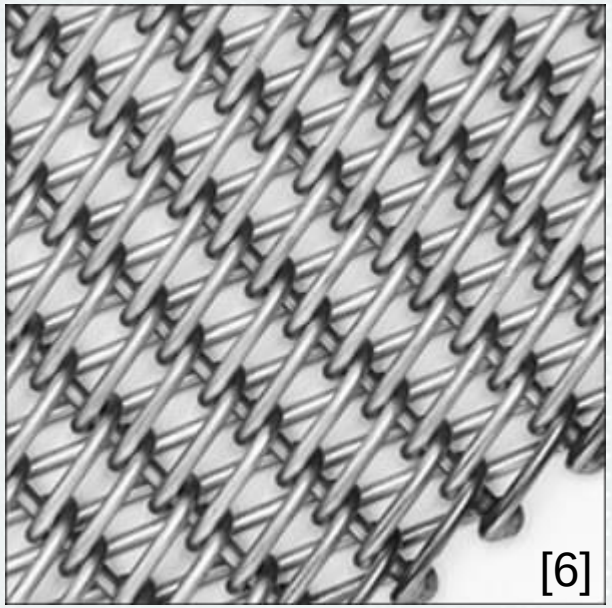
Sítopásové filtry

- Obdobné jako samočistící česle ale filtrace přes tkaný drátěný filtr - pás
- Výhodou je velká průtočná plocha v porovnání se štěrbinovým sítem (cca 50 % plochy pásu)
- Vhodné pro větší průtoky relativně čisté vody – čerpací stanice
- Méně časté pro mechanickou složitost (malou spolehlivost) v porovnání s rotačními síty



[12]


[13]


[6]

BY NC SA

Filtrace přes zrnité lože – Objemová filtrace

- Principiálně odlišný způsob v porovnání s filtrací přes filtrační přepážku tzv. **objemová filtrace**
- Nečistoty zachycovány v objemu filtrační náplně, ne pouze na povrchu
- Charakteristická je schopnost záchytu částic řádově menších než je zrnitost náplně

  → velká kalová kapacita při relativně malé tlakové ztrátě
- Jemnost filtrace dána zrnitostí náplně, řádově mm až um
- Filtrační účinnost je dána afinitou nečistot k náplni, elektrostatickou interakcí i čistě mechanicky
- Filtry mohou být **otevřené – gravitační** nebo **uzavřené – tlakové**
- Průtok filtrátu na otevřených filtrech vždy ve směru gravitace
- Tlakové filtry protékané také zespoda nahoru
- Filtrační náplň uniformní nebo i s řízenou distribucí velikosti částic a jejích hustot
- Filtrační náplň se regeneruje praním – nespotřebovává se
- Odpadem je kal ve vodě o malé sušině, doprava potrubím na další zpravování (zahuštění)
- Filtry pracují diskontinuálně v cyklech → vždy paralelní řazení minimálně dvou jednotek

Objemové filtry

- Filtračním médiem je typicky písek o zrnitosti 0,8-1,2 mm (kompromis mezi rychlostí a účinností)
- Tlakovou ztrátu na zrnitém loži pro laminární proudění popisuje Koženého – Cermanova rovnice:

$$\frac{\Delta p}{L} = -\frac{180\mu}{\Phi^2 D^2}\frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3}u_s$$

Δp: tlaková ztráta, L: výška vrstvy, μ: viskozita, ε: mezerovitost, ϕ: sféricita částic, D: průměr částic, u_s: *rychlost proudění v prázdné koloně*

- Viskozita zahrnuje vliv teploty → v zimě je filtrace obtížnější (navrhuje se na zimní teploty)
- Nejmenší tlakovou ztrátu mají kulovité částice
- S klesajícím rozměrem částic roste tlaková ztráta
- Dobrý filtrační materiál má uniformní distribuci velikosti částic (velká mezerovitost) a sféricitu ≈1
- Intenzita procesu vyjadřována jako **povrchové zatížení** typicky 5-15 $m^3.m^{-2}.h^{-1}$ tj. **$m.h^{-1}$**

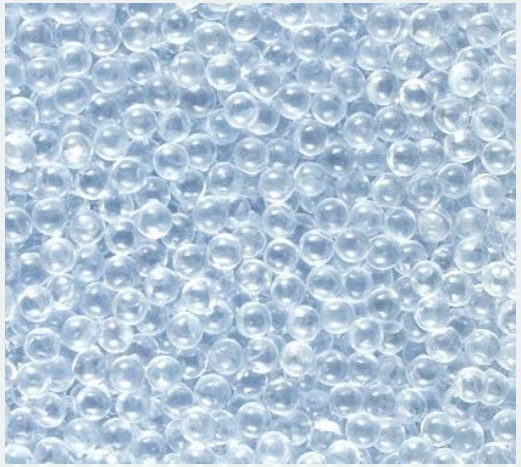
CC BY NC SA

Filtrační materiály

- Typicky využívaný křemičitý filtrační písek FP1 (D=0,5–1 mm) a FP2 (D=1–1,6 mm)
- Mletý antracit (D= 2,5–4 mm), dolomit, pemza
- Syntetické filtrační materiály jako Filtralite, skleněné kuličky, drcené sklo
- Důležitým parametrem je otěruvzdornost a hustota (odolnost během fluidního praní)
- Filtry bývají tzv. **multimediální** → více typů nebo zrnitostí ve vrstvách nad sebou
- U filtrů s tokem ve směru gravitace se materiál přirozeně rozvrství od nejmenších po největší částice tj. **opačně než by bylo vhodné** pro maximum **kalové kapacity** náplně

  → Multimediální filtry složeny s materiálů o různé velikosti částic a hustotě
- Typicky jde o kombinaci hrubšího antracitu menší hustoty (ρ=1,4) a jemný písek (ρ=2,6)



cc BY NC SA

Pískové filtry návrhové parametry

- Gravitační filtry jsou hlavně doménou úpraven pitné vody (bude později)
- Pro úpravu technologické vody dominují tlakové pískové filtry
- Činnost a výkon filtru popisují parametry:
  - **Zatížení:** množství vody prošlé plochou filtru , udává prostorovou náročnost technologie, jednotka $m.h^{-1}$
  - **Filtrační délka:** objem vody prošlý plochou filtru v jednom cyklu, umožňuje srovnání různých náplní nebo podmínek mezi sebou, jednotka: $m^3.m^{-2}$ (m)
  - **Délka filtračního cyklu:** minuty až dny podle znečištění a přípustné tlakové ztráty
  - **Tlaková ztráta:** obvykle vyjádřena v metrech vodního sloupce
  - **Užitečná výroba filtru:** (celkové množství filtrátu mínus objem prací vody)
  - **Kalová kapacita:** objem zachytitelného kalu na jednotku náplně ($kg.m^{-3}$)
  - **Prahová fluidizační rychlost náplně:** souvisí se spotřebou prací vody
  - **Filtrační účinnost:** procento odstraněného znečištění dle stanovovaného parametru
  - **Zákal filtrátu**

cc BY NC SA

Tlakové pískové filtry

Konstruovány jako stojaté nebo ležaté tlakové nádoby

Přetlak na vstupu konstantní (klesající výkon) nebo proměnný pro dosažení konstantního průtoku

Pracovní tlak typicky 200-500 kPa

Praní náplně protiproudně prací vodou a stlačeným vzduchem (fluidizace náplně, otěr nečistot)

Výška filtrační náplně cca 1-1,5 m (větší nemá smysl)

V mezidně filtru scezovací orgán ve formě filtračních hlavic (zádrž média a rozvod vody/vzduchu)

Filtry zapojeny minimálně po dvou paralelně, spojené přes vícecestné armatury



[14]

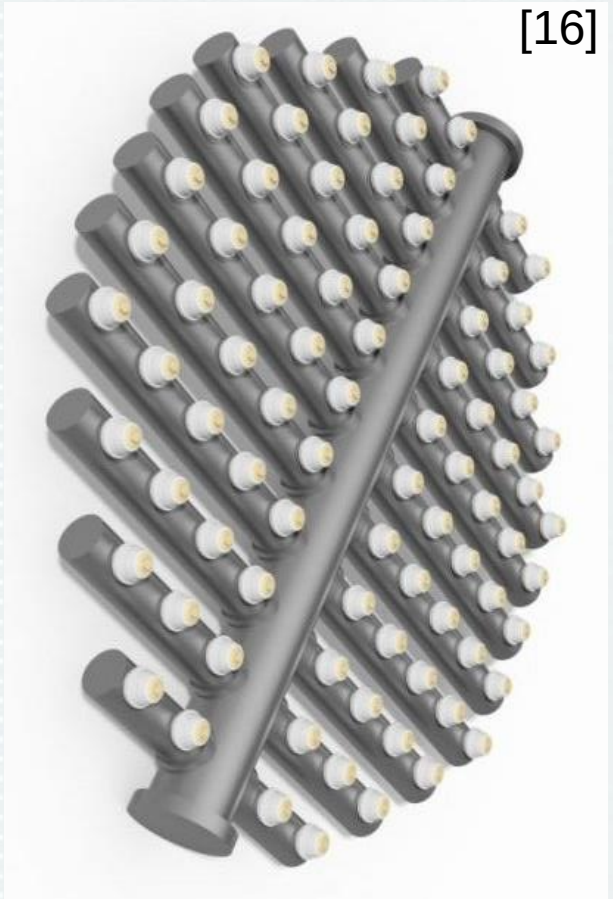

[15]

BY NC SA

Konstrukce filtru

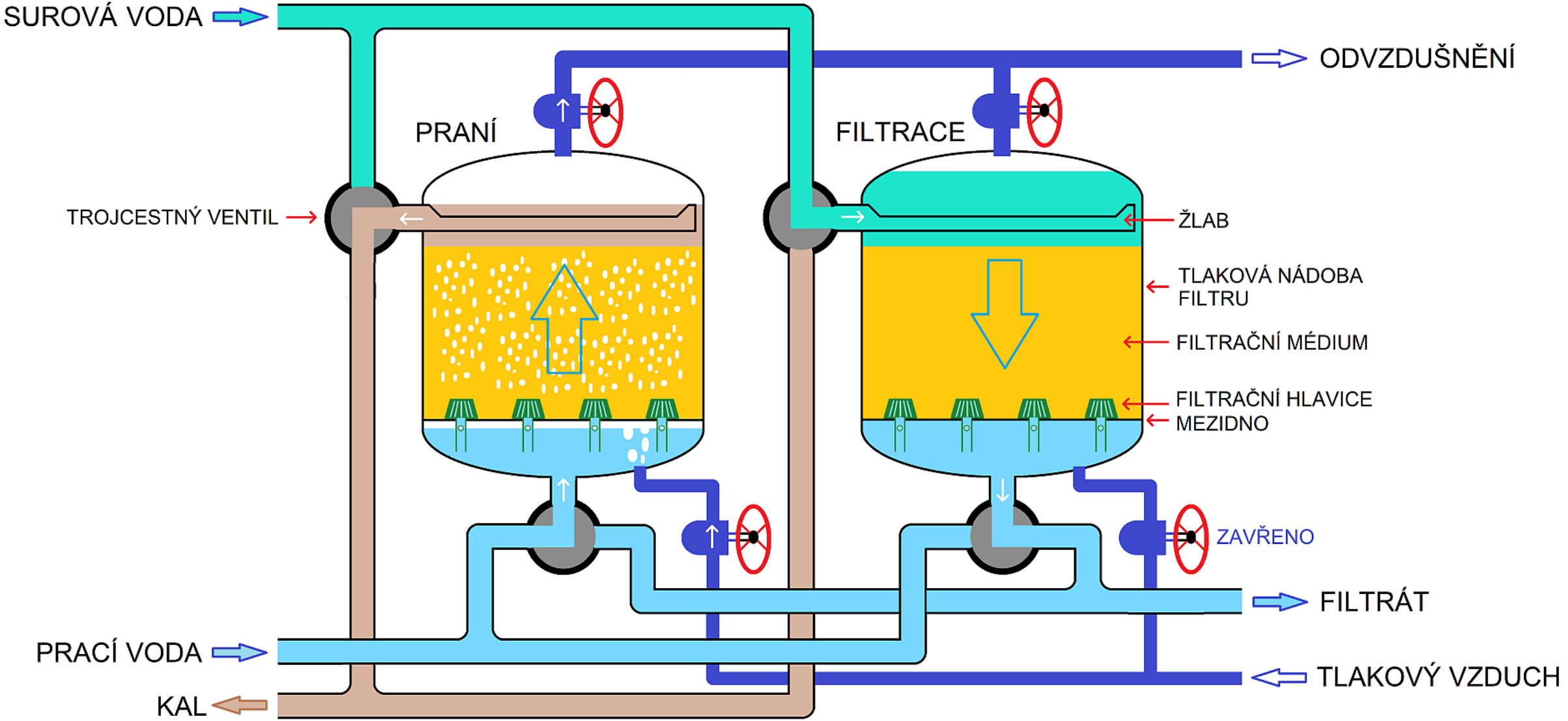
- Voda z hora přiváděná a při praní odváděná žlabem nebo distributorem
- V mezidně rovnoměrně rozmístěny filtrační hlavice (filtrace vody od filtračního média)


[16]


[16]


[16]

cc BY NC SA


SUROVÁ VODA
ODVZDUŠNĚNÍ
PRANÍ
FILTRACE
TROJCESTNÝ VENTIL
ŽLAB
TLAKOVÁ NÁDOBA FILTRU
FILTRAČNÍ MÉDIUM
FILTRAČNÍ HLAVICE
MEZIDNO
ZAVŘENO
FILTRÁT
PRACÍ VODA
TLAKOVÝ VZDUCH
KAL

BY NC SA

Pracovní cyklus pískového filtru

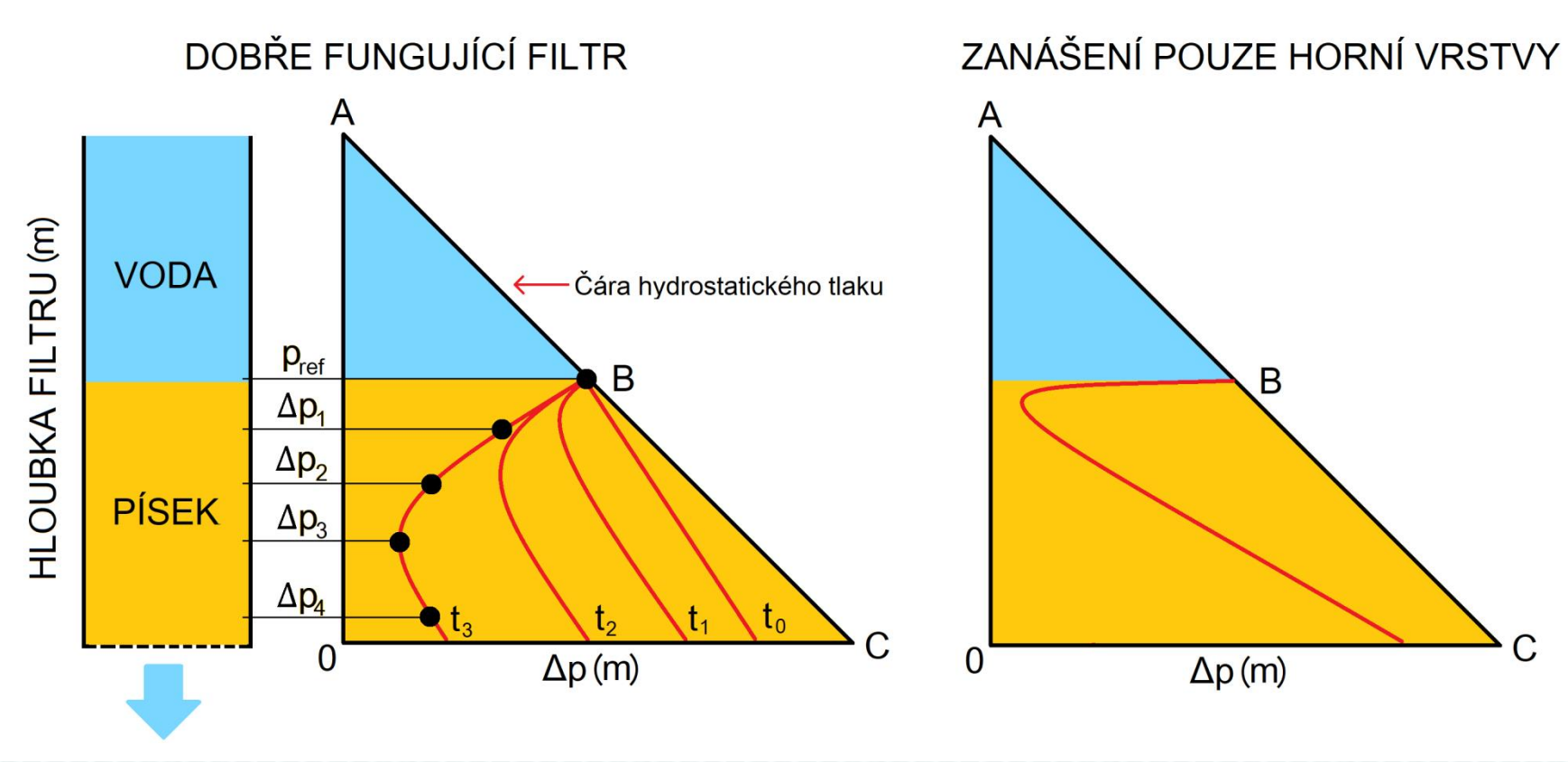
- Filtr pracuje do dosažení maximální tlakové ztráty nebo poklesu výkonu pod stanovenou mez
- Zachycené nečistoty jsou protiproudně vypírány v cyklu:
    1. Během praní přebírá funkci paralelně řazený filtr
    2. Náplň se rozvolní tlakovým vzduchem
    3. Praní současnou fluidizací vodou a vzduchem (otěr nečistot)
    4. Nečistoty jsou vymyty protiproudem vody do odpadu
    5. Praní ustane, náplň sedimentuje zpět (u multimediálního filtru se rozvrství)
    6. Filtr se zafiltrovává (filtrát jde ze začátku do odpadu do dosažení potřebné kvality)
    7. Filtr pracuje do dosažení maximální tlakové ztráty

- Při praní se spotřebuje 10-20 % vody vyrobené při pracovním cyklu (ztráty)
- Vymytý kal se dále zpracovává (zahušťuje sedimentací, na kalolisech, odstředěním a pod)
- Přepínání režimu bývá automatické, ventily ovládány elektropohony nebo pneumaticky
  → minimalizace chyby obsluhy

cc BY NC SA

Činnost pískového filtru

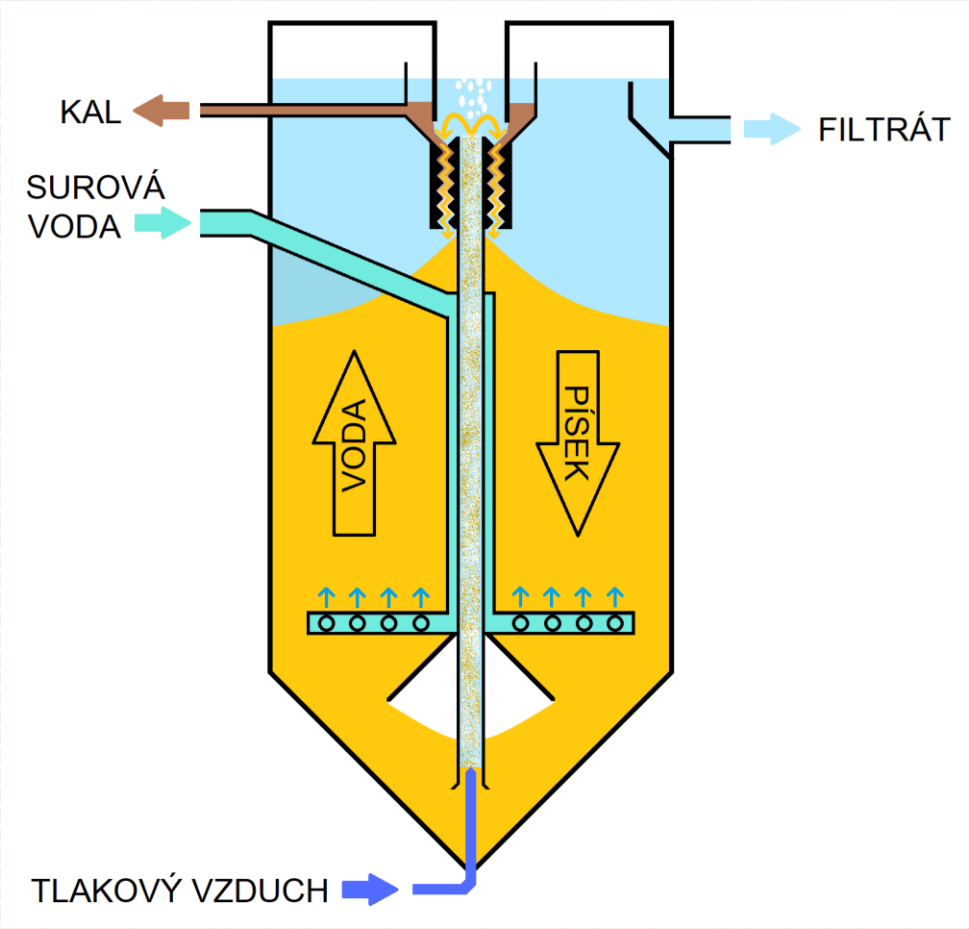
- Filtr se v ideálním případě zanáší v čase rovnoměrně od hladiny filtračního média do objemu
- Při nevhodně zvolené zrnitosti filtračního média vzniká filtrační koláč na povrchu
- Kalová kapacita zůstane nevyužita → časté praní, ztrátový provoz
- Průběh tlakové ztráty ve filtru zobrazují tzv. Michauovy křivky



cc BY NC SA

Kontinuálně prané filtry

- Praní i celou filtraci lze převést do kontinuálního režimu (filtry typu DynaSand)
- Filtrace proti směru gravitace zespoda nahoru, odpadá vodojem prací vody a zafiltrování
- Písek kontinuálně odsáván ze dna vzduchovým čerpadlem (mamutkou) a vracen zpět na povrch




[17]

BY NC SA

Zdroje

1. POVODÍ ODRY. *Vodní dílo Šance* [online]. 2019 [cit. 2023-11-22]. Dostupné z: https://infocentrumsance.pod.cz/vodni-dilo-sance/
2. ČEZ. *Virtuální prohlídky ČEZ* [online]. 2022 [cit. 2023-11-22]. Dostupné z: http://virtualniprohlidky.cez.cz/cez-dukovany/
3. *Potápěčský klub Třebíč* [online]. 2017 [cit. 2023-11-22]. Dostupné z: https://argusposeidon.cz/2017/06/07/pracovni-potapeni/
4. FONTÁNA R S.R.O. [online]. 2023 [cit. 2023-11-22]. Dostupné z: https://fontanar.cz/cz/vyrobni-program/
5. FONTANA R S.R.O. *Samočistící česle SČČ* [online]. 2009 [cit. 2023-11-22]. Dostupné z: https://fontanar.cz/doc_download/scc-cz-2009132302.pdf
6. EURO SITEX. [online]. 2023 [cit. 2023-11-22]. Dostupné z: https://www.eurositex.cz/
7. PROGRESS SCREENS. [online]. 2023 [cit. 2023-11-22]. Dostupné z: https://progress-screens.com/cs/produkty/svarovana-sterbinova-sita-pro-slot-cs/
8. EK HODONÍN. *Rotační síta* [online]. 2020 [cit. 2023-11-22]. Dostupné z: http://www.ekhodonin.cz/cz/5.ekologicka-vyroba/2.rotacni-sita/
9. HUBBER TECHNOLOGY. *HUBER Rotary Drum Fine Screen* [online]. 2023 [cit. 2023-11-22]. Dostupné z: https://www.huber-technology.com/products/screens-and-fine-screens/rotamatr-screens/huber-rotary-drum-fine-screen-perforated-plate-screen-rotamatr-ro2-rpps-star.html
10. DVS FILTERTECHNIEK. *TROMMELFILTER* [online]. 2020 [cit. 2023-11-22]. Dostupné z: https://www.dvs-filtertechniek.com/pp15-eco.html
11. BĚLEHRÁDEK, Martin. *Výroba Bubnového filtru* [online]. 2020 [cit. 2023-11-22]. Dostupné z: https://belehradek.cz/jezero/vyroba-bubnoveho-filtru/
12. MIVALT. *Sítopásové filtry* [online]. 2020 [cit. 2023-11-22]. Dostupné z: https://www.mivalt.cz/user_uploads/katalogy_pdf/S%C3%8DTOP%C3%81SOV%C3%9D%20FILTR_katalog_CZ.pdf
13. ASIO TECH. *SFT FILTR – jako základ nového uspořádání ČOV* [online]. 2012 [cit. 2023-11-22]. Dostupné z: https://www.asio.cz/cz/news/sft-filtr-jako-zaklad-noveho-usporadani-cov.57
14. E-TANK. *Sand Filtration* [online]. 2023 [cit. 2023-11-22]. Dostupné z: https://www.etank.net/products/sand-filtration/
15. AMERICAN WATER CHEMICALS. *Pressure Media Filters* [online]. 2023 [cit. 2023-11-22]. Dostupné z: https://www.membranechemicals.com/water-treatment/pressure-media-filters/
16. TECPRO AUSTRALIA. *T – Sand Filter Nozzle* [online]. 2022 [cit. 2023-11-22]. Dostupné z: https://www.tecpro.com.au/product/type-t-filter-nozzle/
17. SIEBTECHNIK TEMA. *CWUF Sand Filters* [online]. 2023 [cit. 2023-11-22]. Dostupné z: https://www.siebtechnik-tema.com.au/cwuf-sand-filters/

CC BY NC SA

Magisterský studijní program JADERNÁ ENERGETIKA vznikl za přispění



Financováno Evropskou unií
NextGenerationEU



NÁRODNÍ PLÁN OBNOVY



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

NPO_VUT_MSMT-16609_2022

CC BY NC SA


VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ
V BRNĚ

Financováno Evropskou unií
NextGenerationEU

NÁRODNÍ PLÁN OBNOVY

MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FAKULTA CHEMICKÁ

FAKULTA STAVEBNÍ

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

Přednáška magisterského studijního programu JADERNÁ ENERGETIKA

Technologie a analýza vody

8. Vodárenská koagulace

Fakulta chemická

Silvestr Figalla

23.11.2023

CC BY NC SA

Nečistoty ve vodě

- Nečistoty jako **nerozpustné látky** již obtížně separovatelné sedimentací a současně tak jemné, že částečně prochází filtrační předúpravou, hlavně jílové částice, řasy, bakterie
- Nečistoty jako **koloidní látky**: vše co tvoří s vodou **stabilní nesedimentující suspenzi** od velkých solvatovaných molekul po nanočástice rozměru cca 1–500 nm. Typicky proteiny, huminy a huminové kyseliny, polysacharidy, různé biopolymery (příklad vaječný bílek, mléko)
- **Rozpuštěné látky**: malé organické molekuly, disociované soli (ionty) rozpuštěné plyny
- Většina nečistot nerozpuštěných a koloidních lze z vody odstranit srážením vhodnými činidly v procesu **koagulace a flokulace (fyzikálně chemická metoda)**
- Některé rozpuštěné látky lze převést **chemickým srážením** do nerozpustné formy:
  - $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$ na nerozpustný $CaCO_3$, $MgCO_3$ → srážením pomocí $Ca(OH)_2$
  - Fe^{3+} , Mg^{4+} na nerozpustný $Fe(OH)_3$, $Mg(OH)_4$ → alkalizací vody NaOH, $Ca(OH)_2$
- **Látky netvořící nerozpustné sloučeniny srážet nelze**, např. NaCl, dusičnany, octany…
  - Odstraňující se iontovýměnou na iontoměničích, destilací, reverzní osmózou…

cc BY NC SA

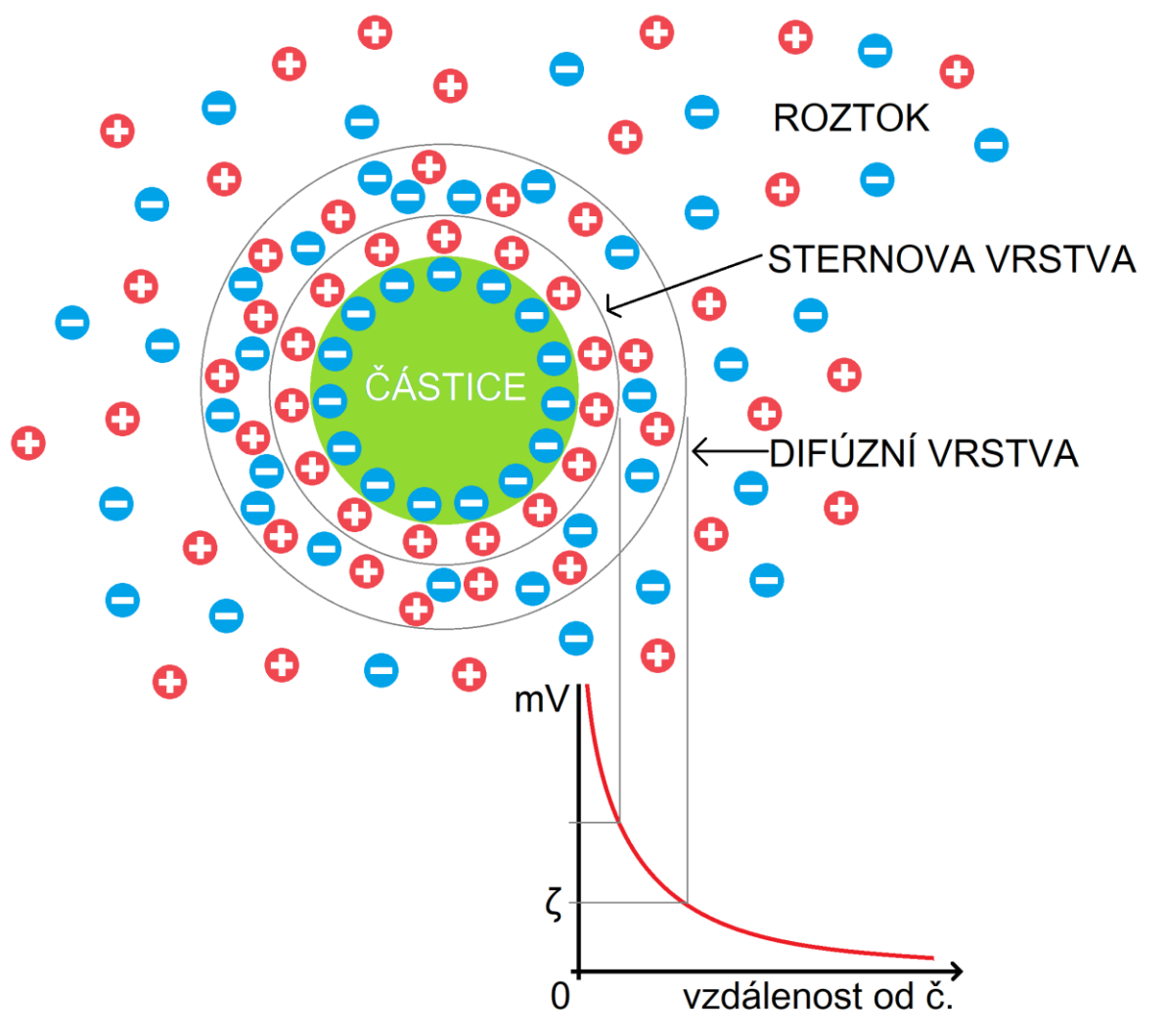
Koagulace

- Principem srážení koloidů je vytvoření takových podmínek aby se mohly částice setkat a vytvořit větší separovatelné celky
- Většina přírodních koloidních látek tvoří stabilní suspenzi díky povrchovému náboji, jejich povrchy mají **převládající záporný náboj** → částice se odpuzují navzájem
- Principem koagulace je **kompenzace náboje**, tj. odstranění překážky ve shlukování
- Náboj lze kompenzovat přídavkem látky (koloidu) mající převládající opačný (kladný) náboj
- Tyto pomocné látky nazýváme **koagulanty**
- Vzájemnou kompenzací náboje mezi znečištěním a koagulantem dochází k **destabilizaci koloidu** a shlukování (nutno zvolit optimální dávku pro ekvivalenci nábojů)
- Shlukující se znečištění tvoří **vločky**, které na své povrchy váží i současně přítomné nerozpuštěné látky jako řasy, jíly bakterie a tvoří dohromady **separovatelné vločky**
- Separací vloček dostáváme vodu podstatně lepších parametrů, bez zákalu, barvy **…**

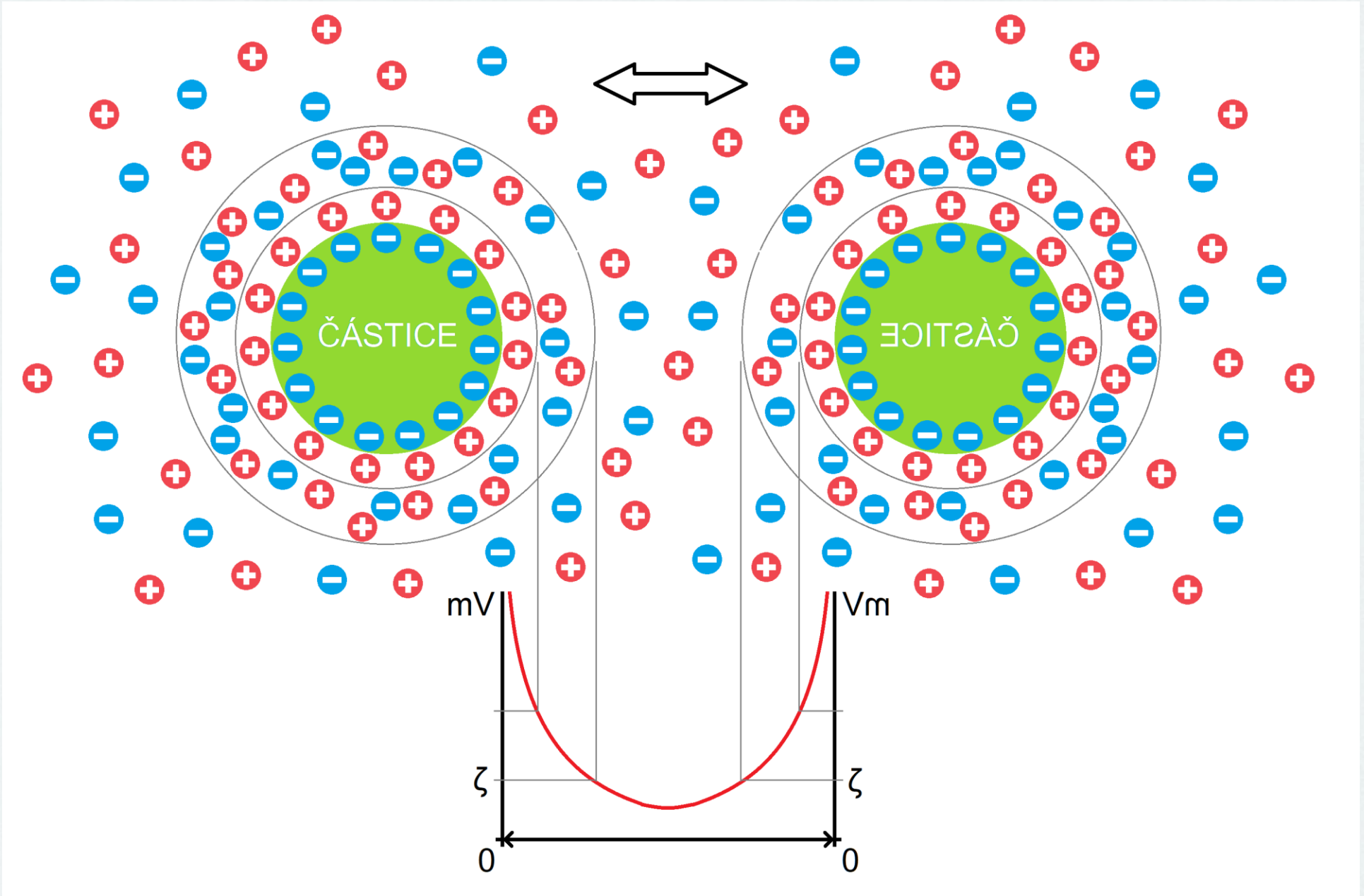
cc BY NC SA

Koagulace–teorie

- Na povrchu nabitých částic ve vodě (roztok solí) **vytváří pevně přisedlá vrstva molekul (iontů) opačného náboje** tzv. **Sternova vrstva**
- Tento vnější povrch dále přechází do kontinua kapaliny druhou vrstvou převážně opačně nabitých částic než povrch Sternovy vrstvy, **difúzní vrstvou** (pohyblivá a sdílená)
- Na povrchu nabité částice ve vodě tak vzniká **dvojvrstva** (Sternova a difúzní)
- Celková bilance nábojů v kapalině je **vždy neutrální** jde jen o lokální distribuce u povrchů
- Na rozhraní mezi Sternovou a difúzní vrstvou měřitelný náboj **ζ-potenciál** (zeta potenciál)



cc BY NC SA



BY NC SA

Koagulace–teorie DLVO

- Částice se po kompenzaci nábojů shlukují, jaká síla je drží po hromadě?
- Mezi částicemi existují také přitažlivé síly – slabé vazebné interakce tzv. **Van Der Waalsovy síly**
- Hlavním pojítkem jsou **vodíkové můstky,** Londonovy síly, dipólové síly
- Tyto síly slábnou se vzdáleností částic obecně jinak než elektrostatická interakce
- Tendence k tvorbě stabilních agragátů je tedy výslednicí těchto dvou působení

$$E = E_{el} - E_{VDW}$$

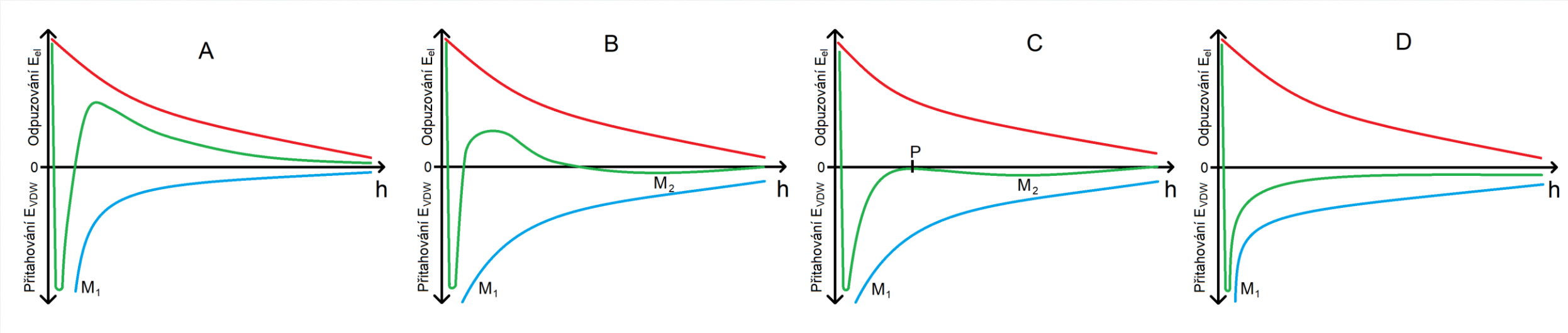
K: Konstanta závislá na teplotě, permitivitě…
d: vzdálenost částic
t: tloušťka dvojvrstvy
A_H: Hamakerova konstanta
a: poloměr částic

$$E = K \cdot e^{\frac{d}{t}} - \frac{A_H a}{12d}$$

CC BY NC SA

DLVO

- Zeleně výslednice odpudivých a přitažlivých sil E
- **A**: koagulace v hlubokém minimu: tvorba agregátů (vloček) velké agregátní stability
- **B**: koagulace v mělkém minimu malá agregátní stabilita
- **C**: bod P představuje práh koagulace tj. minimální množství destabilizačního činidla
- **D**: nestabilní suspenze, dochází ke koagulaci



BY NC SA

Hydratační teorie

- Molekuly vody se při povrchu uspořádávají–povrch **solvatují**
- Na smáčených površích je voda rovněž poutána slabými interakcemi
- Pokud je povrch **hydrofilní** je tato vrstva silně poutána molekuly vody jsou natočeny vazebnými místy k částici a nevazebnou částí směrem do okolí.
- Dvě dobře solvatované částice jsou proto navzájem izolované vrstvou molekul vody a nekoagulují
- U **hydrofobních** povrchů efekt opačný, voda má tendenci nesmáčet povrch, dominuje interakce molekul vody s vodou. Důsledkem je že molekuly mezi dvěma hydrofobními částicemi mají tendenci opustit meziprostor → koagulaci nic nebrání dochází k **hydrofobní solvatační interakci**
- U většiny částic přírodního původu jsou povrchy spíše hydrofilní → koagulace je obtížnější
- Je nutné překonat síly vodíkových můstků vody při površích (vytlačit vodu z mezery mezi částicemi)

cc BY NC SA

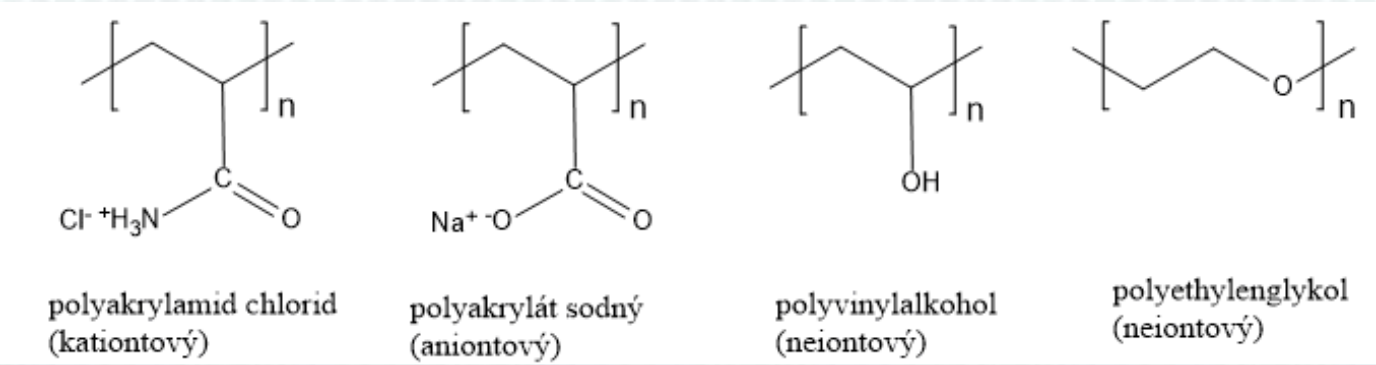
Vliv polymerů na koagulaci

- Polymery pro které je voda „špatným“ rozpouštědlem, které zároveň dobře interagují s povrchy částic pomáhají překonat solvatační energii
- Vytěsňují vodu z povrchu svou přítomností a zároveň se mají tendenci interagovat samy se sebou aby byl minimalizován kontakt polymeru s vodou → částice se shlukují díky interakci polymeru s polymerem
- Polymer musí mít dostatečnou délku aby tvořil zapleteniny (0,1-1 MDa)
- V praxi se využívá i přídavek krátkých polymerů s vícero vazebnými místy (můstky mezi částicemi)
- Lze dosáhnout vyšší účinnosti koagulace přídavkem malého množství **pomocného polymerního flokulantu** (jednotky mg/l) nebo snížit dávku hlavního koagulantu až o 50 %
- Dochází k zvýšení stability agregátů, kal má menší objem
- Molekula flokulantu musí mít minimální délku větší jak dvojnásobek tloušťky dvojvrstvy aby „vyčníval“ z povrchu, ale neměl by být být delší jak délka na kterou působí přitažlivé interakce

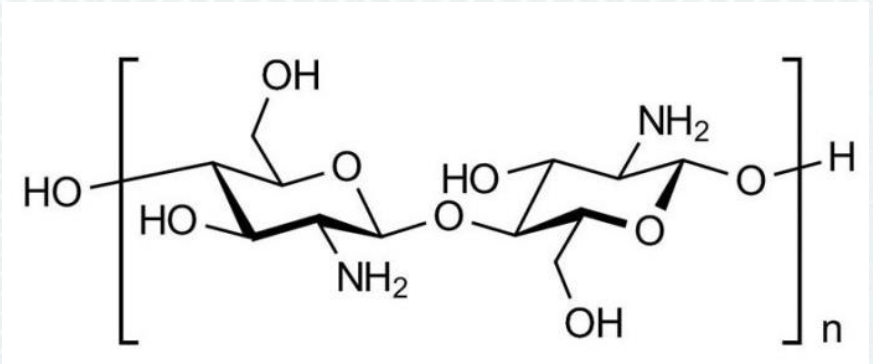
cc BY NC SA

Organické flokulanty

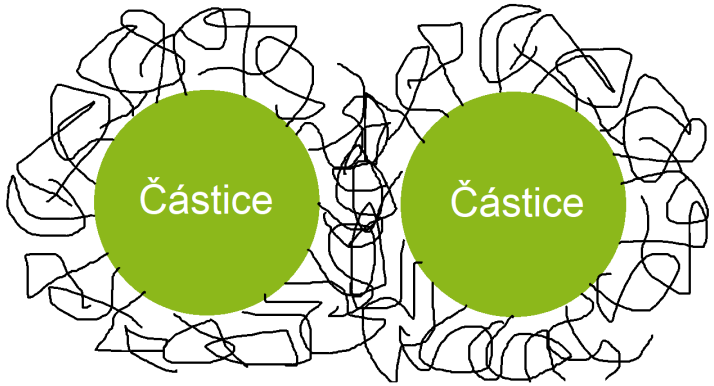
Flokulanty mohou být neiontové nebo polyelektrolyty kationtové a aniontové



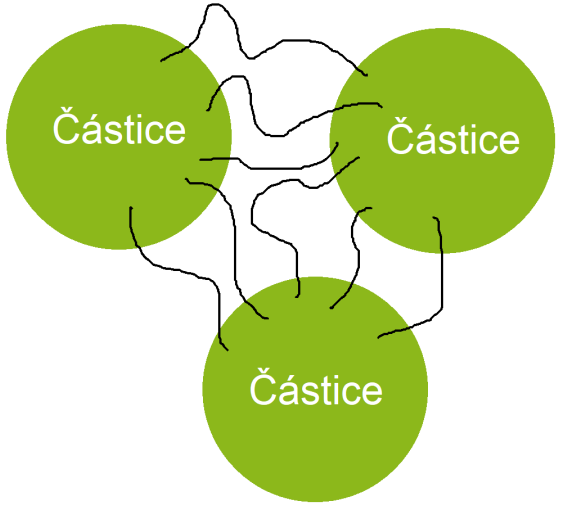
polyakrylamid chlorid (kationtový) | polyakrylát sodný (aniontový) | polyvinylalkohol (neiontový) | polyethylenglykol (neiontový)



chitosan



interakce částice-polymer-polymer-částice
(polymery tvoří zapleteniny)



interakce částice-polymer-částice
(polymer tvoří můstky mezi částicemi)

BY NC SA

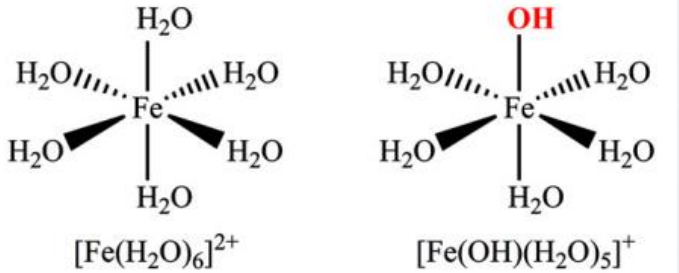
Mechanismus koagulace

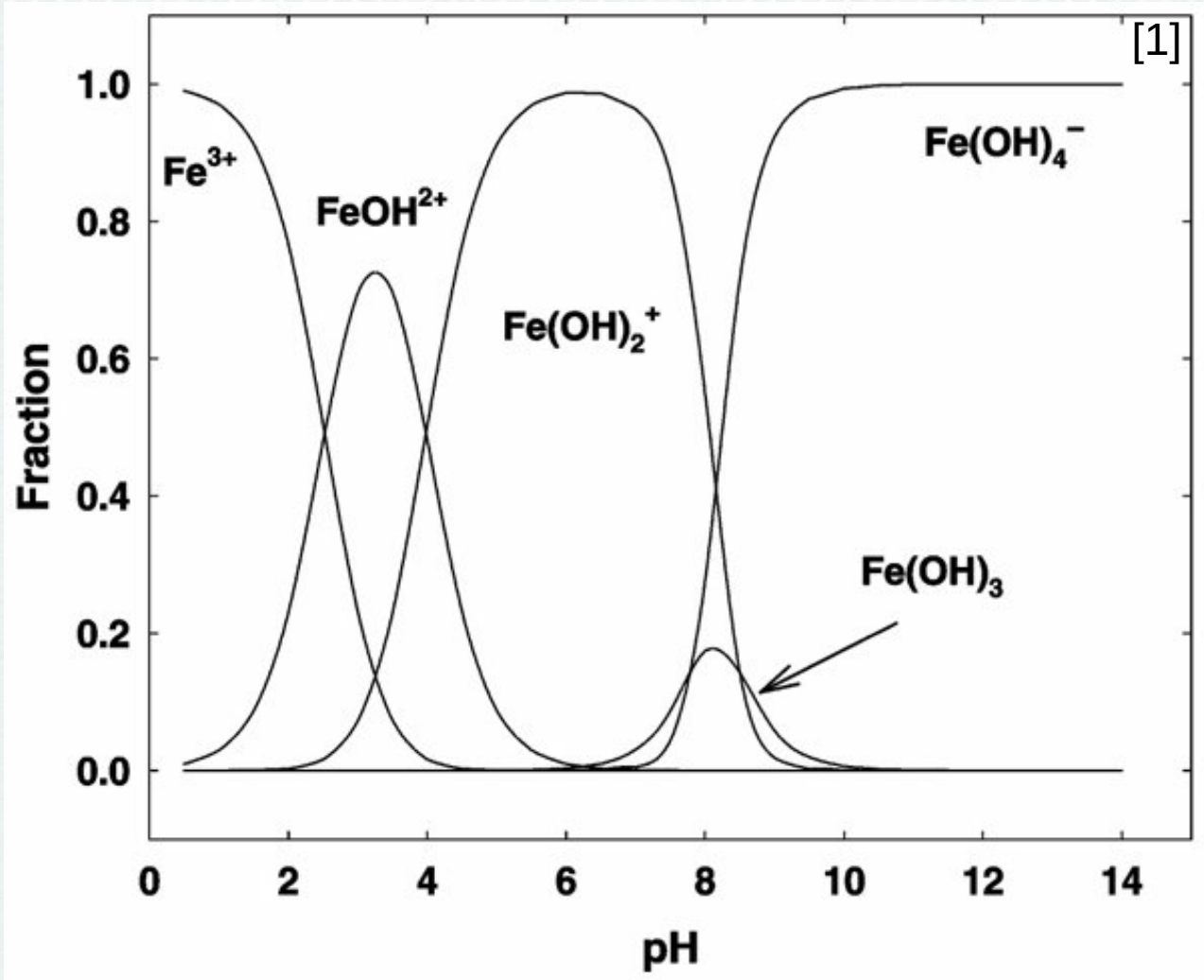
- Koagulanty jsou nejčastěji **hlinité a železité sole**. (sírany, chloridy)
- Ve vodě podléhají Al^{3+} a Fe^{3+} reakci s vodou – **hydrolýze**
- Hydrolýza produkuje v závislosti na pH velké množství produktů ve formě hydratovaných oxidů a hydroxidů, vícejaderných komplexních sloučenin
- Vzniklé kladně nabité ionty a koloidní částice interagují s povrchy záporných koloidů
- Při potlačení odpudivých sil dochází k **destabilizaci koloidního systému → srážení**
- Reakce jsou **velmi rychlé v řádu jednotek až desítek ms** v závislosti na teplotě vody
- **Rychlost míchání má vliv na účinnost koagulace**
- pH má zásadní vliv na průběh reakcí při hydrolýze a tím i na celý výsledek koagulace
- Při hydrolýze se uvolňuje **H^+** iont a dochází k **poklesu pH vody**
- pH vody je v případě potřeby nastaveno přídavkem hydroxidů nebo kyselin
- Přírodní vody vykazují **neutralizační kapacitu**, která odezvu pH na přídavek hydrolyzujících kovů potlačují (**tlumivá kapacita vody, hydrogenuhličitanová rovnováha**)

CC BY NC SA

Hydrolýza Fe^{3+}

$$Fe(OH)_{3(s)} \leftrightarrows Fe^{3+} + 3OH^-$$
$$Fe^{3+} + H_2O \leftrightarrows Fe(OH)^{2+} + H^+$$
$$Fe^{3+} + 2H_2O \leftrightarrows Fe(OH)_2^+ + 2H^+$$
$$2Fe^{3+} + 2H_2O \leftrightarrows Fe_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$$
$$Fe^{3+} + 4H_2O \leftrightarrows Fe(OH)_4^- + 4H^+$$
$$Fe^{3+} + 3H_2O \leftrightarrows Fe(OH)_3 + 3H^+$$

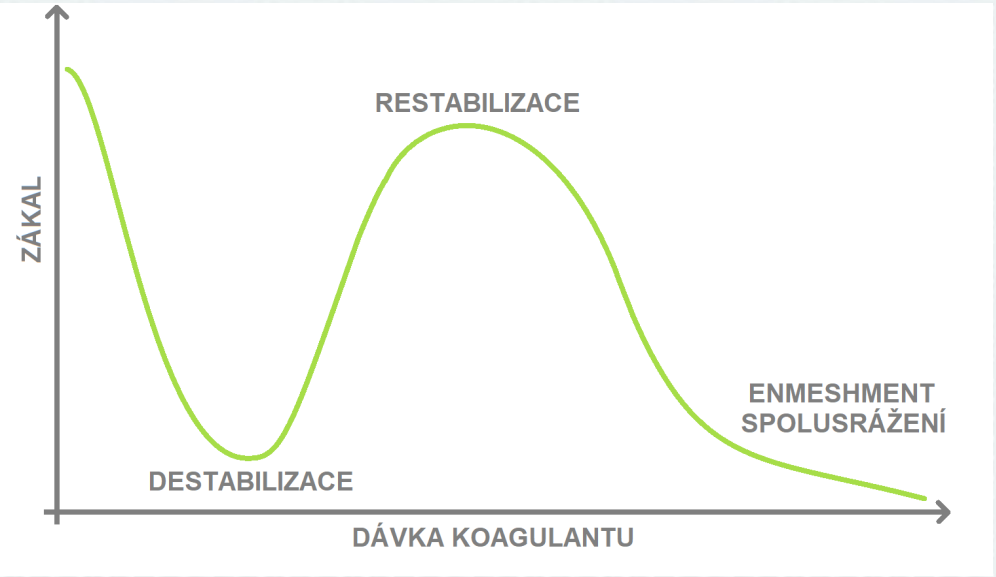


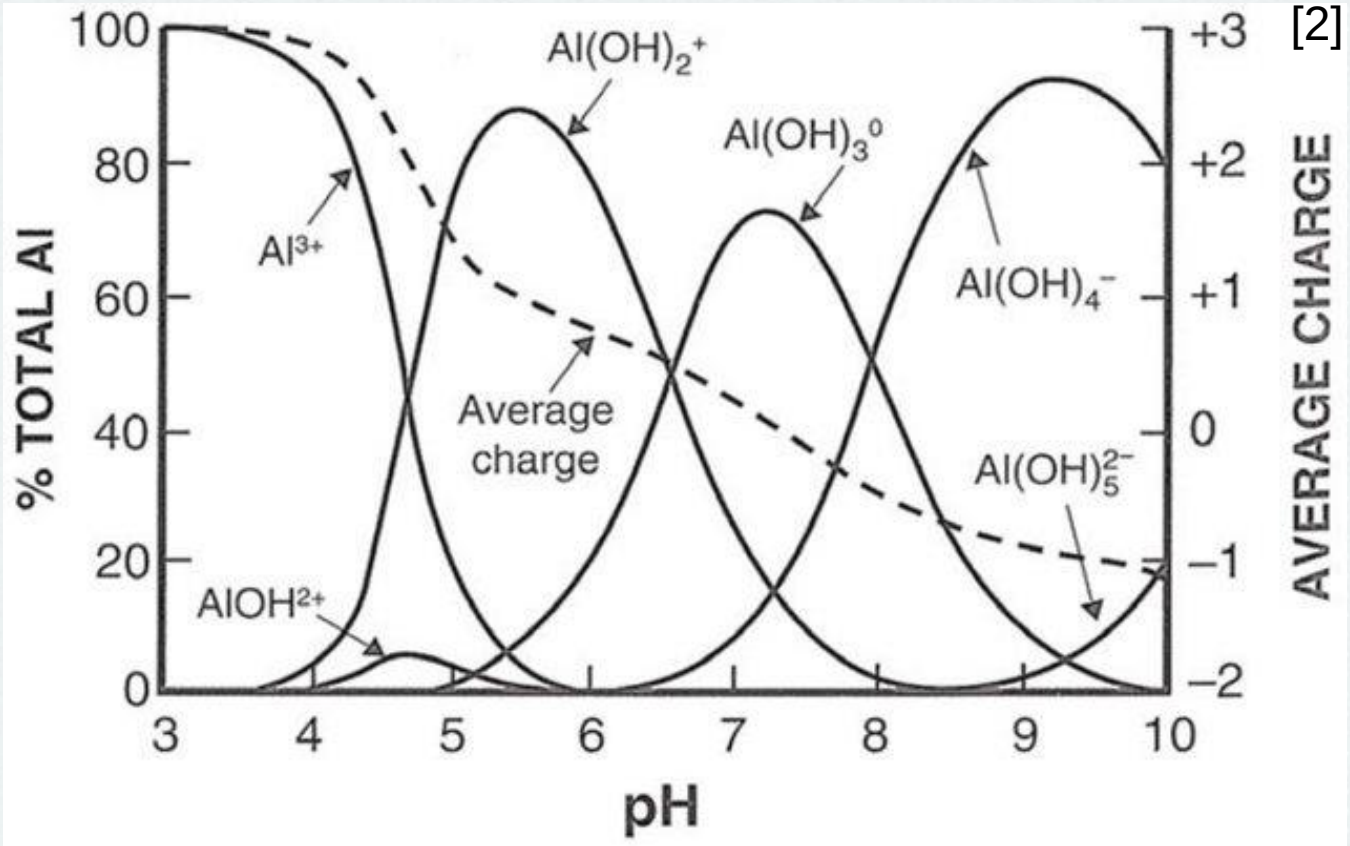


BY NC SA

Hydrolýza Al^{3+}

$$Al^{3+} + H_2O \leftrightarrows Al(OH)^{2+} + H^+$$
$$2Al^{3+} + 2H_2O \leftrightarrows Al_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$$
$$6Al^{3+} + 15H_2O \leftrightarrows Al_6(OH)_{15}^{3+} + 15H^+$$
$$8Al^{3+} + 20H_2O \leftrightarrows Al_8(OH)_{20}^{4+} + 20H^+$$
$$Al(OH)_{3(s)} \leftrightarrows Al^{3+} + 3OH^-$$
$$Al(OH)_{3(s)} + H_2O \leftrightarrows Al(OH)_4^- + H^+$$





[2]

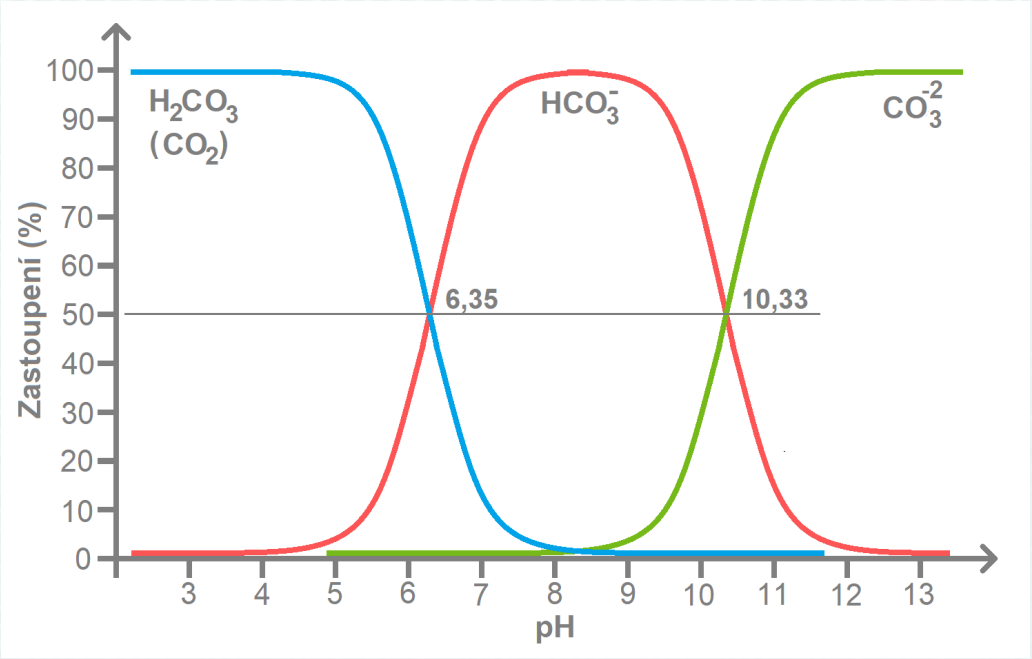
Koagulace hliníkem je možná pouze při pH> 4,5, při nižším již ve vodě zůstává hliník v rozpustné formě (toxický)

cc BY NC SA

Alkalita a neutralizační kapacita vody

- Přírodní vody jsou vždy roztokem nejrůznějších solí dle typu vody a celkové mineralizace
- V ČR dominují vody Vápenato-uhličitanové, dominujícím aniontem je **$HCO3^-$** a aniontem **Ca^{2+}**
- Hydrogenuhličitan je v rovnováze s CO_2 rozpuštěným ve vodě (kyselina uhličitá H_2CO_3) respektive uhličitanem CO_3^{-2} , o zastoupení složek rozhoduje **pH vody**
- CO_2 je původem ze vzduchu, nebo jako produkt dýchání fotosyntetizujících organismů ve vodě

- Při pH< 4,5 je veškerý uhlík ve formě CO_2
- Při pH 6,35 je uhlík z 50 % jako HCO_3^-
- Při pH= 8,33 je veškerý uhlík jako HCO_3^-
- Při pH= 10,33 je uhlík z 50 % jako CO_3^{-2}
- Při pH> 12,5 je veškerý uhlík jako CO_3^{-2}



BY NC SA

Alkalita a neutralizační kapacita vody

- Rovnovážná reakce: $\mathbf{CO_2 + H_2O \leftrightarrow (H_2CO_3) \leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \leftrightarrow 2H^+ + CO_3^{2-}}$
- Kyselina uhličitá je silně nestálá a rozpadá se ihned po vzniku dle rovnice $H_2CO_3 \rightarrow CO_2 + H_2O$ → ve vodě je ve formě rozpuštěného plynného CO_2
- Hydrogenuhličitan vystupuje jako kyselina (může odštěpit H^+) i jako báze (může přijímat H^+)
- Celkové molární množství H+ k převedení $\mathbf{HCO_3^-}$ na $\mathbf{H_2CO_3}$ se označuje **alkalita vody**
- V praxi je vzorek vody titrován silnou kyselinou (HCl) do poklesu pH pod 4,5
- Parametr je běžně označován jako **kyselinová neutralizační kapacita** ($KNK_{4,5}$)
- Vyjadřuje se v **mmol.dm^{-3}**
- **Alkalita je mírou jakou dokáže voda tlumit změny pH při přídavku kyseliny**
- Přídavek kyseliny je kompenzován posuvem hydrogenuhličitanové rovnováhy
- Při **vyčerpání** nebo absenci tohoto systému přídavek kyseliny vyvolává **prudké změny pH**
- Platí obdobně pro přídavek zásad jako zásadová neutralizační kapacita (ZNK), kdy změnu kompenzuje přechod hydrogenuhličitanu na uhličitan

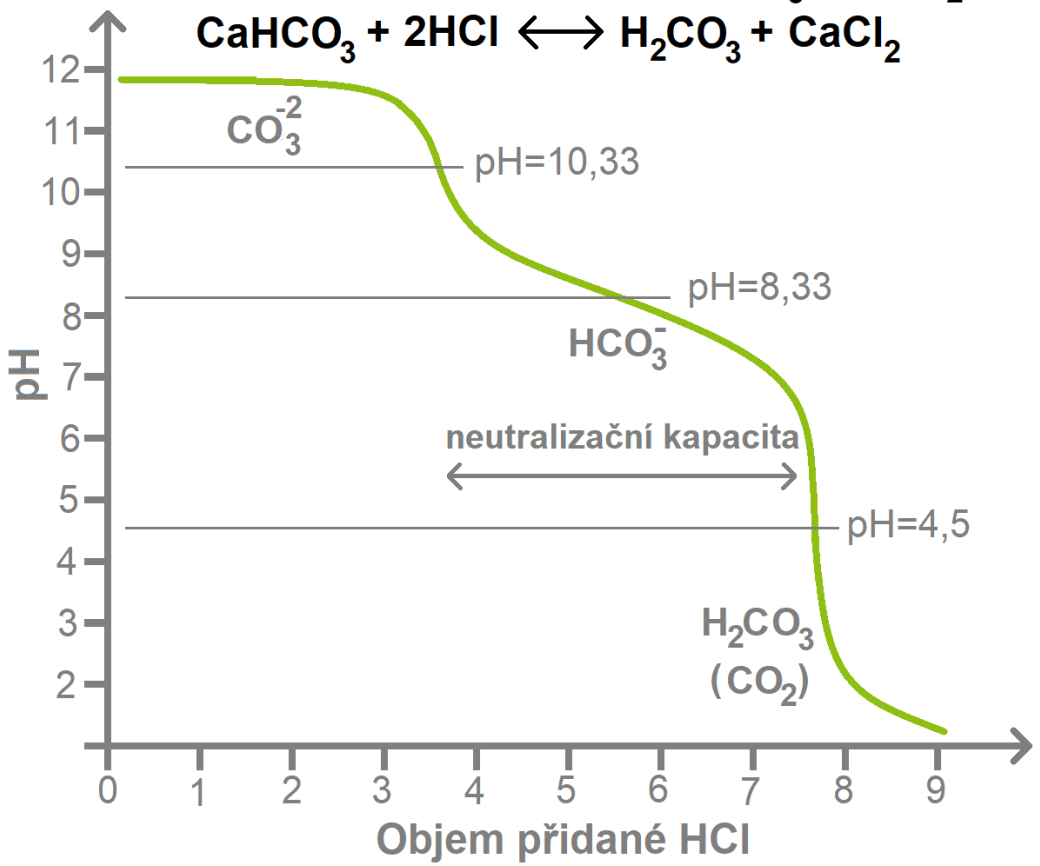
CC BY NC SA

Neutralizační kapacita

Systém obsahující slabou kyselinu nebo bázi vytváří tlumivý systém potlačující změnu pH

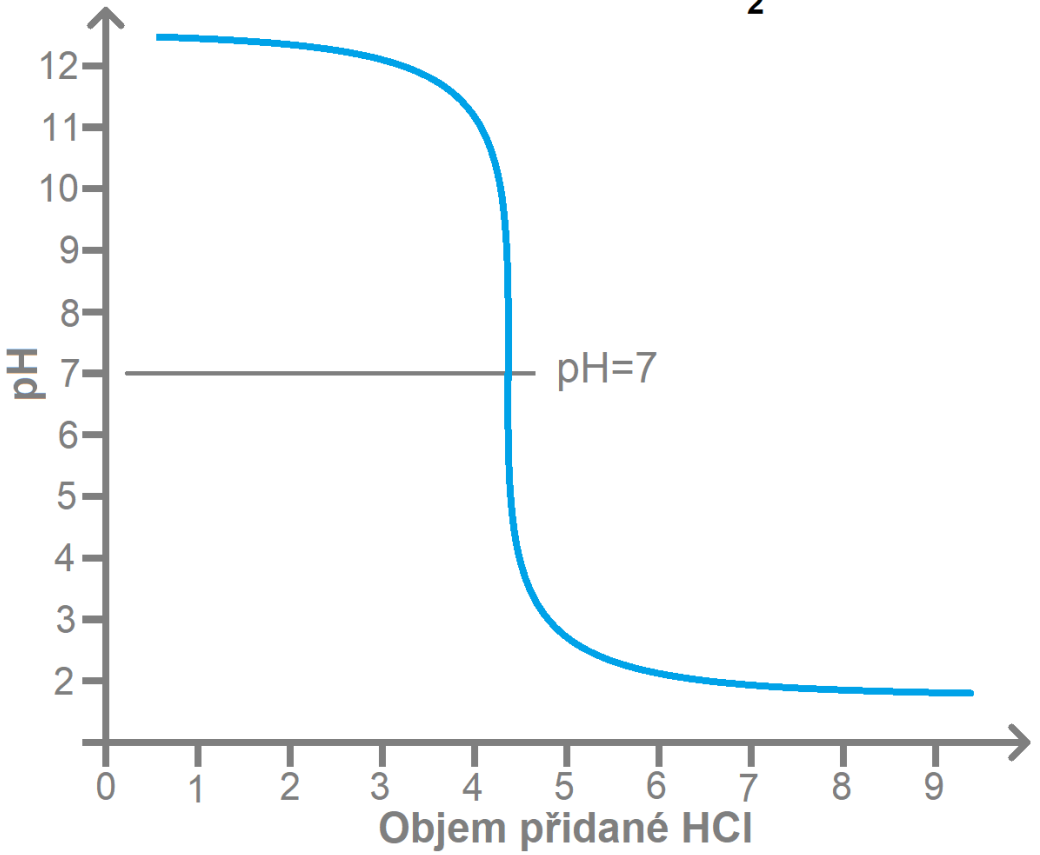
Hydrogenuhličitanový systém

$$CaCO_3 + 2HCl \longleftrightarrow 2CaHCO_3 + CaCl_2$$
$$CaHCO_3 + 2HCl \longleftrightarrow H_2CO_3 + CaCl_2$$



Neutralizace silné zásady silnou kyselinou

$$NaOH + HCl \longrightarrow NaCl + H_2O$$



cc BY NC SA

Koagulace v závislosti na pH

- Pokud není přídavkem koagulantu vyčerpána neutralizační kapacita vody (**$KNK_{4,5}$ 1-2 mmol/l)** zůstane **pH v rozsahu 6-8** tzv. **neutrální číření vody**
- Účinnost koagulantu klesá pro úbytek kladně nabitých produktů hydrolýzy s růstem pH>6
- Dávka železitého nebo hlinitého koagulantu leží také v rozsahu 1-2 mmol/l (desítky mg/l)
- U vody s **$KNK_{4,5}$ <1 mmol/l** vyvolá přídavek koagulantu v potřebném množství již vyčerpání tlumivého systému → pH klesá **kyselé číření (pH v 5-6)**
- Současně dochází k uvolnění CO_2 (problém s flotací kalu, voda–kyselka vyvolává korozi oceli)
- Při přílišném poklesu pH nutná dodatečná alkalizace (obvykle vápenným mlékem)
- Jinak hrozí, že část koagulantu zůstane v rozpuštěné formě (zbarvení, toxicita)

cc BY NC SA

Alkalické číření

- Vody s **$KNK_{4,5}$ >2 mmol/l** jsou vhodné pro **alkalické číření při pH 9-10**
- pH je nastaveno přídavkem Ca(OH)2 (vápenné mléko)
- Nepoužívá se pro přípravu pitné vody ani vod určených pro demineralizaci
- Již nevznikají prakticky žádné kladné protiionty k destabilizaci koloidů
- Koagulace je na jiném principu než u kyselého a neutrálního srážení
- Koloidy i zákal je **spolusrážen** se vznikajícím hydroxidem železitým i vápencem dle rovnic:

$$Fe_{3+} + 3HCO_3\text{-} \rightarrow Fe(OH)_3 + 3CO_2$$

$$2CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(HCO_3)_2$$

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaCO_3 + 2H_2O$$

- Hydroxid železitý i vápenec vznikají po dosažení jejich max. rozpustnosti ve vodě (velké dávky)
- Vysoká alkalita je spojena obvykle s velkou tvrdostí vody (současně dochází ke změkčení)
- Voda neobsahuje volné CO_2 ani vápenaté a hořečnaté ionty (vhodná k napájení kotlů)

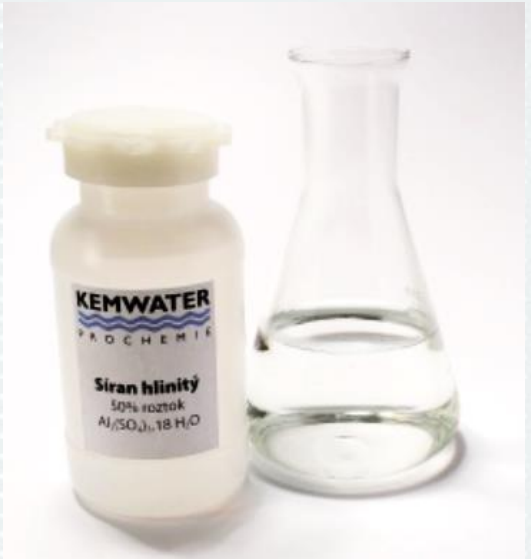
cc BY NC SA

Koagulanty a jejich dávkování



- Forma koagulantu má vliv na účinnost koagulace, v praxi se používá řada čistých nebo předupravených hlinitých a železitých solí a jejich směsí
- Dodávaná forma bývá v roztoku o koncentrace 15-40 % nebo jako prášky

- síran železnatý heptahydrát : **$FeSO_4 . 7H_2O$**
- chlorid železitý hexahydrát: **$FeCl_3 . 6H_2O$**
- chlorsíran železitý: **$FeClSO_4$**
- síran železitý nonahydrát: **$Fe_2(SO_4)_3 . 9H_2O$**
- síran hlinitý oktadekahydrát: **$Al_2(SO_4)_3 . 18H_2O$**
- polyaluminium chlorid,PACl, PAX18: **$Al_nCl_{3n-m}(OH)_m$**
- AVR: směs **$Al_2(SO_4)_3$ a $Fe_2(SO_4)_3$**
- JKL: směs **$FeClSO_4$ a $FeCl_3 . 6H_2O$**





[3]

Chlorid železitý jako silně korozivní roztok (40%) rozpouští nerezové oceli i barevné kovy

BY NC SA

Průběh koagulace

- Celý děj vysrážení obsaženého znečištění je komplexní, závislý na:
  - Teplotě vody (vliv na rychlost hydrolýzy, viskozitu, rychlost difúze iontů, rozpustnost)
  - Její alkalitě, obsahu dalších iontů (iontové síle)
  - Délce jednotlivých fází koagulace
  - Rychlosti míchání a typu míchacího zařízení
  - Celkové koncentraci kalu (množství odstraňovaných látek)
  - Mechanismu koagulace (kyselé–zásadité číření, spolusrážení)
  - Na pH a jeho stabilitě
  - Typu koagulantu (vliv protiontu železité nebo hlinité sole, chloridy vs. sírany)
  - Způsobu rozmíchání koagulantu

→ **Pro celkovou složitost děje se dávka koagulantu určuje experimentálně nutná optimalizace**

CC BY NC SA

Průběh koagulace

1. Úprava pH a alkality vody pokud je to potřeba dávkováním $Ca(OH)_2$ nebo NaOH
2. Rozmíchání koagulantu do vody (značný vliv míchání) rozptýlení do objemu musí proběhnout do **0,1 s** aby vzniklé kladně nabité ionty stihly interagovat se znečištěním dříve než proběhnou reakce k jejich zániku (rozklad, neutralizace jinými ionty)
3. Difúze kladných iontů k znečištění a jejich zapojení do elektrické dvojvrstvy částice
4. Destabilizace koloidního znečištění → dominance přitažlivých sil → **koagulace**
5. Během koagulace rovněž záchyt a **spolusrážení** elektroneutrálních pevných částic
6. Postupné srážky nečistot a růst vloček do separovatelné velikosti (0,05-10 mm)

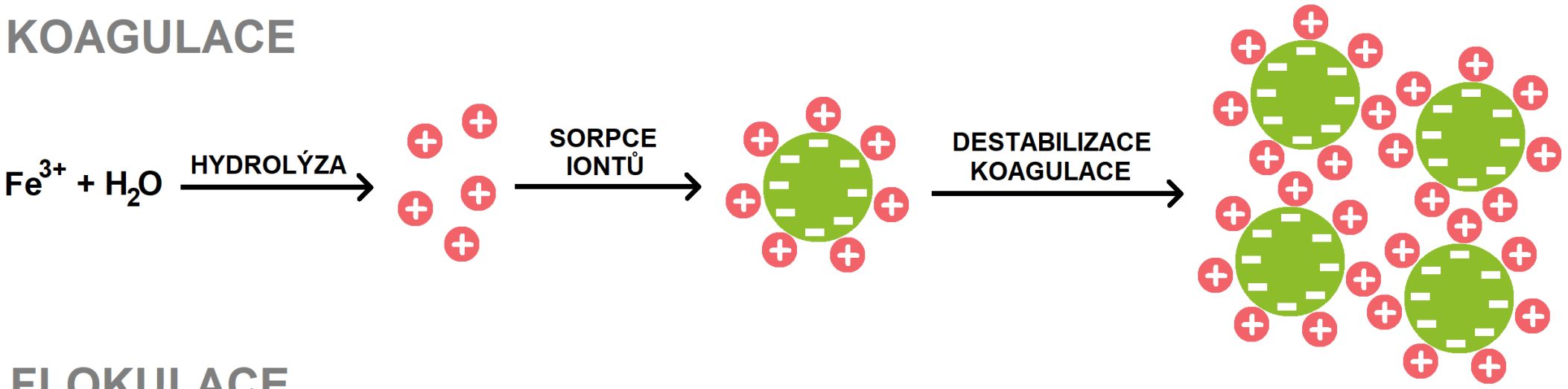
Vznikem primárních shluků končí děj označovaný jako **KOAGULACE**

Růst vloček závislý v počátku jen na teplotě (**Brownův pohyb**) nazýváme **perikinetickou fází**, která přechází do fáze **ortokinetické** závislé na charakteru **míchání**

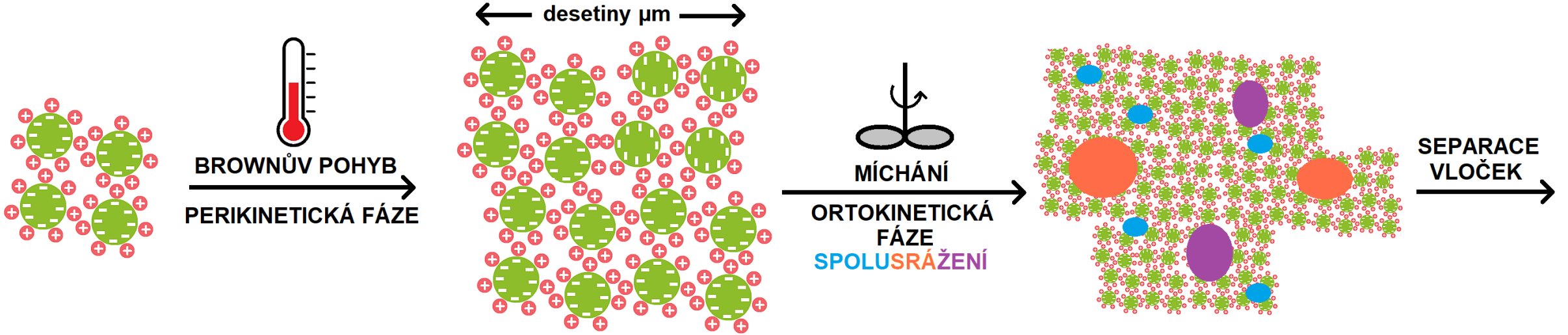
Růst vloček souhrnně nazýváme **FLOKULACE**

cc BY NC SA

KOAGULACE

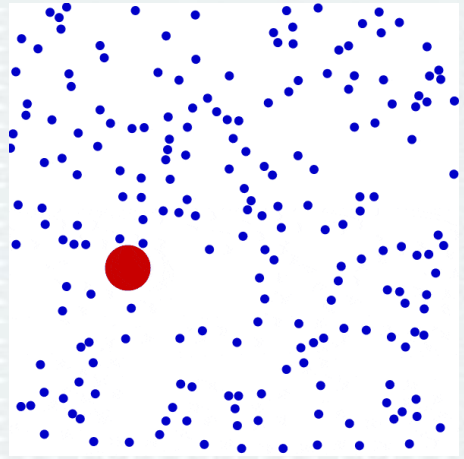


FLOKULACE



cc BY NC SA

Perikinetická fáze



[4]

- Rychlost růstu částic v perikinetické fázi závisí na:
  - Počtu částic (koncentraci)
  - Frekvenci srážek částic (vliv teploty na rychlost Brownova pohybu)
  - Účinnosti srážky, ne všechny kolize vedou ke spojení částic – vliv agregátní stability

$$\frac{dN}{dt} = \alpha_p \frac{-4K_B T N^2}{3\eta}$$

N=počet částic v čase, t= čas [s], α_p=kolizní účinnost [0-1], T=teplota [K]

η= dynamická viskozita vody [$Pa.s^{-1}$], K_B= Bolzmanova konstanta [$1{,}38.10^{-23} J.K^{-1}$]

- Teplota se z energetických důvodů nedá měnit, na průběh perikinetické fáze má vliv proto jen průběh destabilizace koloidu ovlivňující celkový počet částic a účinnost destabilizace (růst α)

CC BY NC SA

Ortokinetická fáze

- Transportním dějem již není tepelný pohyb, ale pohyb samotné kapaliny – míchání

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{2}{3}\alpha_o G d^3 N^2$$

N=počet částic v čase, t= čas [s], α_o=kolizní účinnost v ortokinetické fázi [0-1],

G= rychlostní gradient [s^{-1}], d= průměr částic [m]

- Rychlostní gradient vyjadřuje intenzitu míchání kapaliny $\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}z}$
- Jeho střední hodnota v celém objemu míchané kapaliny je rovna:

$$\bar{G} = \sqrt{\frac{P}{V\eta}}$$

Kde: P= výkon míchacího zařízení [W], V= míchaný objem [m^3],

η= dynamická viskozita [$Pa.s^{-1}$]

cc BY NC SA

Ortokinetická fáze

- Vnos energie do vody je možný klasickým mícháním nebo vlastním tokem kapaliny
- V ortokinetické fázi musí být využito tzv. **pomalé míchání** (soudržnost vloček je velmi malá)
- Energie odevzdaná kapalinou je přímo úměrná tlakové ztrátě a průtoku:

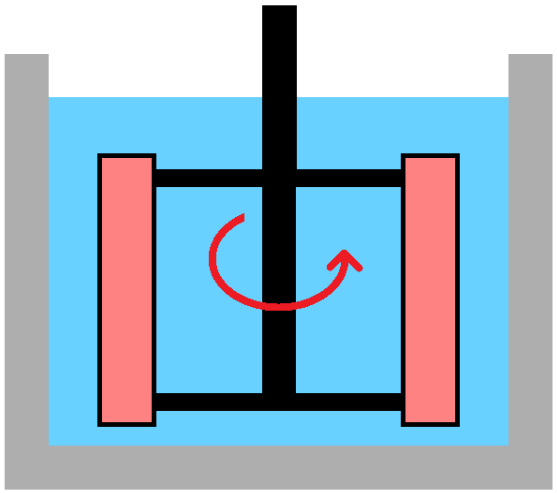
$$P = \Delta h \rho g \dot{Q}$$

Kde: Δh= tlaková ztráta vyjádřena v metrech vodního sloupce, ρ= hustota vody, g gravitační zrychlení $\dot{Q}$= objemový průtok v $m^3.s^{-1}$

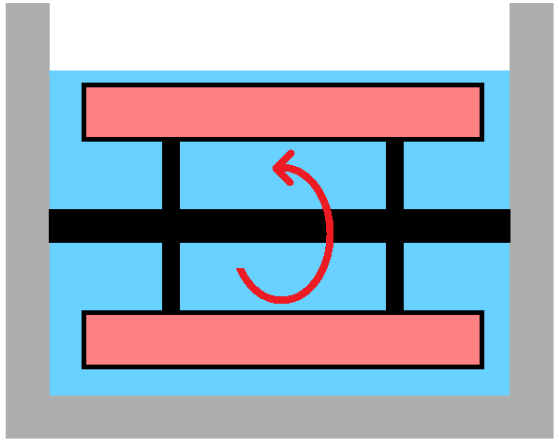
- V praxi je využíváno zpravidla dvojího míchání
- V počáteční fázi koagulace a flokulace **rychlé míchání** G>500
- Při flokulaci **pomalé míchání** při tvorbě velkých vloček G<50
- Rychlomísení realizováno vrtulovými a turbínovými míchadly, v odstředivých čerpadlech…
- Pomalé míchání, pádlová, rámová a lopatková míchadla, nově hyperbolická míchadla, tokem

cc BY NC SA

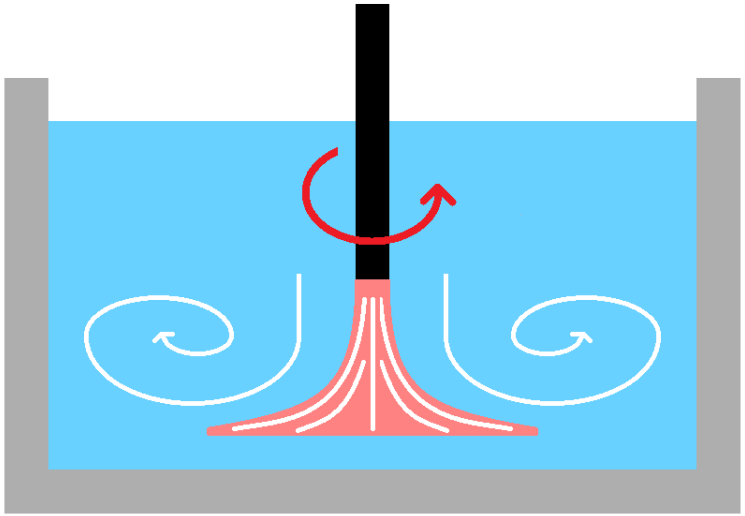
RÁMOVÉ PÁDLOVÉ MÍCHADLO VERTIKÁLNÍ



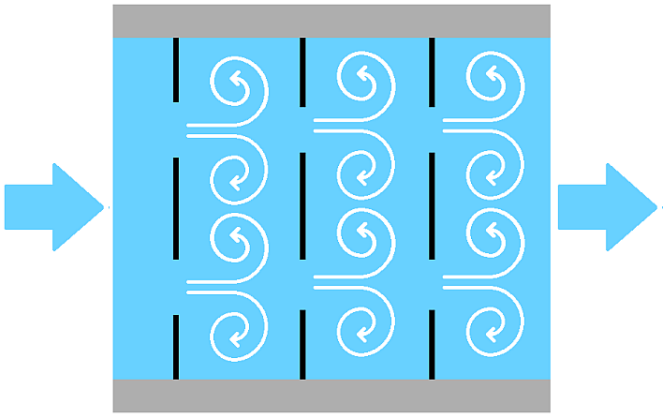
RÁMOVÉ PÁDLOVÉ MÍCHADLO HORIZONTÁLNÍ



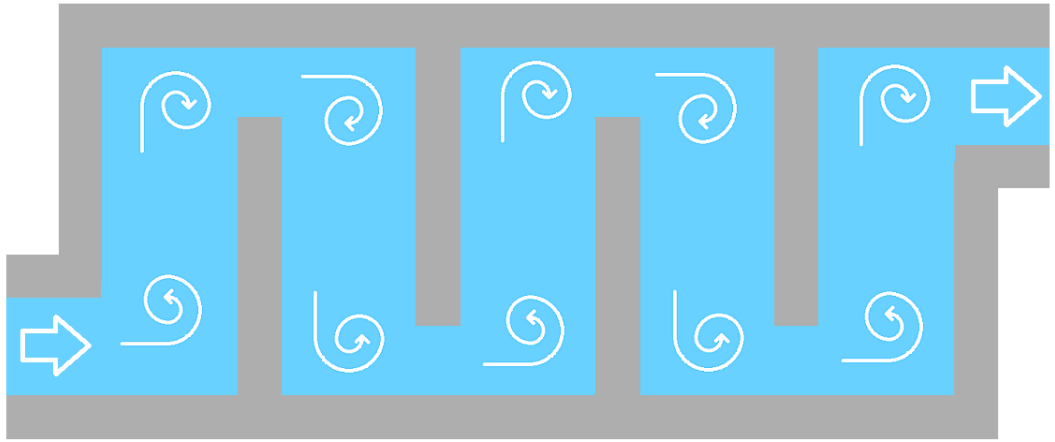
HYPERBOLICKÉ MÍCHADLO



MÍCHÁNÍ DĚROVANOU DESKOU



MÍCHACÍ LABYRINT



cc BY NC SA

Určení dávky koagulantu

- Základní dávka koagulantu v $mg.dm^{-3}$ se určuje výpočtem dle empirických rovnic jako:
  - $D = 100KNK_{4,5}$ nebo $D = 8CHSK_{Mn}$
- Uvedené vztahy platí pro: $Al_2(SO_4)_3 .18H_2O$ a $KNK_{4,5}$ v $mmol.dm^{-3}$ a $CHSK_{Mn}$ v $mg.dm^{-3}$
- Pro jiná koagulační činidla je nutné výslednou dávku násobit koeficientem:

KOAGULANT	KOEFICIENT
$AlCl_3$	0,2
$AlCl_3.6H_2O$	0,36
$Al_2(SO_4)_3$	0,51
$Fe_2(SO_4)_3$	0,60
$FeCl_3$	0,24
$FeCl_3.6H_2O$	0,41

- Výsledek je hrubým odhadem, který je nutné vždy ověřit experimentálně a optimalizovat dávku

cc BY NC SA

Koagulační sklenicový test

- Přibližně vypočtená dávka koagulantu se prověřuje v rozptylu +-50 % na míchací koloně
- Experiment je dobré provádět ve větších objemech (1-2 dm^3 vzorku)
- Výsledek je závislý i na rychlostí vmíchání koagulantu délce míchání, nutná zkušenost

Postup:

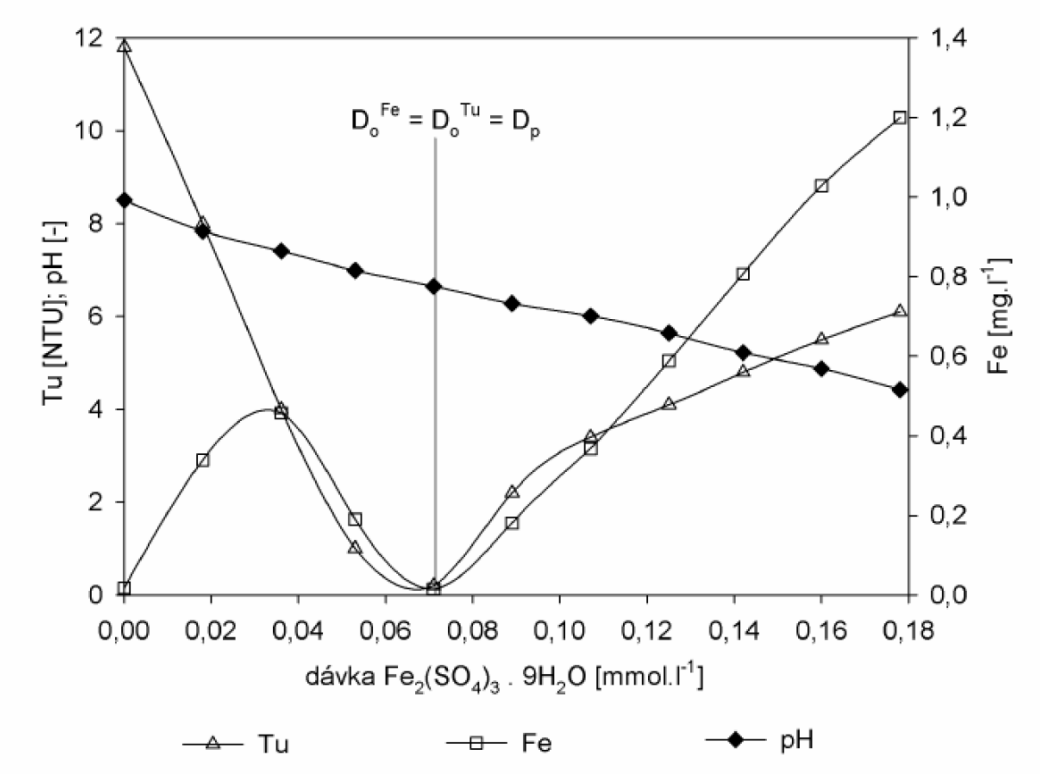
1. Koagulant je dávkován do prázdné nádoby
2. Do nádoby je co nejrychleji nalita voda
3. Obsah se rychle míchá 1 minutu
4. Dále pokračuje 20 min pomalé míchání
5. Vločky se nechají sedimentovat 60 minut
6. Výsledek se vyhodnocuje vizuálně
7. Vzorek odsazené vody je filtrován
8. Analyzuje se zpravidla **zákal, zbytkové organické látky a zbytkový koagulant**

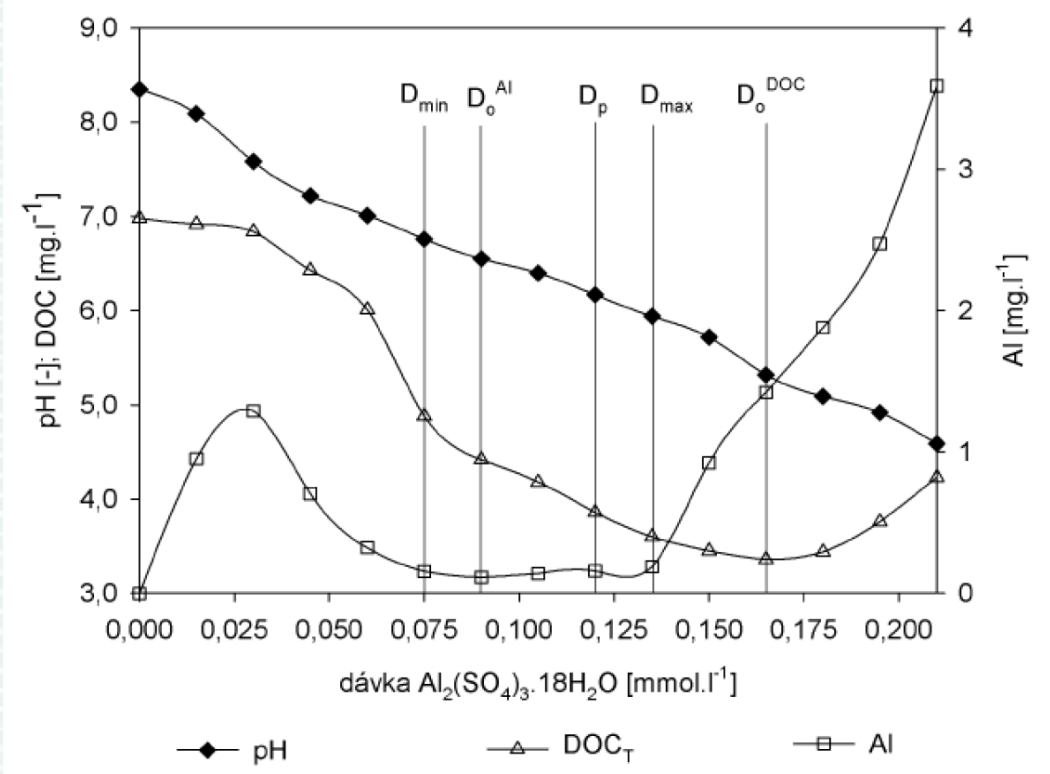


cc BY NC SA

Vyhodnocení sklenicového testu

- **Optimální dávku lze vnímat z několika pohledů např.:** dosažení minimálního zákalu, minima zbytkového koagulantu, minimum zbytkových organických látek, ekonomické dávky, splnění normovaných ukazatelů, minimalizace tvorby kalu aj…
- **V reálném provozu jde vždy o kompromis dosažení přijatelného výsledku a nákladů**





[5]

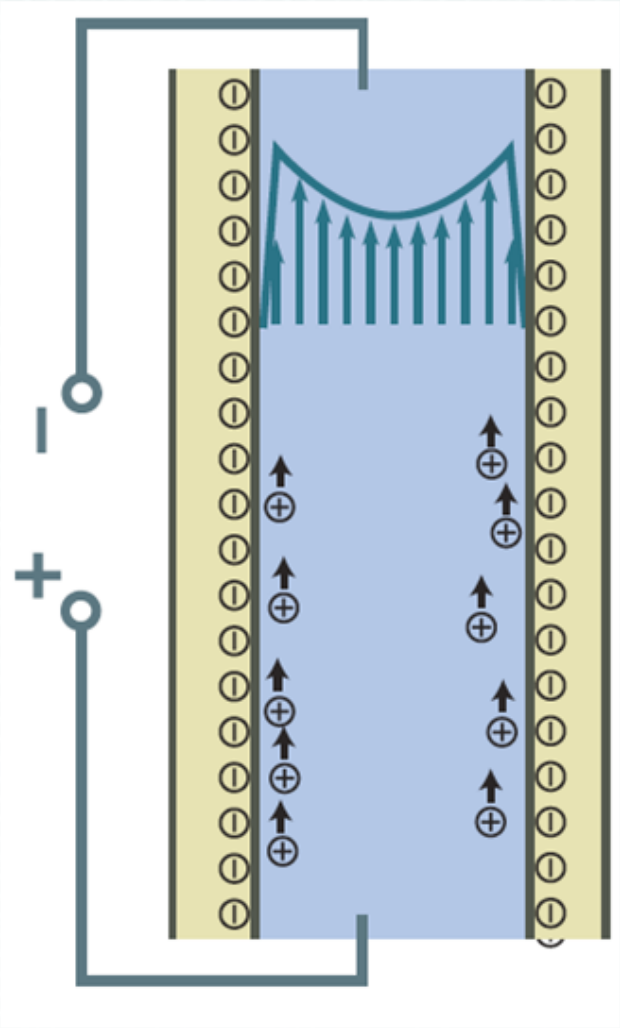
BY NC SA

Automatizace stanovení dávky

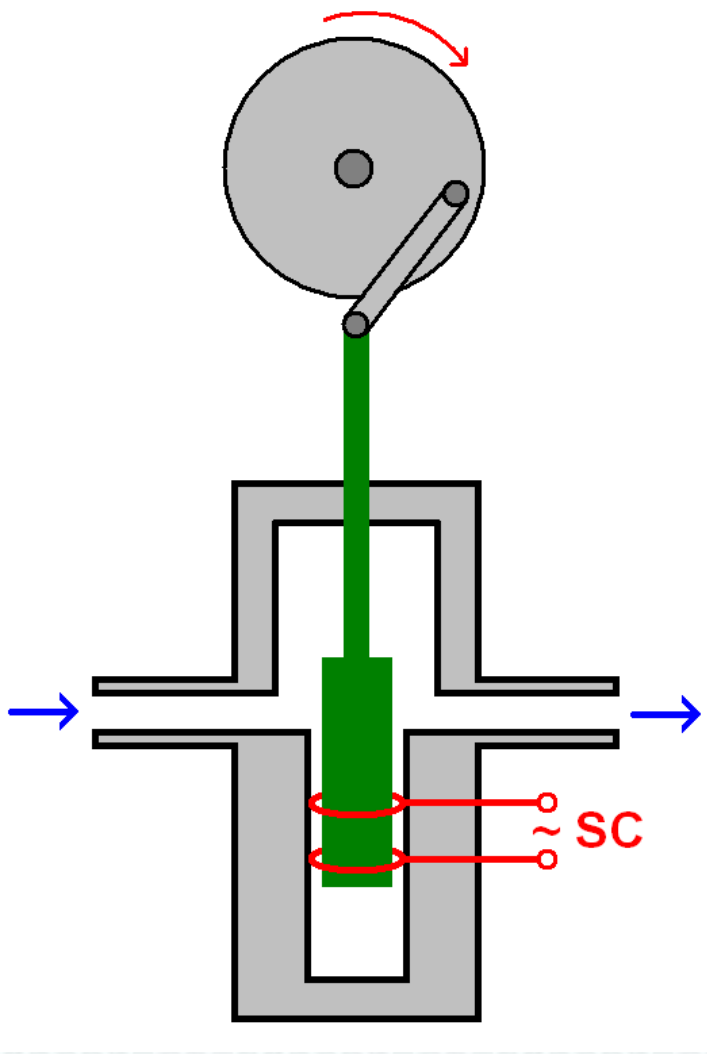
- Určení dávky lze s jistou nejistotou měření automatizovat
- Měření vychází ze **stanovení zeta potenciálu** suspendovaných částic přičemž se hledá minimum
- V minimu zeta potenciálu (kompenzace náboje) jsou podmínky pro koagulaci teoreticky nejlepší
- Měřícím zařízením je tzv. **Streaming Current Detector**
- Elektrický proud je pohybem náboje
- Principem je měření elektrického proudu vznikajícím při rychlém toku kapaliny obsahující nabité částice kolem elektrod.
- Jev je inverzní k elektroforetickému pohybu iontů v roztoku účinkem průchodu proudu
- Pohyb kapaliny je na SCD vyvolán pohybem pístu v ve vodě
- Nabité částice jsou přisedlé k povrchu pístu a pístnice, proudící voda strhává difúzní dvojvrstvu nabitých částic, ionty tak proudí kolem elektrod
- Při recipročním pohybu pístu vzniká dle směru toku kapaliny střídavý proud (**intenzita v nA**)

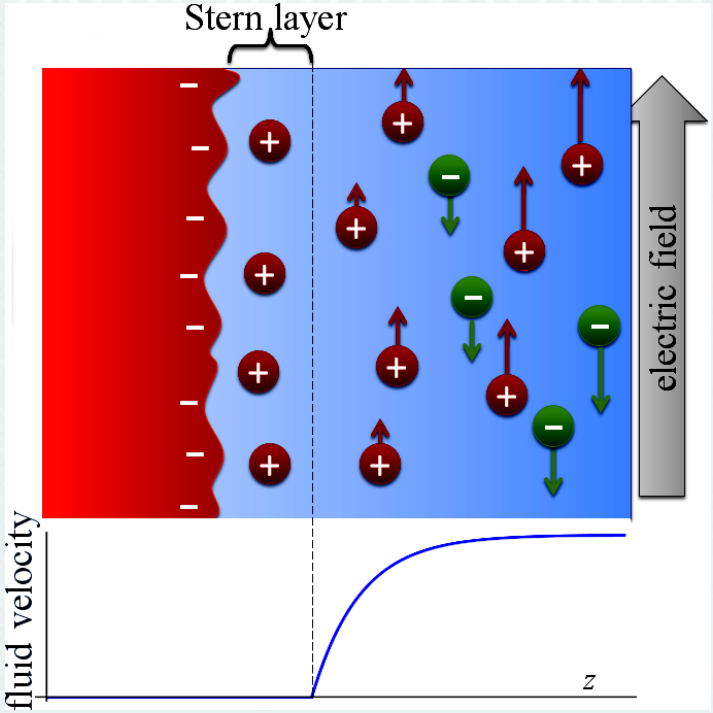
cc BY NC SA

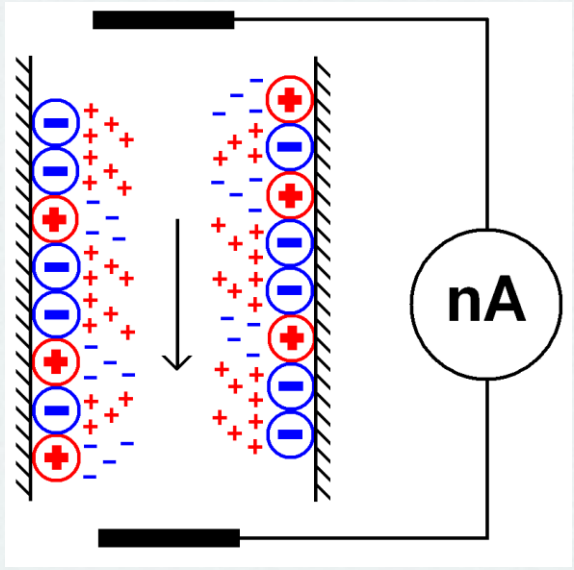
Elektroforéza



SCD







BY NC SA

- Rychlost pístu je konstantní 3–5 Hz, průtok 2-5 $dm^3.min^{-1}$, odběr do 30 s po mísení koagulantu
- **Největší výhodou je odezva v řádech sekund vs sklenicový test 3 h**
- Umožňuje detekci mimořádností na vstupu
- Jev je závislý na pH a teplotě, kalibrace nutná
- Mezera mezi pístem a komorou 0,05–0,2 mm

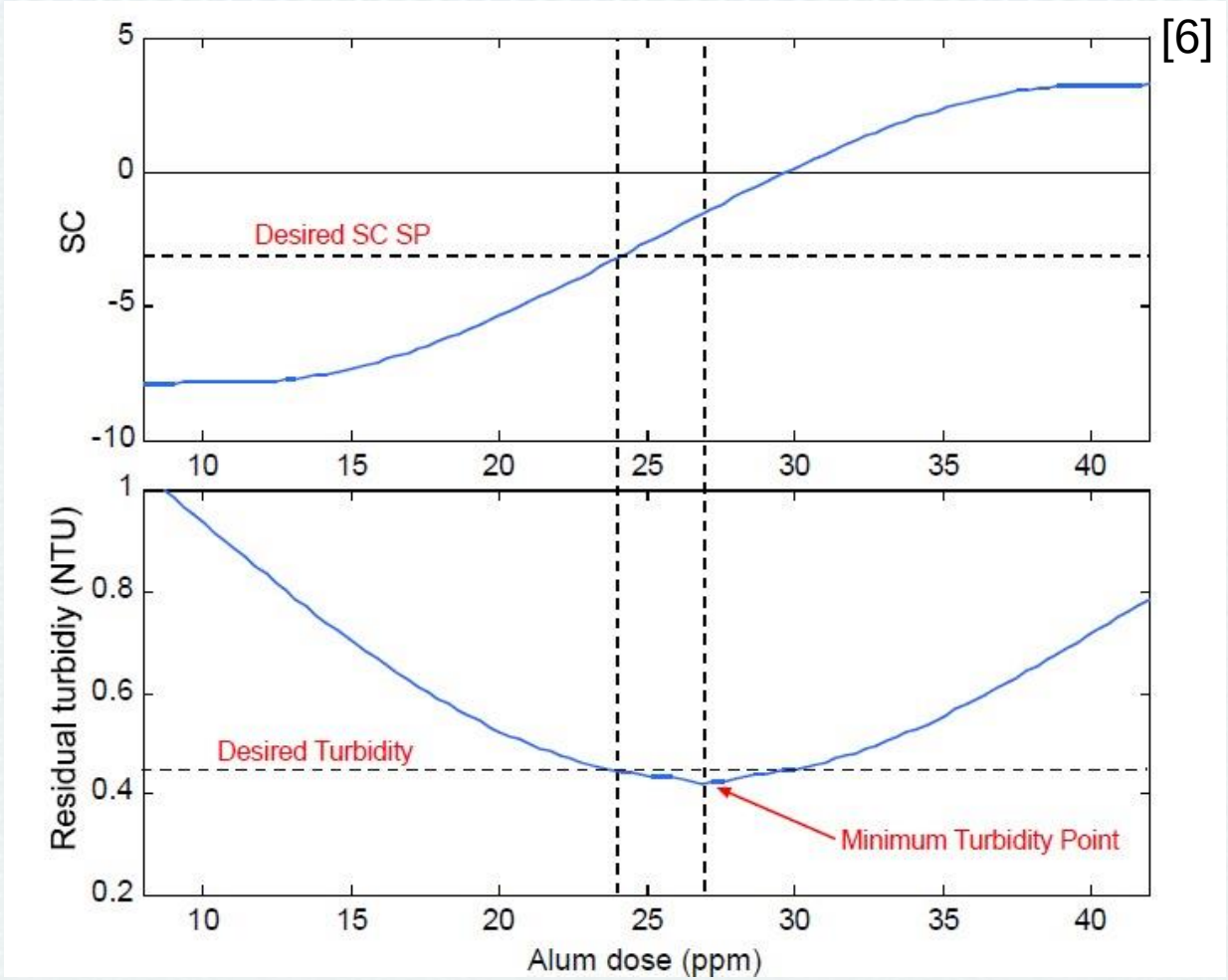
[7]



[8]



[6]



BY NC SA

Zdroje

1. MILLERO, Frank. Speciation of metals in natural waters. Online. *Geochemical Transactions*. 2001, roč. 2, č. 8. ISSN 1467-4866. Dostupné z: https://doi.org/10.1039/b104809k. [cit. 2023-11-27].
2. JOHAN, Prisca Divra; AHMED, Osumanu Haruna; OMAR, Latifah a HASBULLAH, Nur Aainaa. Phosphorus Transformation in Soils Following Co-Application of Charcoal and Wood Ash. Online. *Agronomy*. 2021, roč. 11, č. 10. ISSN 2073-4395. Dostupné z: https://doi.org/10.3390/agronomy11102010. [cit. 2023-11-27].
3. KEMWATER. [online]. 2020 [cit. 2023-11-27]. Dostupné z: http://www.prochemie.cz/chemikalie.htm
4. BUCHHOLZ, Marcus. *Brownian Motion: Langevin Equation in C++* [online]. 2022 [cit. 2023-11-27]. Dostupné z: https://markus-x-buchholz.medium.com/brownian-motion-langevin-equation-in-c-8ef79de7ec55
5. PIVOKONSKÝ, Martin. Úprava podzemních a povrchových vod – 2. přednáška [online]. Dostupné také z: http://www.pivokonsky.wz.cz/UV16-17/uprava_vod_2.pdf. ÚŽP PřF UK.
6. ENSOLA SYSTEMS. *On-line Streaming Current Meter (SCM)* [online]. 2021 [cit. 2023-11-27]. Dostupné z: https://www.ensola.com/w/images/stories/2012_inhalte/pdf/Datenblatt_Streaming_Current_Meter_e_.pdf
7. HACH. *AF7000 Streaming Current Monitor* [online]. 2023 [cit. 2023-11-27]. Dostupné z: https://ca.hach.com/streaming-current/af7000-streaming-current-monitor/family?productCategoryId=22219136163
8. PROCESS INSTRUMENTS. *Treaming Current Monitors & Detectors – StreamerSense* [online]. 2023 [cit. 2023-11-27]. Dostupné z: https://www.processinstruments.co.uk/products/uv254-analyser/

CC BY NC SA

Magisterský studijní program JADERNÁ ENERGETIKA vznikl za přispění



Financováno Evropskou unií
NextGenerationEU



NÁRODNÍ PLÁN OBNOVY



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

NPO_VUT_MSMT-16609_2022

CC BY NC SA


VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ
V BRNĚ

Financováno Evropskou unií
NextGenerationEU

NÁRODNÍ PLÁN OBNOVY

MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FAKULTA CHEMICKÁ

FAKULTA STAVEBNÍ

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

Přednáška magisterského studijního programu JADERNÁ ENERGETIKA

Technologie a analýza vody

9. Separace suspenze

Fakulta chemická

Silvestr Figalla

29.11.2023

CC BY NC SA

Separace suspenze

- Obecně techniky odstranění znečištění po jeho koagulaci a flokulaci
- Rozlišujeme **jednostupňové a dvoustupňové** procesy separace
- Prvním stupněm bývá sedimentace popřípadě flotace
- Druhý stupeň písková filtrace, tlaková nebo na otevřených filtrech
- Vzácně při velmi čisté vstupní vodě lze ekonomicky provozovat koagulační filtraci
- Systémy číření vody vykazují **různý stupeň integrace** procesu
- Staré úpravny vody mají procesy separované: koagulace + flokulace + sedimentace + filtrace
- V 70 a 80 letech častěji využívány procesy integrující přípravu a separaci suspenze v jediném zařízení tzv. **čířiči** (případ českých JE)
- Jednotlivé fáze jsou zde nerozlišitelné a probíhají současně (výhoda/nevýhoda)
- Později vyvinuty další metody s vnější cirkulací kalu, zatěžkáváním kalu a separace flotací

CC BY NC SA

Sedimentace

- Pohyb částic pro které platí, že mají vyšší hustotu než hustota kapaliny ve směru gravitace
- Rychlost laminární sedimentace pro kulovou částici:

$$u_s = \frac{g(\rho_č - \rho_v)d_č^2}{18\mu}$$

Kde: $\mathbf{u_s}$ – sedimentační rychlost, $\mathbf{g}$ – gravitační zrychlení, $\boldsymbol{\rho_č}$ – hustota částic, $\boldsymbol{\rho_v}$ – hustota vody, $\mathbf{d_č}$ – průměr částic, $\boldsymbol{\mu}$ – dynamická viskozita vody

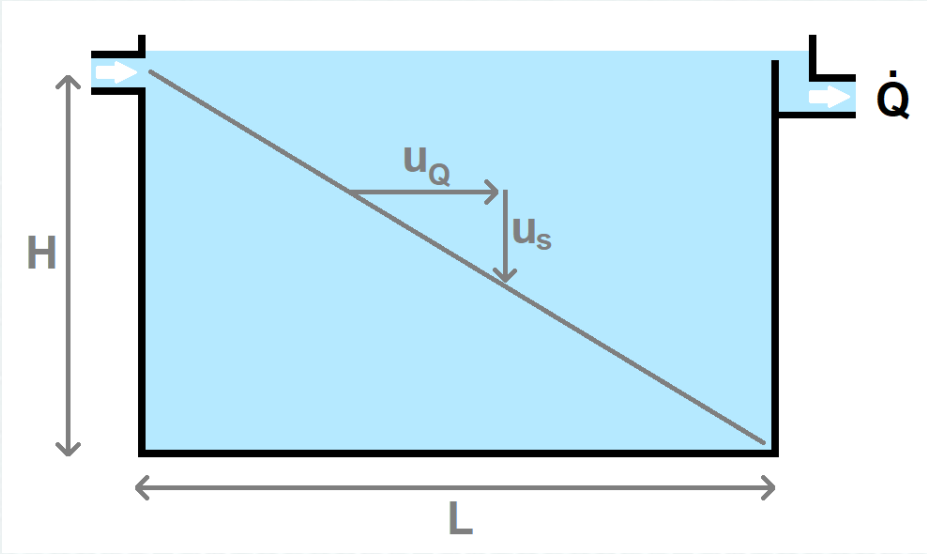
- Závisí hlavně na velikosti částic a jejich hustotě
- Teplota má vliv na viskozitu vody: **μ_1= 1,73 mPa.s při 1 °C, oproti μ_{25}= 0,88 mPa.s při 25 °C**
- Kal vzniklý koagulací pomocí železitých a hlinitých koagulantu: **$\rho_č \approx$ 1,01–1,05 g.cm^{-3}**
- Hnací síla sedimentace je velmi malá → rozdíl hustot jen cca **0,05 g.cm^{-3}**
- Dokonalé odsazení částic vyžaduje velmi dlouhé zdržné doby (objem sedimentační nádrže)

CC BY NC SA

Zákon povrchového zatížení

- Vychází z podobností trojúhelníků kdy **poměr mezi hloubkou a délkou** nádrže je stejný jako **poměr sedimentační rychlosti a průtočné rychlosti**

$$\frac{H}{L} = \frac{u_s}{u_Q}$$



- Současně platí pro průtočnou rychlost (b= šířka nádrže):

$$u_Q = \frac{\dot{Q}}{H \cdot b}$$

- **Zákon povrchového zatížení:**

$$u_s = u_Q \frac{H}{L} = \frac{\dot{Q}}{H \cdot b} \cdot \frac{H}{L} = \frac{\dot{Q}}{b \cdot L} = \frac{\dot{Q}}{A}$$

- **Usadí se jen ty částice, jejíž rychlost sedimentace je větší než průtočná rychlost (zatížení nádrže)**
- **Účinnost usazování nezávisí teoreticky na hloubce nádrže H, pouze na její ploše A**

BY NC SA

Sedimentace v reálném prostředí

- **Volná sedimentace,** pří nízké koncentraci částic se navzájem neovlivňují
- **Rušená sedimentace**, částice se od určité koncentrace navzájem ovlivňuji, změny v tokovém chování i střední hustoty a viskozity prostředí, částice jdou ke dnu, vytlačují vodu vzhůru
- **Zahušťování,** v konečné fázi na dně usazovací nádrže dochází k vytlačování vody z kalu, kal se dále hýbe jako celek, nulová rychlost mezi částicemi, ostré rozhraní voda kal
- Rychlost usazování není v celé délce stejná

  → **Výpočtová rychlost volné sedimentace je nadhodnocená**

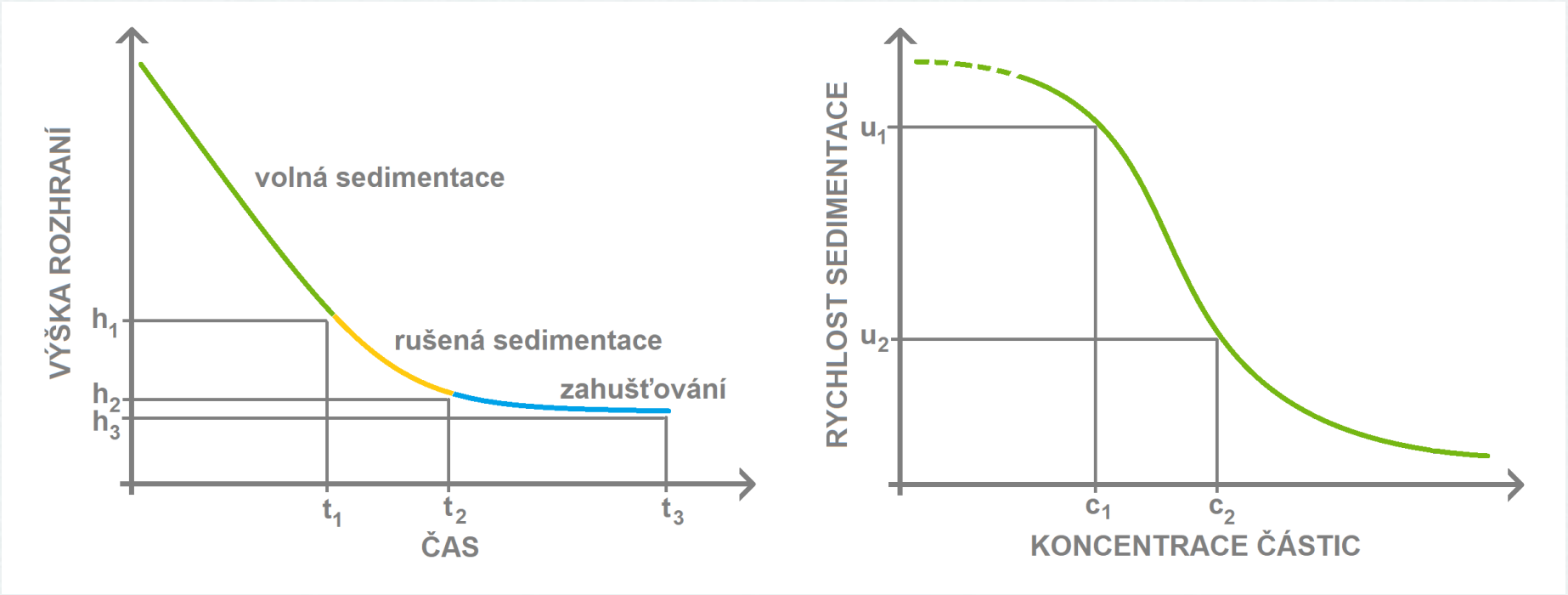
  → Zdržnou dobu nutné hodnotit dle **průměrné sedimentační rychlosti**

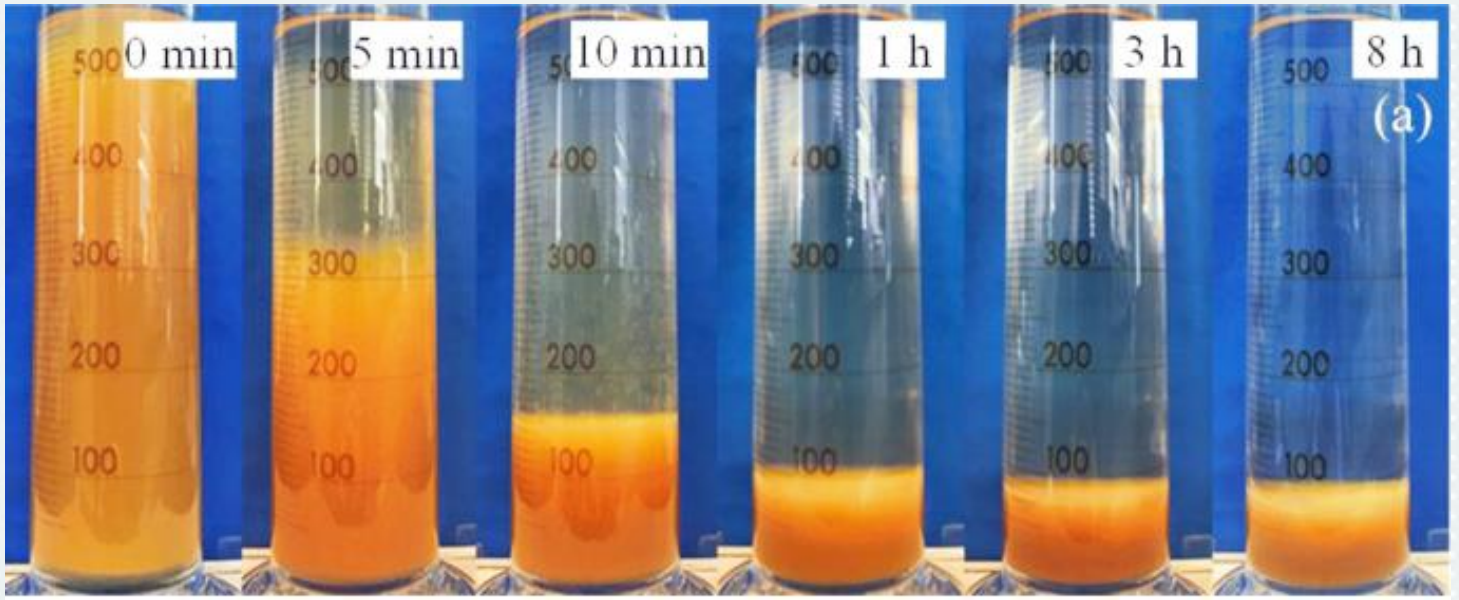
  → **Částice jsou různě velké**, mají proto různé rychlosti sedimentace

  → Nelze čekat až se odsadí i nejmenší částice, projektuje se na odstranění cca **90 % kalu**

  → Z nádrže nejjemnější podíl uniká, nemůže být obvykle jediným separačním stupněm

cc BY NC SA


VÝŠKA ROZHRANÍ
volná sedimentace
rušená sedimentace
zahušťování
h1
h2
h3
t1
t2
t3
ČAS
RYCHLOST SEDIMENTACE
u1
u2
c1
c2
KONCENTRACE ČÁSTIC

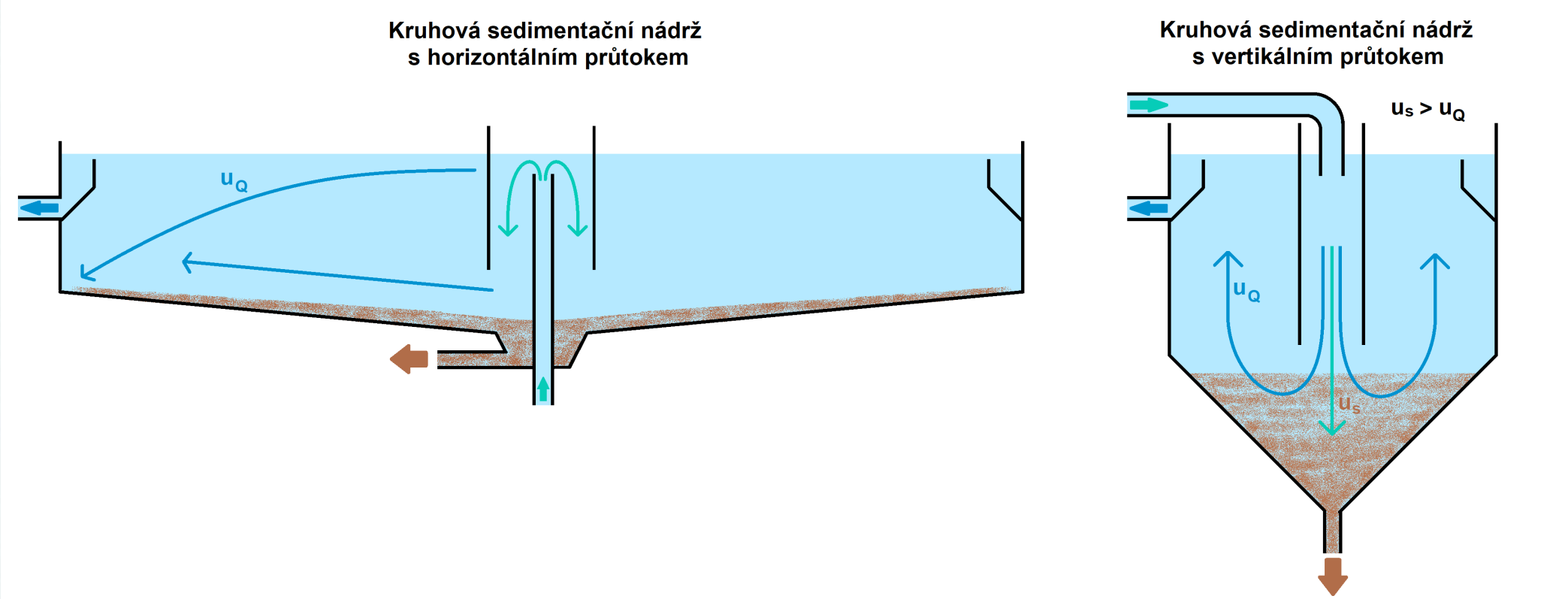

0 min
5 min
10 min
1 h
3 h
8 h
(a)

[1]

BY NC SA

Typy usazovacích nádrží

- Usazovací nádrže dle směru toku a tvaru dělíme na **horizontálně** a **vertikálně** protékané
- V technologii pitné vody zpravidla **obdélníkové s horizontálním průtokem**
- U vod technických a odpadních **kruhové s radiálním prouděním** (Dorrův usazovák)



BY NC SA


[2]


[2]



BY NC SA

Usazování praktické poznatky

- Usazovací nádrž nemůže mít v praxi velmi malou hloubku
- U dna nádrže vznikají proudy vířící usazený kal
- Nádrž bývá stratifikována díky rozdílné teplotě i složení (směs kal + voda má jinou hustotu)
- Na nátoku a odtoku vznikají proudy vířící kal, zatížení přepadu max 3 $dm^3s^{-1}m^{-1}$
- Horizontální nádrž se navrhuje většinou pro poměr šířky a hloubky cca **5** a délky a šířky **4–8**
- Nebývá mělčí než **2 m**, přičemž se volí hloubka tak, aby zdržná doba byla cca **2-3 h**
- Dosahovaná účinnost je jen cca **60 %** z teoretické hodnoty (zkratové proudy, víření)
- Zatížitelnost sedimentační nádrže proto bývá jen okolo **0,8 až 1,2 $m.h^{-1}$**

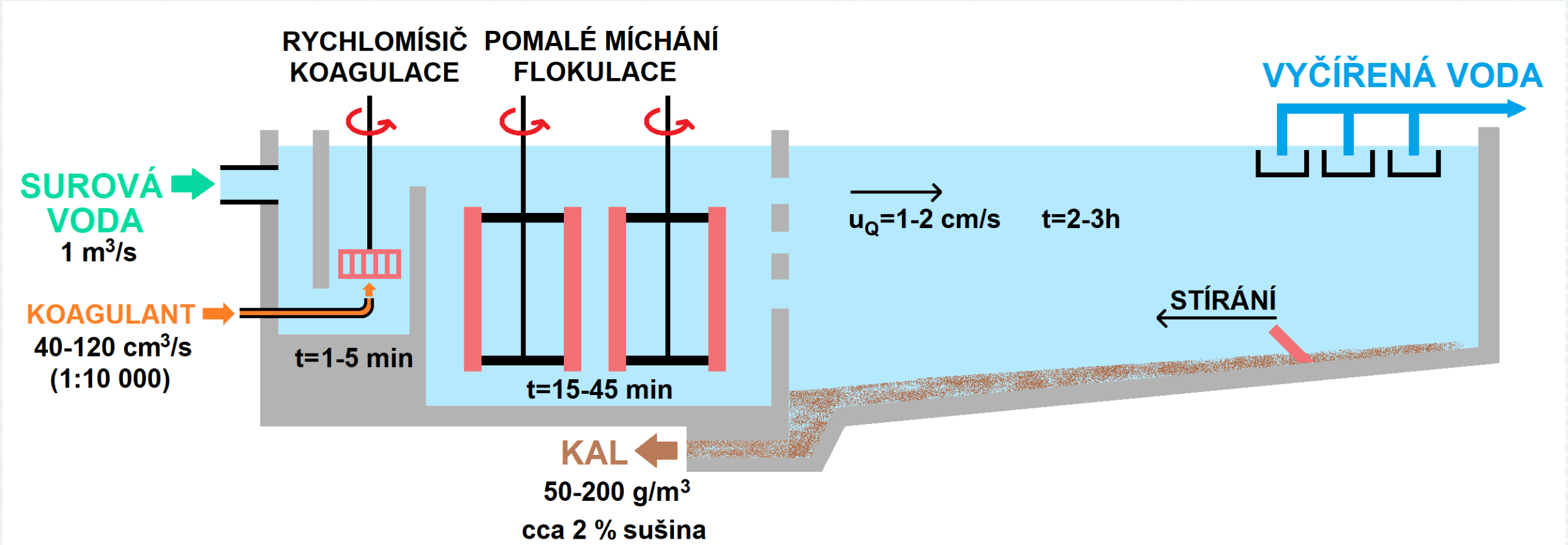
- **Usazovací nádrže jsou nejrozměrnější části technologie úpravy vody**

- **Příklad:** úpravna s výkonem 1 $m^3.s^{-1}$ a zdržnou dobou 2 h a hydraulickou účinností 60 % musí mít sedimentační nádrž o objem **12000 m^3,** při hloubce 4 m je plocha **3000 m^2**
- **Potřebná nádrž bude mít např. rozměr 20 x150 x 4 m → pro velké průtoky jiná řešení**

cc BY NC SA

Číření s horizontální usazovací nádrží

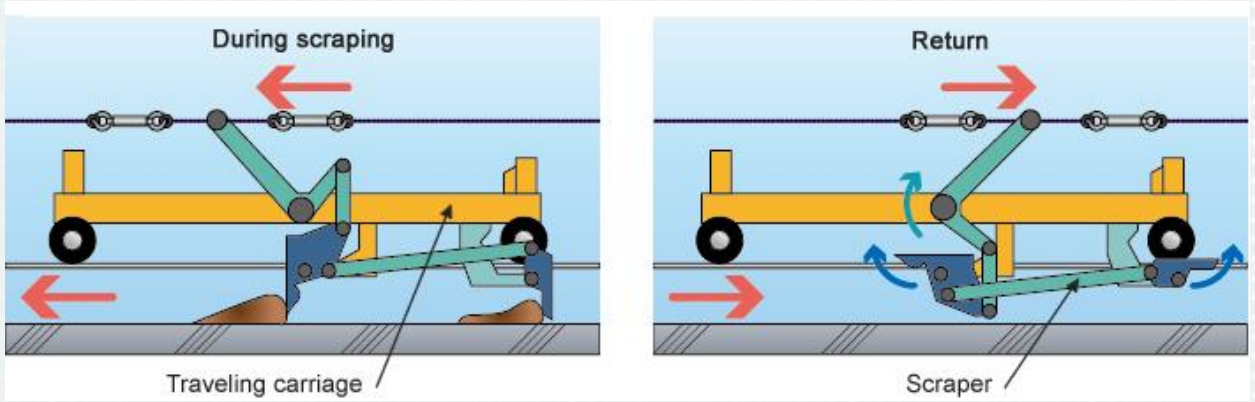
- Běžné uspořádání na úpravnách pitné vody, dnes již překonané pro potřebu značné plochy



BY NC SA


[4]


[3]

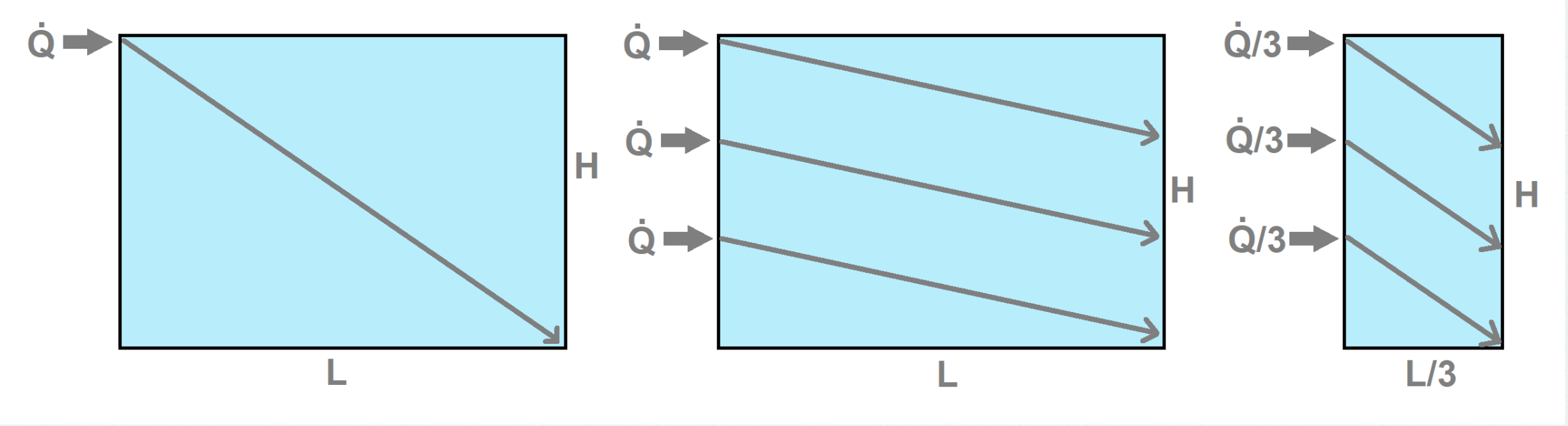


BY NC SA

Lamelové usazovací nádrže

- Koncepce vychází ze zákona povrchového zatížení – rychlost usazování nezáleží na hloubce usazovací nádrže pouze na její ploše
- Nádrž vyplněna šikmými lamelami vytvářející „virtuální“ plochu nádrže
- Výsledkem je stejná nebo i vyšší kvalita odsazování při zatížitelnosti cca **10 až 15 m.h^{-1}**

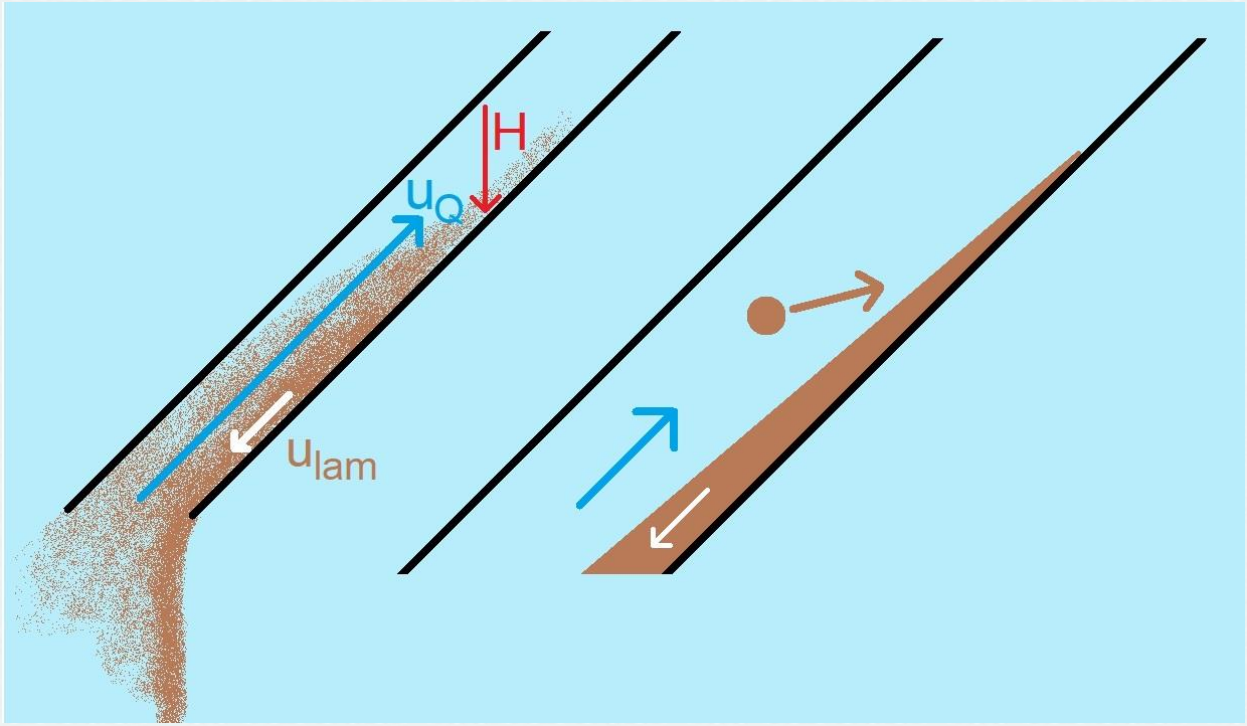
→ **desetinásobná redukce plochy sedimentační nádrže**

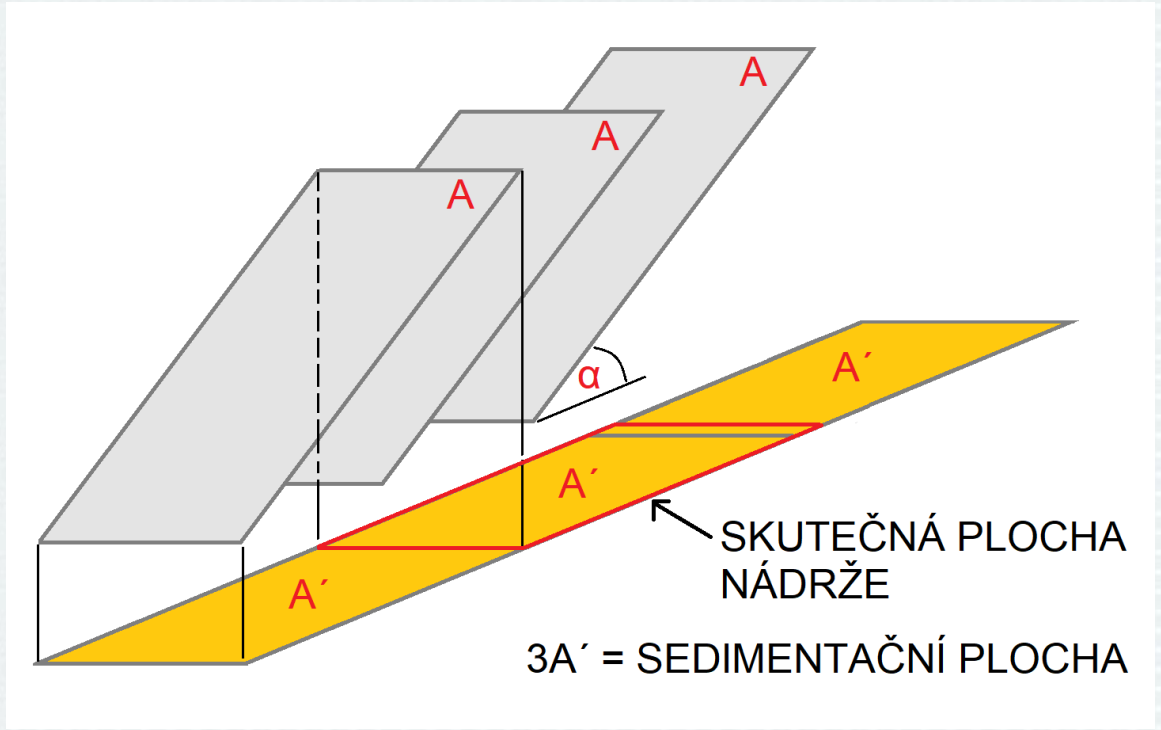


cc BY NC SA

Lamelové usazovací nádrže

- Obvykle jako **protiproudě** protékané zespoda
- Kal musí sklouzávat po lamelách v protiproudu vody
- Částice jsou v kontaktu s kalem– lepší účinnost





Zatížitelnost: $V = \frac{\dot{Q}}{A \cdot n \cdot cos\alpha} \; [m \cdot h^{-1}]$

n= počet lamel, α= obvykle 60 °

BY NC SA

Lamelové sedimentační nádrže

Příklad: rozestup lamel d= 5 cm, počet lamel n=20 pod úhlem α= 60 ° o šířce b= 1 m

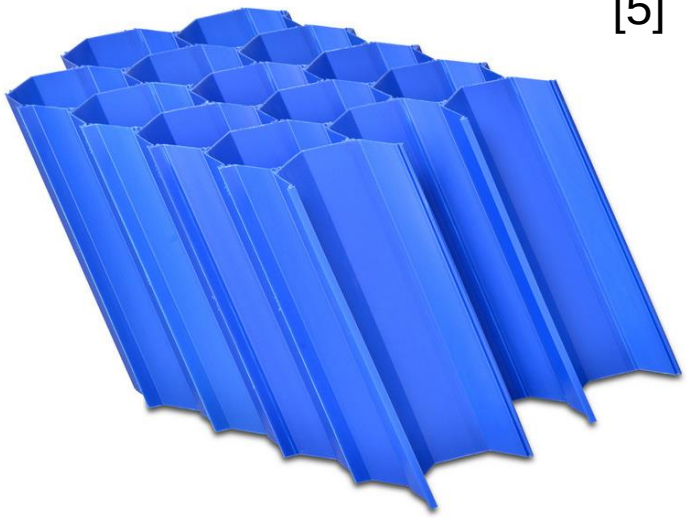
Průřez nádrží: L=n*d= 20*0,05 = **1 m ,**

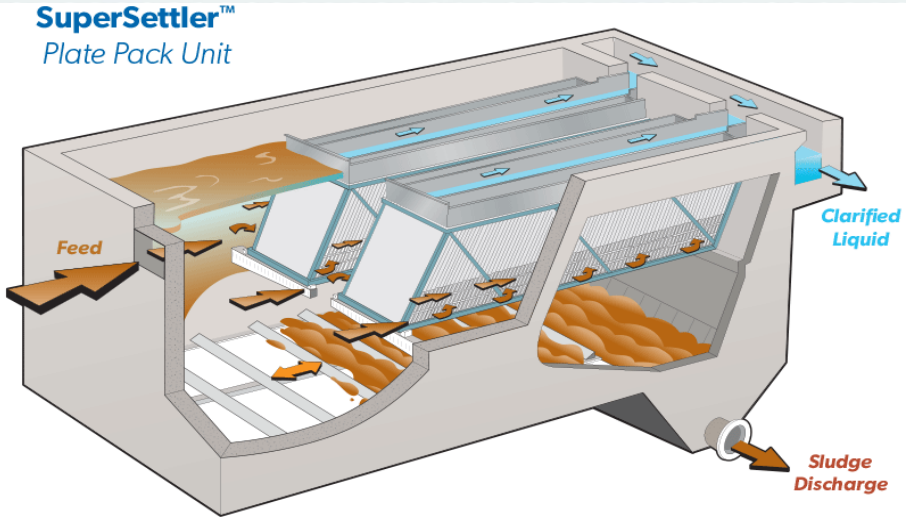
Celková plocha nádrže: A=b*L=1*1= **1m²**

Využitelná plocha lamel: A´=n*A* cos α = 20*1*0,5= **10 m²**

- Rozestup lamel bývá 4-8 cm, nemusí jít o desky, ale třeba trubice či voštiny různého průřezu
- Lamelami lze vybavit již existující přetížené nádrže, umožní intenzifikaci procesu bez bourání

[5]

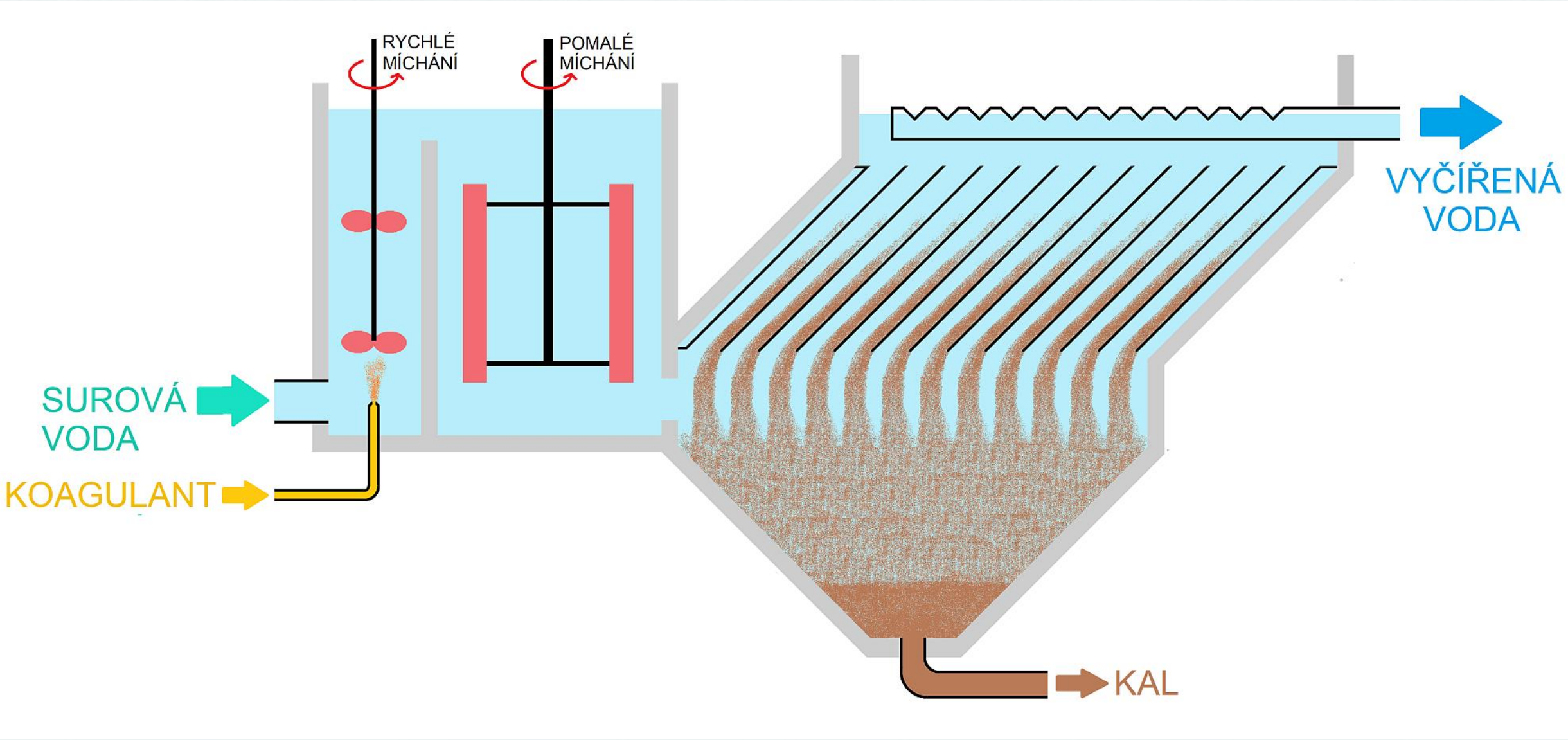




[2]



BY NC SA



DoplněníM lamelového usazováku o flokulační komory vzniká celek čířiče, často jako samostatně stojící zařízení

BY NC SA


[6]



[6]

Výhodou je velká výška zařízení umožňující gravitační dopravu vody na filtraci, čerpání surové vody do výšky není problém na rozdíl od vody se zbytky suspenze (vločky se rozmělní čerpadlem- špatná filtrovatelnost)

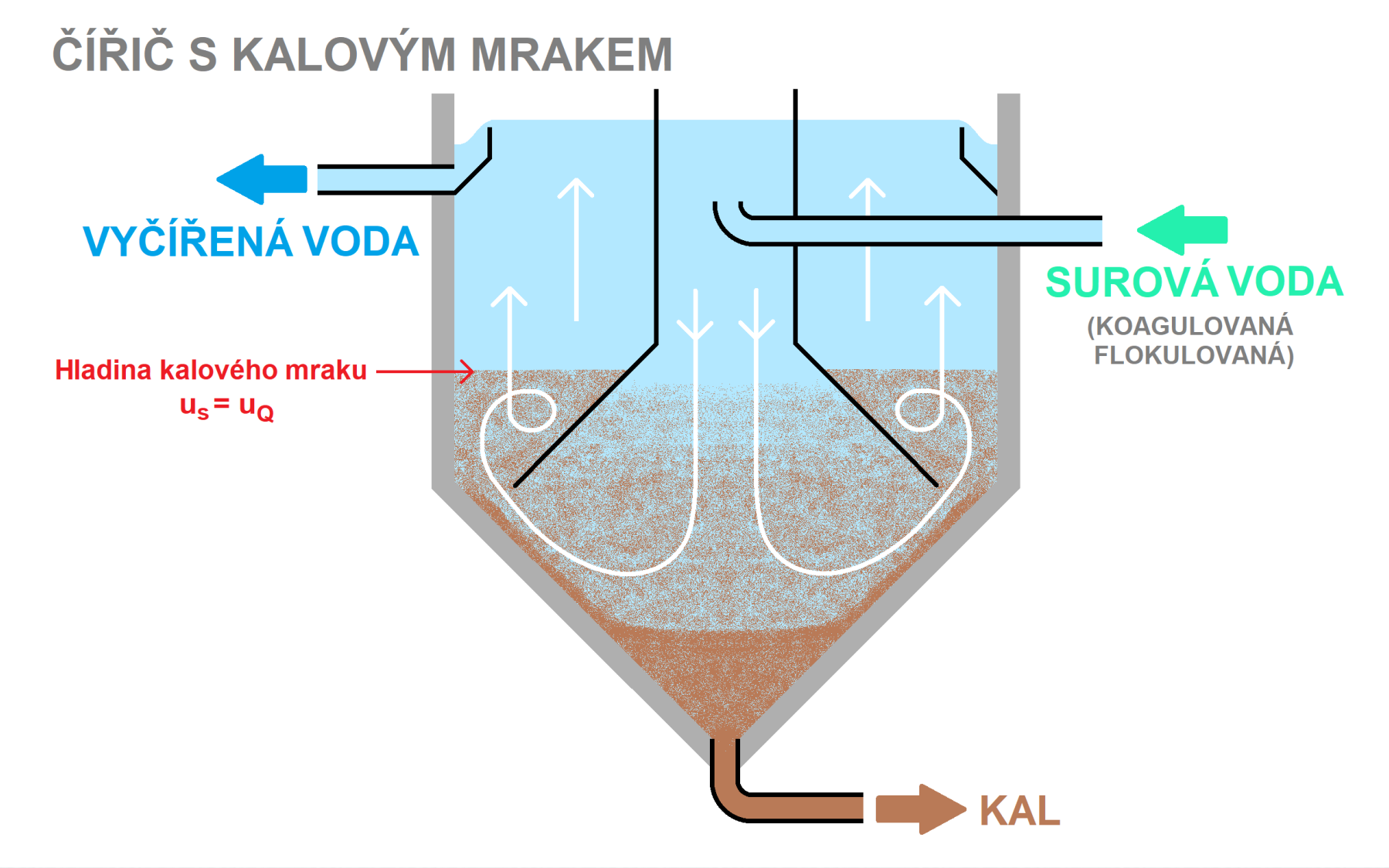
BY NC SA

Čířiče s kalovým mrakem

- Snaha o integraci technologie číření do jediné jednotkové operace
- Výsledkem je celá řada konstrukcí tzv. **čířičú**
- Pro dosažení kompaktních rozměrů je využita **recirkulace kalu**, který přichází do kontaktu s čerstvě koagulovaným popř. i vyflokulovaným znečištěním
- Principiálně se jedná filtraci vloček přes vrstvu fluidizovaného kalu – **čířiče s kalovým mrakem**
- Zvýšení koncentrace částic v systému má za následek zvýšení frekvence vzájemných srážek

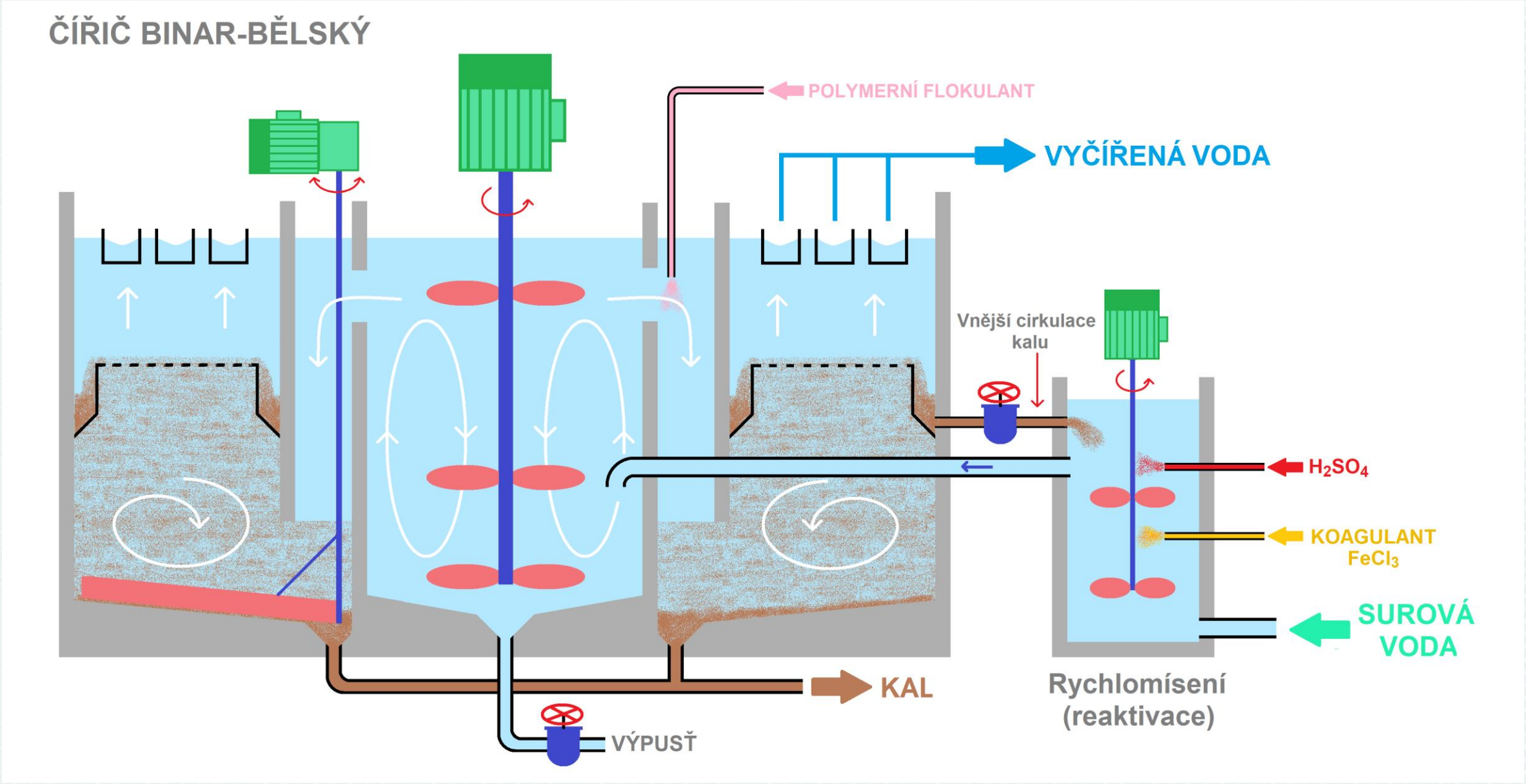
  → **zrychlení flokulace, záchyt i malých vloček**
- Mrak udržován ve vznosu čistě hydraulicky nebo míchadly (**dokonalé** vs **nedokonalé** vznášení)
- Zvýšení zdržné doby kalu jeho cirkulací umožňuje **stárnutí kalu**, tvoří hustější a soudržnější vločky snadněji (rychleji) oddělitelné sedimentací, **kal má větší sušinu (≈3 %)**
- Na JEDU i uhelných elektrárnách obvykle čířiče ČS konstrukce typu **Binar-Bělský,**
- K běžným typům patří čířiče: ČKD DUKLA, akcelerátor, Densadeg, pulsator,

CC BY NC SA



- Čistě hydraulická flokulace často dodatečně doplněna o flokulační nádrž
- Náročné na udržení ve stabilních chodu – nutný dohled nad výškou kalu a jeho koncentraci

cc BY NC SA



Na JEDU doplněno o dávkování polymerního flokulantu a vnější cirkulaci kalu, původně pro úpravnu Praha-Podolí

BY NC SA



[7]

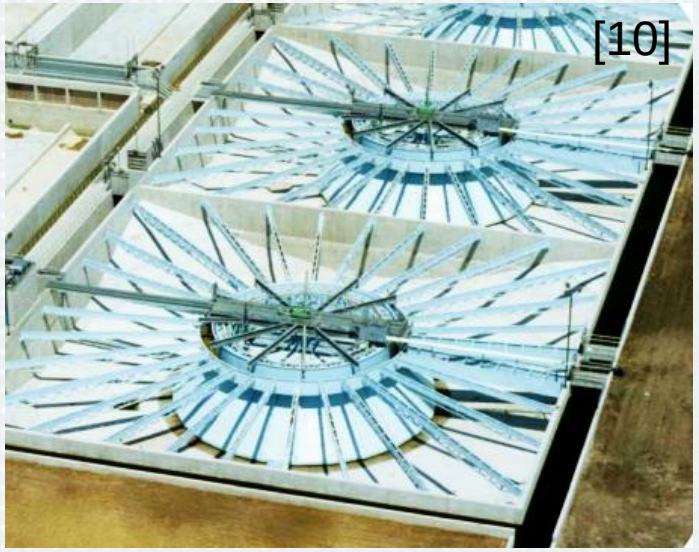
Rekonstruovaný čířič Binar-Bělský, úpravna vody Praha Podolí

cc BY NC SA

Čířiče s nucenou vnitřní cirkulací kalu

- Nejběžnější tzv. **AKCELERÁTOR** (design Degremónt, 60. léta)
- Rychlomísení i recirkulace kalu je realizováno odstředivou turbínou– **jen jeden pohon**
- Dvě zóny: **primární-reakční-koagulační a sekundární-flokulačním-kontaktním**
- Všechyny prostory jsou navzájem hydraulicky propojeny (rozdíl mezi B-B)
- Velká intenzita recirkulace kalu zaručuje vysokou účinnost odstranění zákalu
- Kal má značné stáří a dobře sedimentuje, odděluje se jen přebytek v tzv. **koncentrátoru**

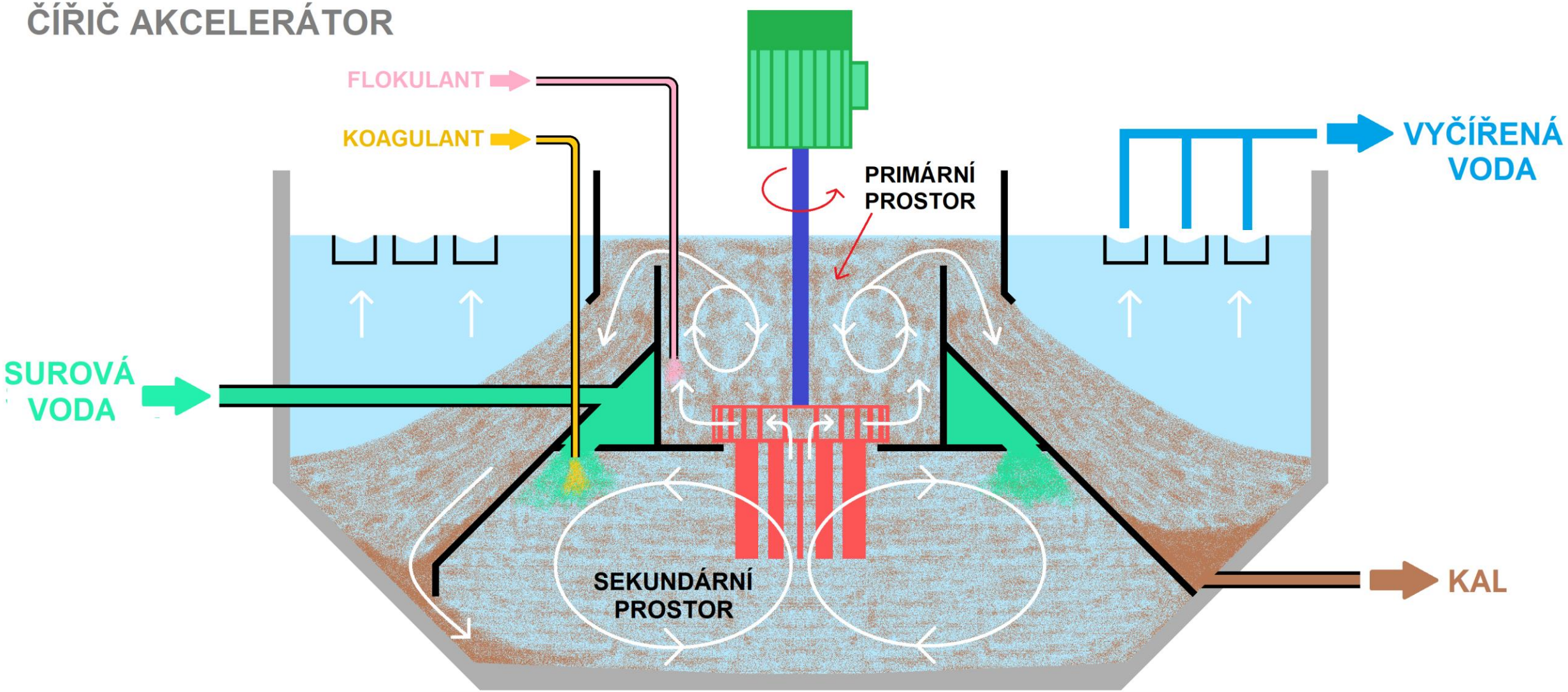

[8]


[10]


[9]

cc BY NC SA

ČÍŘIČ AKCELERÁTOR



Navrhováno na zatížení 5 až 7 $m.h^{-1}$ a kapacity až 7200 m^3 za hodinu tj. 2 m^3 za sekundu

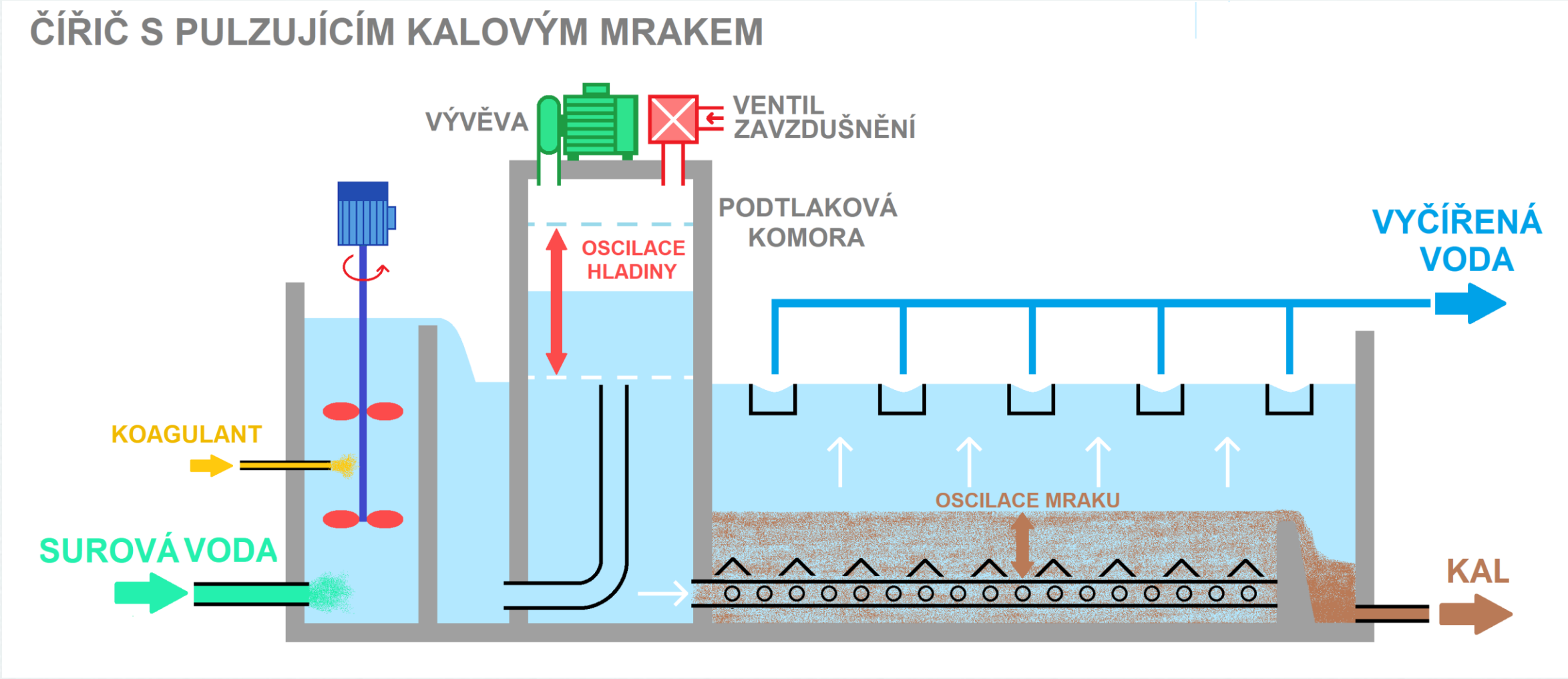
BY NC SA

Čířiče s pulzujícím kalovým mrakem

- U čířičů problém s regulací odstraňování kalu i udržováním kalu ve vznosu
- Obvykle nutná mechanická shrabovadla na dně nádrží (slabé místo konstrukcí, poruchovost)
- Řešením jsou hydraulicky ovládané (míchané i vyklízené) **čířiče s pulzujícím mrakem**
- Využívá se **přerušovaného nátoku**-přetížení flokulační-sedimentační nádrže
- Vzniklé rázy promíchavají kalový mrak (několikrát za minutu)
- Voda přepadá přes zcezovací přepady v pauze kdy další nenatéká → nulová vzestupná rychlost
- Dle vnitřní vestavby konstrukce jako PULSATOR, SUPERPULSATOR a ULTRAPULZATOR
- Super a ultra využívají lamelové usazování respektive lamelovou flokulaci a usazování
- Zařízení je vhodné i pro vestavbu do existující, kapacitou nevyhovující, sedimentační nádrže
- Oproti prosté sedimentaci možné zvýšeni zatížení na hodnotu **2-10 $m.h^{-1}$**
- **Nejmenší spotřeba energie** ze všech používaných čířičů na úrovni **5 $Wh.m^{-3}$**

cc BY NC SA

ČÍŘIČ S PULZUJÍCÍM KALOVÝM MRAKEM



- Přebytečný kal přepadá do zahušťovacího prostoru při vzdutí hladiny

  → jeho množství je v systému **konstantní**

- Flokulaci zajišťuje víření v kalovém mraku, **odpadá flokulační prostor i pomalé míchání**

BY NC SA



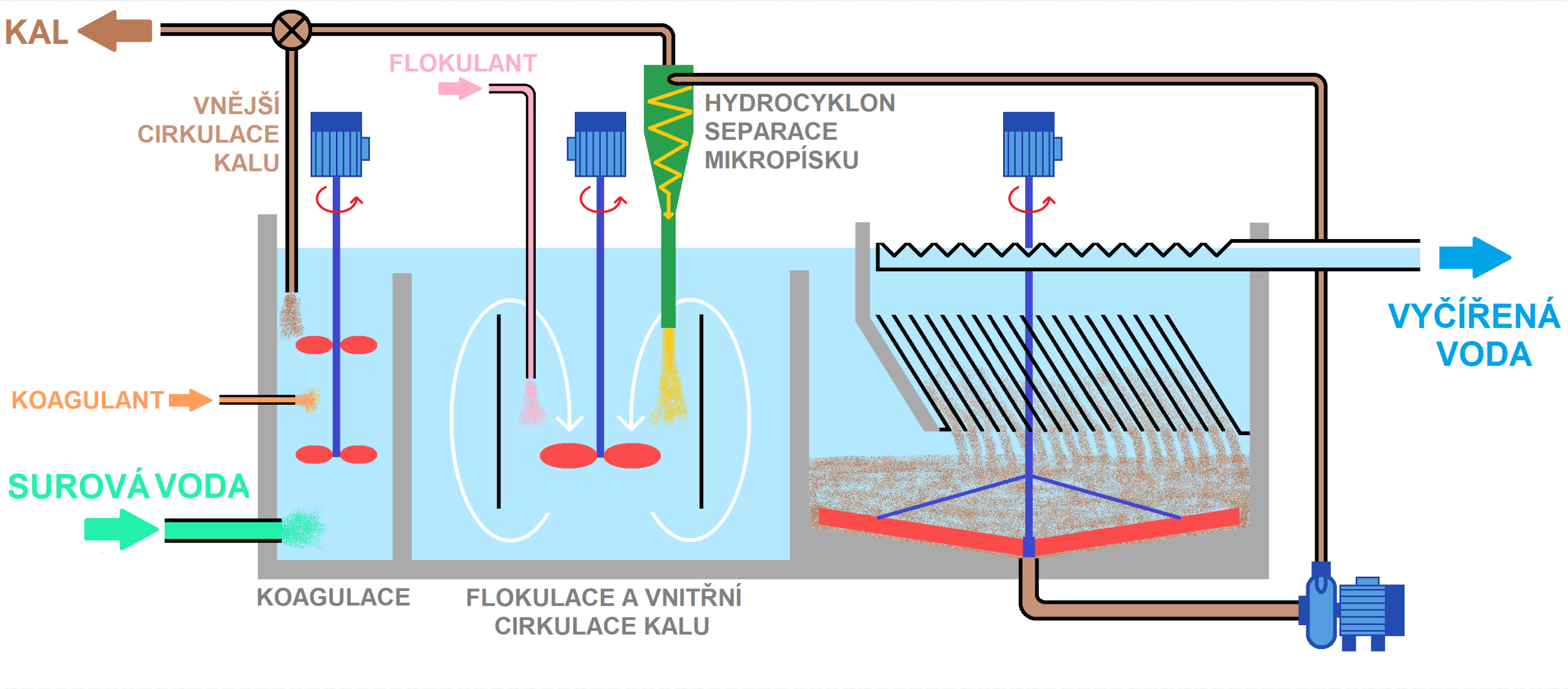
[11]

cc BY NC SA

Čiřiče s vnější cirkulací kalu

- Nevýhodou všech vysoce integrovaných systému číření je problematická obsluha
- Výsledky číření jsou dány konstrukcí, **počet stupňů volnosti řízení je značně omezen**
- Integrace číření dnes nemá opodstatnění – lze automatizovat a řídit i složité procesy
- Výsledkem je návrat ke složitějším řešením s možností regulace všech kroků číření
- Soudobé řešení číření **ACTIFLO®**
- Systém kombinuje separátně řiditelnou koagulaci, flokulaci, lamelový usazovák, vnitřní cirkulaci kalu, vnější cirkulaci kalu, možnost efektivního dávkování pomocného flokulantu a přídavek **mikropísku jako matrici vznikajících vloček a modifikátor hustoty kalu**
- Uměle přidaný **mikropísek** je kontinuálně oddělován od kalu v **hydrocyklónu** a vracen zpět
- Přídavek vratného kalu i jeho cirkulace zrychluje a koagulaci i flokulaci
- V kombinaci s vysokou hustotou vloček a lamelovým usazovákem dosahuje zatížitelnost čiřiče Actiflo hodnot: **60-150 m.h^{-1}** při zachování jakosti vody
- Mikropísek je nutné doplňovat v množství cca **5 g na 1 m^3** upravené vody

CC BY NC SA


KAL
FLOKULANT
VNĚJŠÍ
CIRKULACE
KALU
HYDROCYKLON
SEPARACE
MIKROPÍSKU
VYČÍŘENÁ
VODA
KOAGULANT
SUROVÁ VODA
KOAGULACE
FLOKULACE A VNITŘNÍ
CIRKULACE KALU

BY NC SA

[12]



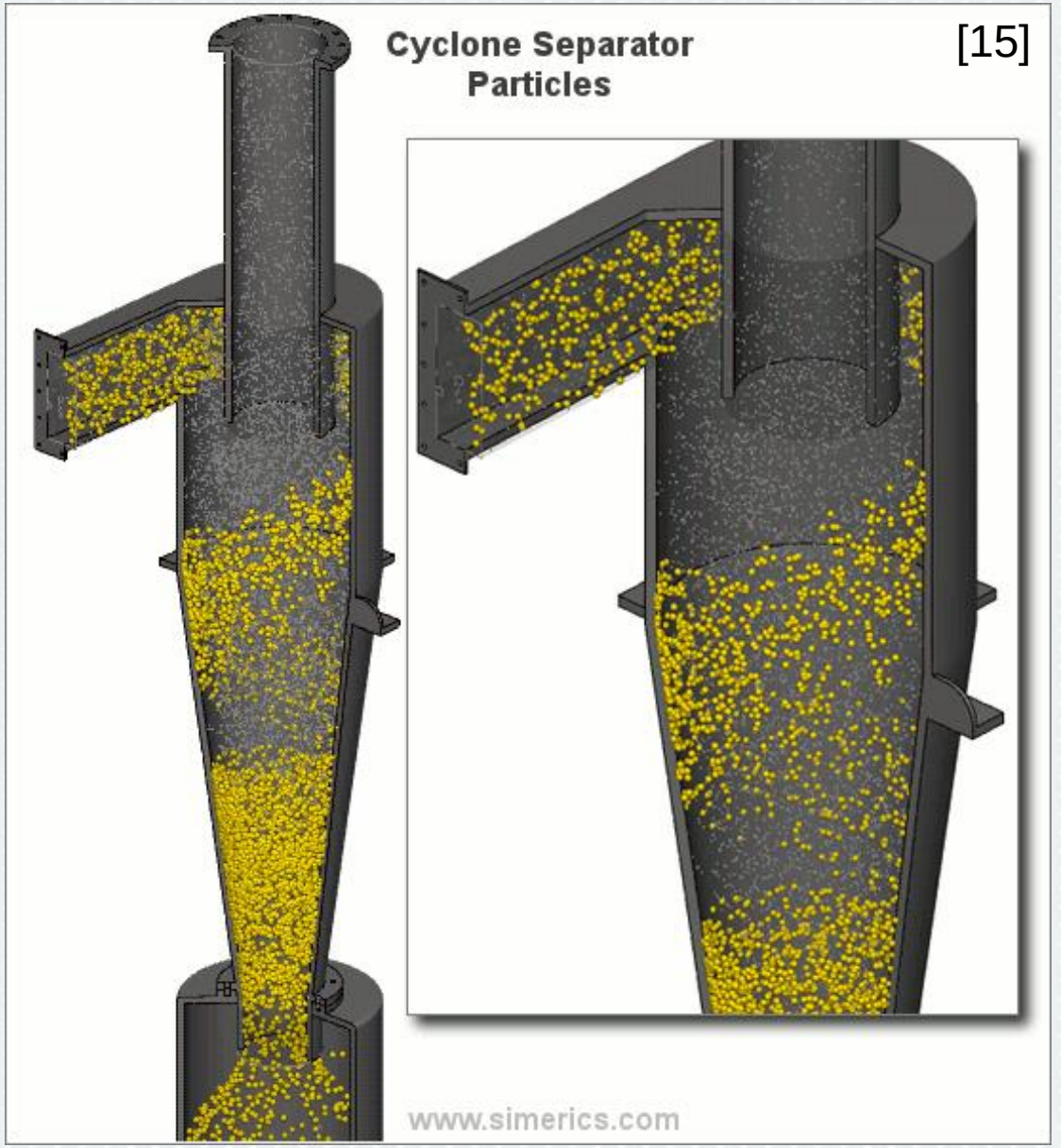
[13]



BY NC SA



[14]



[15]

BY NC SA

Flotace

- Principiálně stejné jako **sedimentace ale opačným směrem**, kal stoupá k hladině
- U číření vody sedimentace pomalá pro velmi malou hustotu vloček 1,01-1,05 g.cm^{-3}
- Flotace nastává, když je hustota vloček menší než hustota vody
- V praxi se s flotací kalu můžeme setkat jako s nežádoucím jevem v sedimentačních nádržích
- Cíleně je flotace dosahováno **agregací kalu s bublinkami vzduchu**
- **Hustota agregátů cca 0,5 g g.cm^{-3}** → rozdíl hustoty cca **10-20x větší** než u sedimentace
- Běžně navrhováno pro **zatížení 10-30 m.h^{-1}**
- Vločka koagulovaného znečištění s bublinkou má **velmi vysokou agregátní stabilitu**
- Vločky mohou být menší cca **100-200 µm**, flokulační reaktory se zdržnou dobou cca **5-15 min**
- Vzniklý flotační kal (pěna) má **velkou sušinu**, prakticky netekutý
- Mikrobublinky vzduchu generovány mechanicky na aeračních elementech
- Ve vodárenství častěji přesycením části vody vzduchem za zvýšeného tlaku

  →**Flotace rozpuštěným vzduchem** resp. **DAF** (Dissolved Air Flotation)

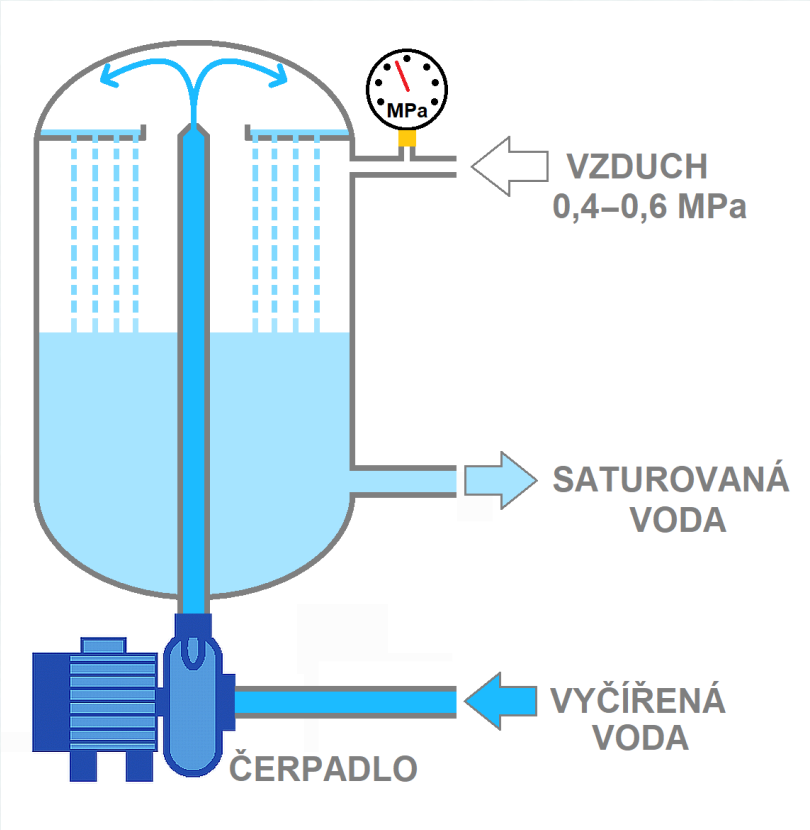
BY NC SA

Flotace rozpuštěným vzduchem

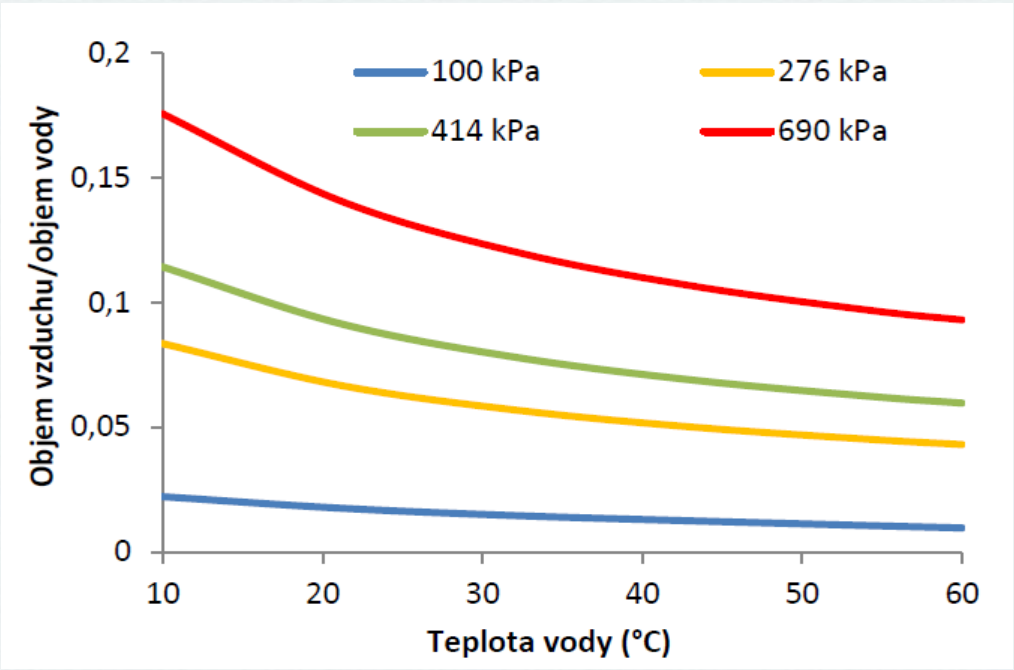
- Využívá růst rozpustnosti plynů se zvyšujícím se tlakem
- Část upravené vody **5-10 %** odebírána zpět k sycení vzduchem v **saturátoru**
- Saturátor – tlaková nádoba pod tlakem **0,4–0,6 MPa** zajišťuje kontakt vody se vzduchem
- Kontakt voda vzduch se zajišťuje na skrápěné náplni nebo zmlžováním vody
- Nasycená voda se vhání přes speciální trysky do tzv. reakční (kontaktní zóny)
- Rychlou **dekompresí** se z nasycené vody vyváže rozpuštěný vzduch
- Vznikají **mikrobublinky o rozměru cca 10-100 µm** (mléčný zákal) tzv. **bílá voda**
- Bublinky se mísí s kalem na který se lepí a společně **stoupají k hladině**
- Na hladině se tvoří flotační pěna, která je stíraná do přepadu,
- Vyčířená voda je odebíraná ze dna nádrže
- Proces dosahuje vysoké účinnosti i odolnosti proti přetížení
- Všechna klíčová zařízení (saturátor, kompresor, vyklízení kalu) přístupná servisu (na suchu)

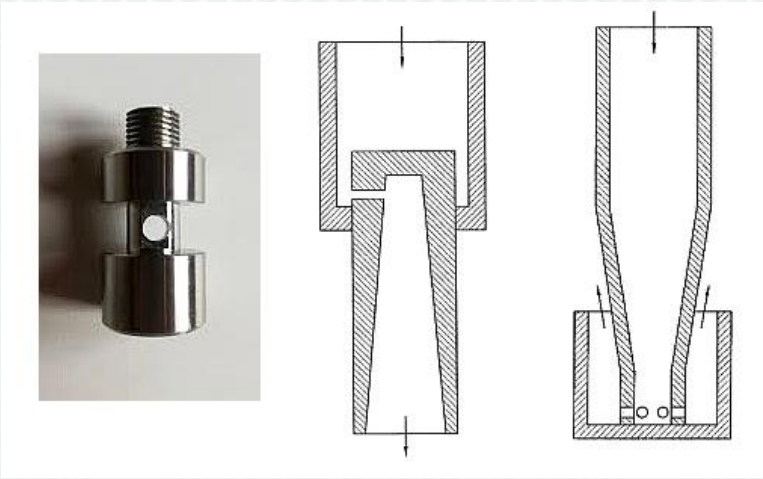
CC BY NC SA

Saturace vody vzduchem

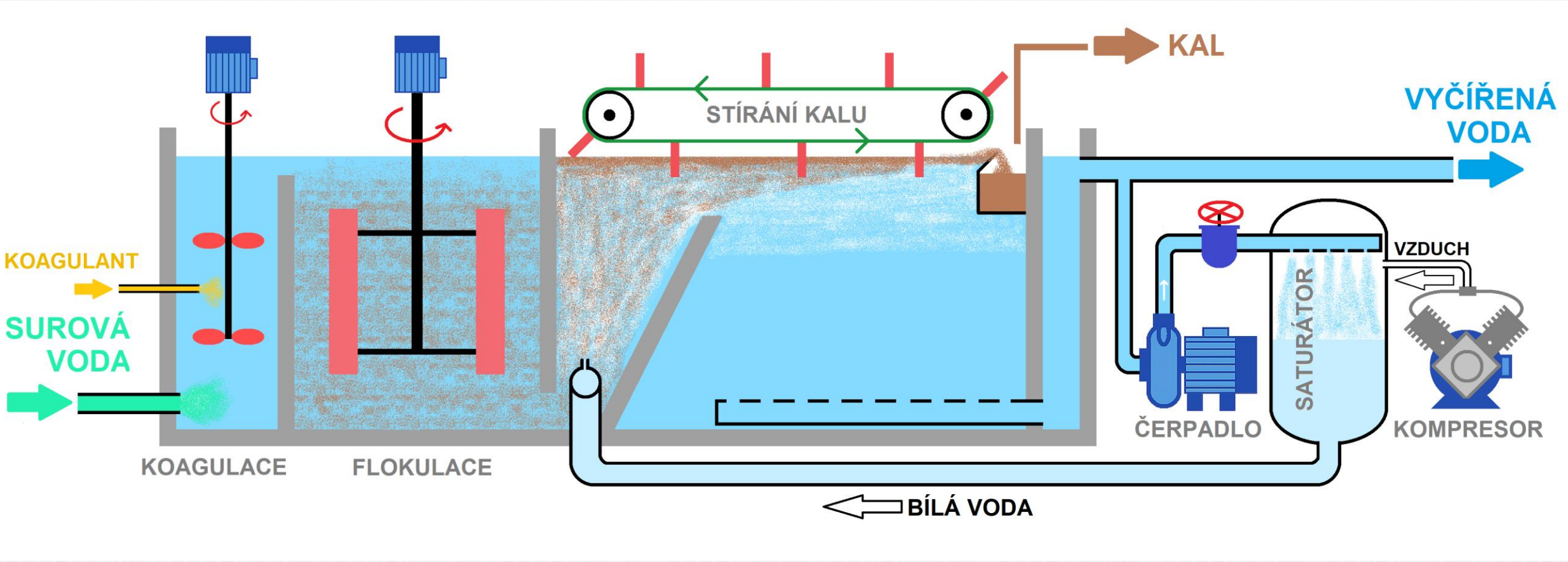




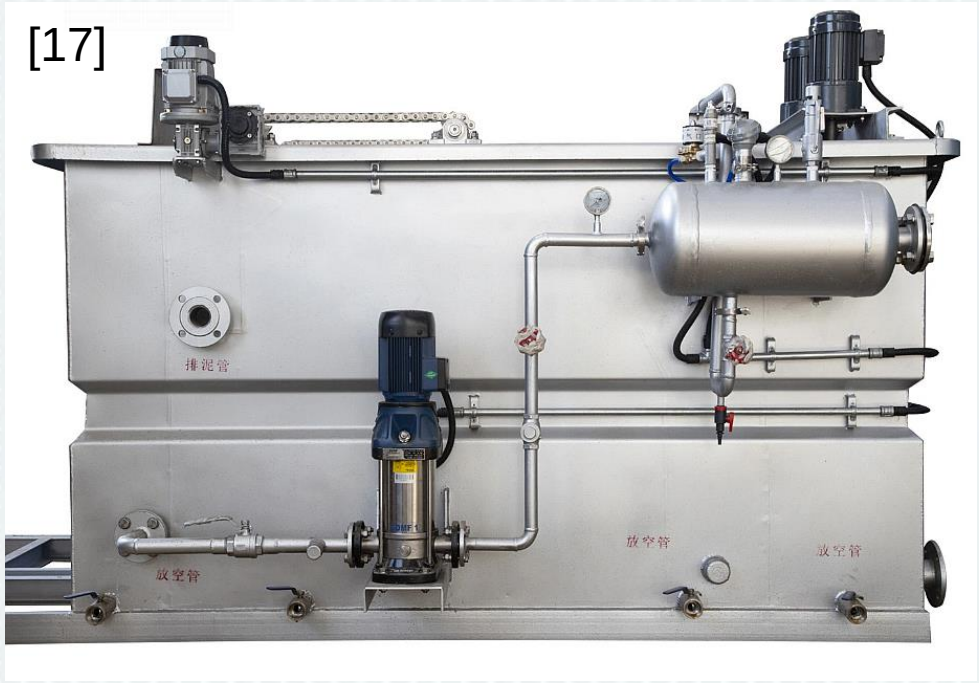




BY NC SA


KAL
STÍRÁNÍ KALU
VYČÍŘENÁ VODA
KOAGULANT
SUROVÁ VODA
VZDUCH
SATURÁTOR
ČERPADLO
KOMPRESOR
KOAGULACE
FLOKULACE
BÍLÁ VODA

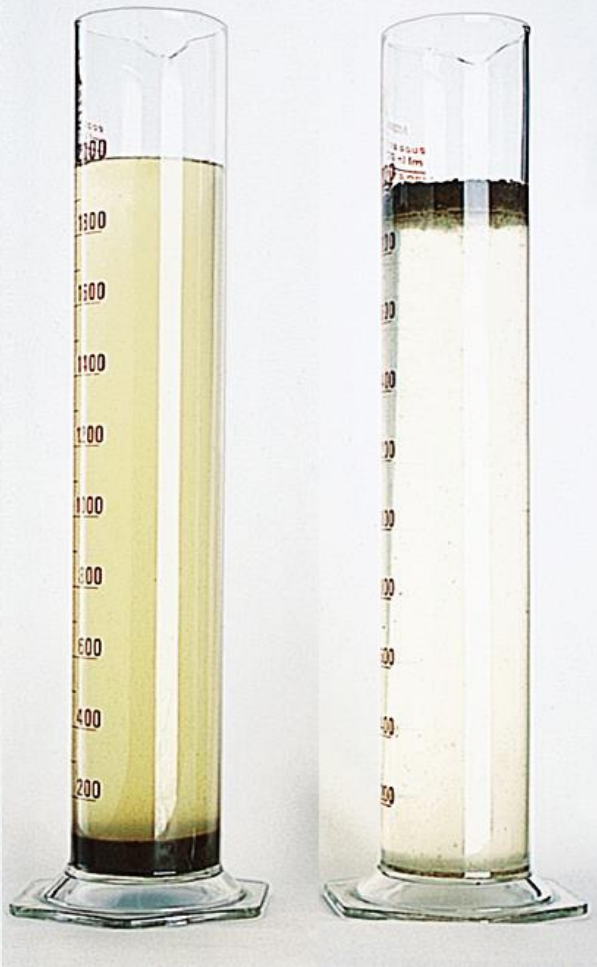
cc BY NC SA











cc BY NC SA







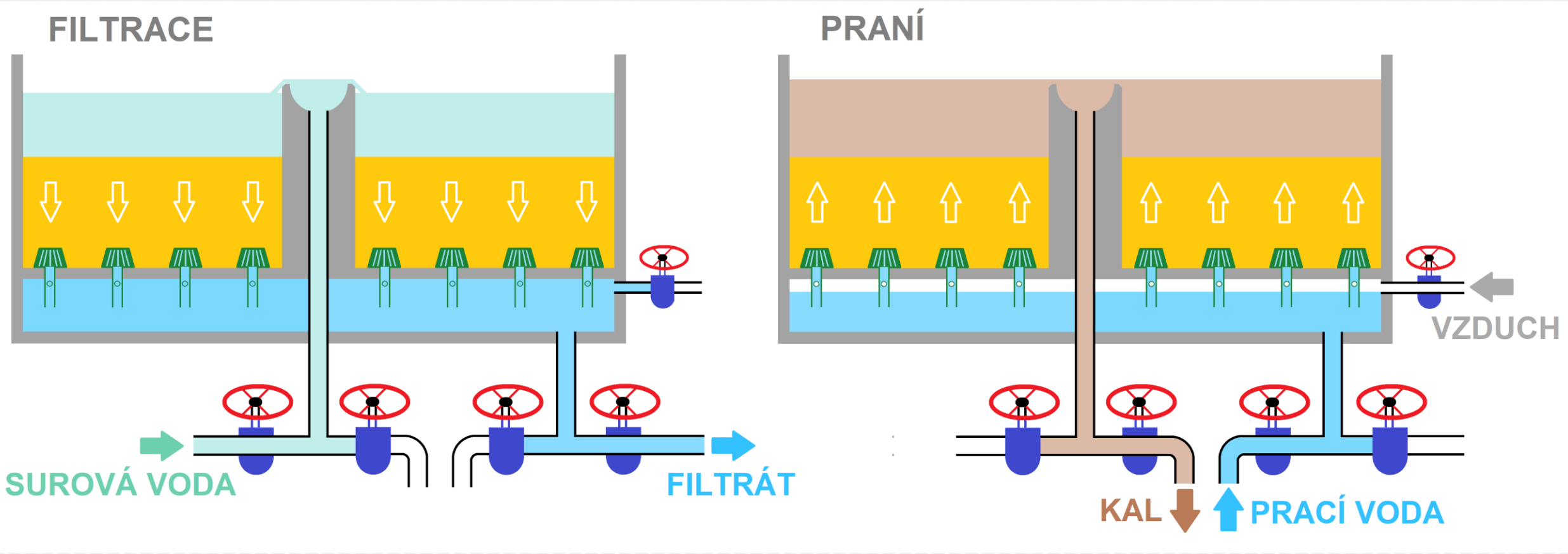
Úpravna vody Mostiště, první realizace flotace v ČR (200l/s)

cc BY NC SA

Druhý stupeň separace suspenze

- Žádná z uvedených metod separace suspenze nedosahuje absolutních výsledků
- V přípravě pitné vody i dalšího využití vody k demineralizaci zařazen druhý stupeň separace
- V praxi prakticky vždy písková filtrace, menší objemy na tlakových rychlofiltrech
- Velké úpravny a úpravny pitné vody **otevřené gravitační rychlofiltry**
- Principiálně shodné s tlakovou filtrací, **hnací silou je gravitace** (výška sloupce vody nad pískem)
- Filtr konstruován jako dvoupatrová betonová nebo zděná stavba (bazény)
- Filtry vždy ve větším počtu jako samostatně fungující jednotky zapojené paralelně (nutnost praní)
- Zatížitelnost filtrace obvykle **5-10 $m.h^{-1}$** tj. poměrně rozměrné
- Kalová kapacita filtru evropského typu (písek 1-1,5 mm) cca **2 až 4 $kg.m^{-3}$**
- Filtrační délka cyklu **200-500 m** (m^3/m^2) závisí na účinnosti prvního stupně separace
- Praní vzduchem **20 $dm^3.m^2.s^{-1}$** po dobu 5 min a vodou **3-5 $dm^3.m^2.s^{-1}$** po dobu 10-20 min
- Následné zafiltrování, ze začátku nového cyklu velký zákal filtrátu (voda odváděná do odpadu)

BY NC SA



- Podle znečištění filtrované vody na praní a zafiltrování filtrů připadá cca 5 až15 % vyrobené vody
- Prací voda je vodou upravenou (filtrátem), vyžaduje zvláštní vodojem
- Vzniklý kal o velmi malé sušině (likvidace na čov pokud je k dispozici, nebo usazování, kalová pole)

cc BY NC SA

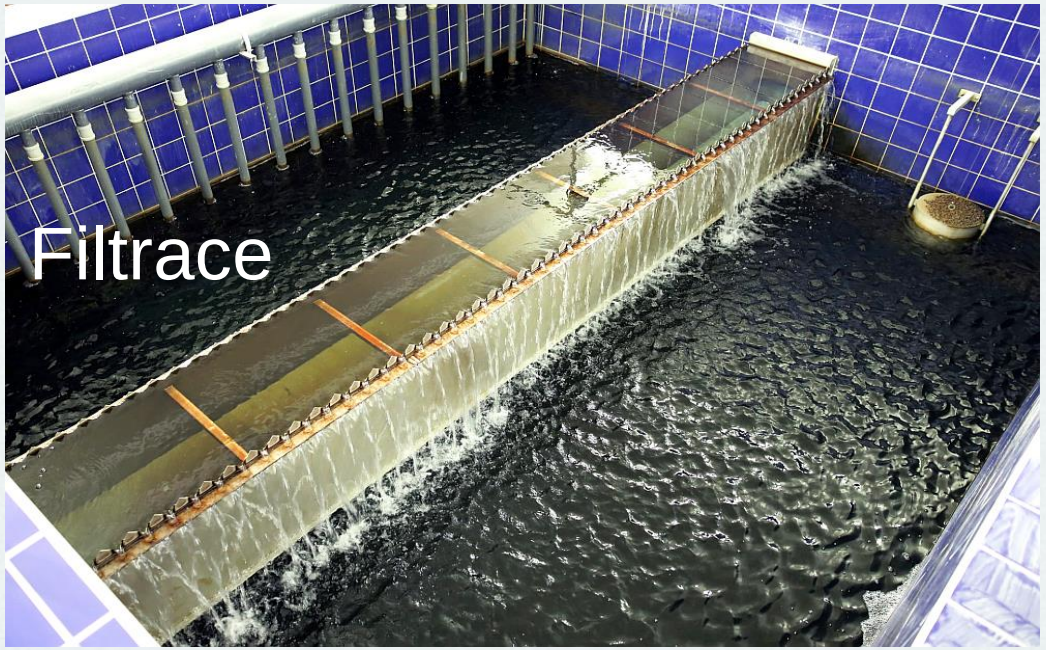

[20]





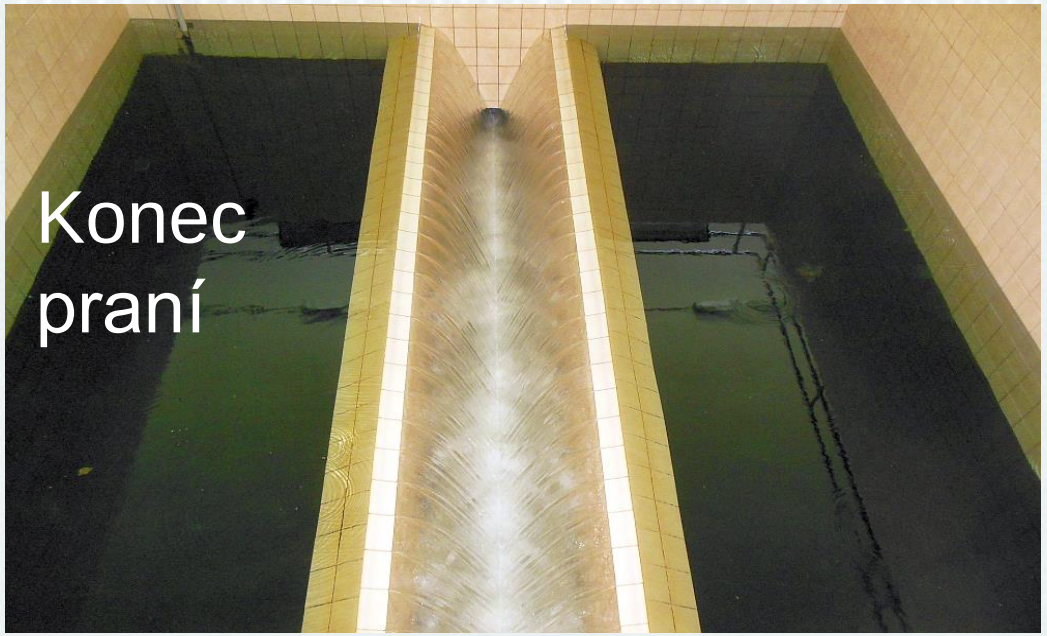
Úpravna vody Želivka: rychlofiltry a rozváděcí armatury

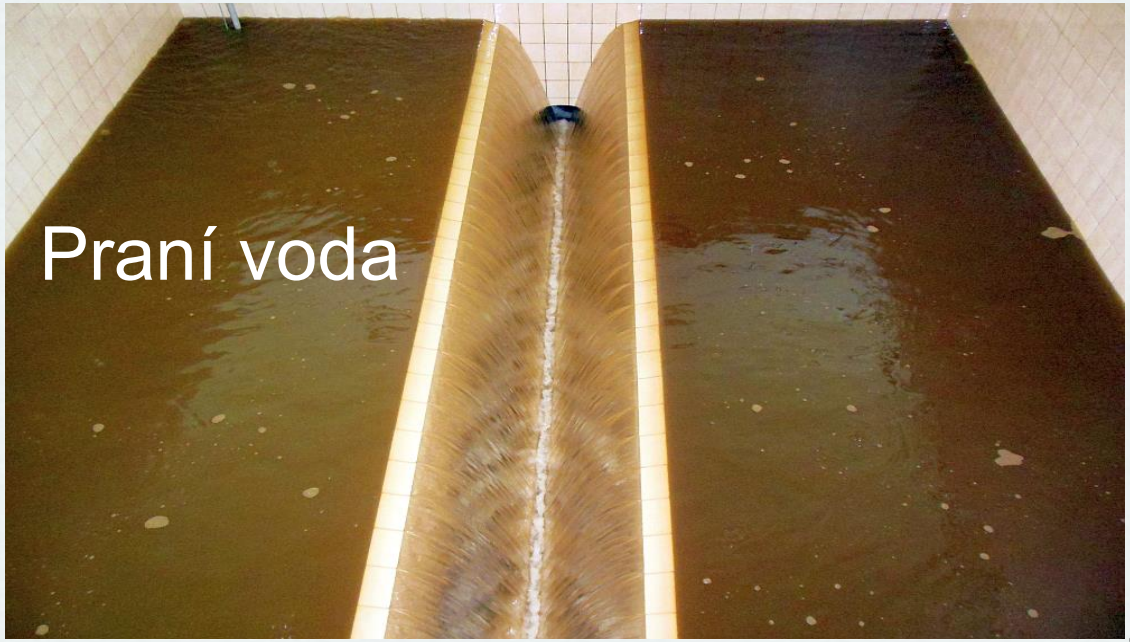
BY NC SA





[21]





cc BY NC SA

Zdroje

1. YANG, Xinyi; RAHMAN, Mir Tamzid; KAMEDA, Tomohito; MASAKI, Yusei; SAITO, Yuko et al. Investigation of Sludge Volume from Abandoned Mine Wastewater Treatment by Layered Double Hydroxides: A Case Study Targeting As and Fe. Online. *Mine Water and the Environment*. 2020, roč. 39, č. 4, s. 881-887. ISSN 1025-9112. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/s10230-020-00697-4. [cit. 2023-12-07].
2. WESTECH. *Compliance and Water Recovery in the Metals Industry* [online]. 2022 [cit. 2023-12-07]. Dostupné z: https://www.westech-inc.com/solutions/metals-and-steel
3. FARAPALAYESH MOBIN ENERGY COMPANY. [online]. 2023 [cit. 2023-12-07]. Dostupné z: https://farapalayesh.com/?page_id=107
4. DREAMSTIME. *Settling tank* [online]. 2023 [cit. 2023-12-07]. Dostupné z: https://www.dreamstime.com/royalty-free-stock-photography-settling-tank-image24621077
5. HEWITECH. *LAMELLA CLARIFIER* [online]. 2023 [cit. 2023-12-07]. Dostupné z: https://www.hewitech.de/cs/produkty/detail/ls-84-lamella-clarifier
6. SIEBTECHNIK TEMA. *Lamella Clarifier / Settler* [online]. [cit. 2023-12-07]. Dostupné z: https://www.siebtechnik-tema.com.au/lamella-clarifier-settler-australia/
7. PRAŽSKÝ DENÍK. *Podolská vodárna slaví. Bude „babička“ dodávat více vltavské vody?* [online]. 2019 [cit. 2023-12-07]. Dostupné z: https://prazsky.denik.cz/zpravy_region/podolska-vodarna-historie-vyroci-pitna-voda-praha-pvk-prohlidky-muzeum-20190925.html
8. LAUTAN-LUAS. *WATER TREATMENT* [online]. 2022 [cit. 2023-12-07]. Dostupné z: https://lautan-luas.com.vn/industries/water-treatment/
9. MCOR. *Water clarifier (Accelator) steel restoration and coating* [online]. 2022 [cit. 2023-12-07]. Dostupné z: https://www.mcor.net/water-clarifier-accelator-steel-restoration-and-coating-with-mcor-1161/
10. INFILCO DEGREMONT. *Accelator® Solids Contact Clarifier* [online]. 2023 [cit. 2023-12-07]. Dostupné z: https://www.canadawater.ca/downloads/Accelator_1.29.tp.pdf
11. SUEZ. *Lamellar settling with pulsed sludge blanket – Pulsatube™* [online]. 2023 [cit. 2023-12-07]. Dostupné z: https://www.suezwaterhandbook.com/degremont-R-technologies/drinking-water-production/clarification-settling/lamellar-settling-with-pulsed-sludge-blanket-Pulsatube
12. VEOLIA WATER SOLUTIONS & TECHNOLOGIES. *Hodder United Kingdom* [online]. 2004 [cit. 2023-12-07]. Dostupné z: https://cms.esi.info/Media/documents/134247_1313501255051.pdf
13. VEOLIA WATER SOLUTIONS & TECHNOLOGIES. *Actiflo® Pack (MINI series)* [online]. 2004 [cit. 2023-12-07]. Dostupné z: https://www.anz.veoliawatertechnologies.com/technologies/actiflo-pack-mini-series
14. WELCO. *KREBS-D-Series-Cyclone-for-Plastic-RecycleKREBS-Cyclone-for-Sewage-Water-TreatmentKREBS-D-Series-Cyclone-for-Plastic-Recycle KREBS® D-Series Cyclones* [online]. 2004 [cit. 2023-12-07]. Dostupné z: https://www.welco.ca/products?filter=YqeSlxIAACQApaS6
15. TIWARI, Abhinav. SKILL LYNC. *Cyclone Separator Challenge* [online]. 2020 [cit. 2023-12-07]. Dostupné z: https://skill-lync.com/student-projects/cyclone-separator-challenge-66
16. HYDROFLUX. *High Efficiency Dissolved Air Production* [online]. 2023 [cit. 2023-12-07]. Dostupné z: https://www.hydroflux.uk/the-hydaf-hd-range/hydaf-key-features/high-efficiency-dissolved-air-production/
17. DAF SYSTEM. *High Efficiency Dissolved Air Production* [online]. 2023 [cit. 2023-12-07]. Dostupné z: https://www.indiamart.com/proddetail/daf-system-2852334161591.html
18. WSI INTERNATIONAL. *Wastewater Treatment and Equipment* [online]. 2023 [cit. 2023-12-07]. Dostupné z: https://www.wsi-llc.com/dissolved-air-flotation
19. ENVIPUR. *ÚV Mostiště 200l/s* [online]. 2005 [cit. 2023-12-07]. Dostupné z: https://www.envi-pur.cz/reference/upravna-vody-mostiste
20. BENEŠOVSKÝ DENÍK. *Voda z Želivky je čistší a chutnější. Mohou za to nové filtry za miliardu korun* [online]. KELLNER, Zdeněk. 2021 [cit. 2023-12-07]. Dostupné z: https://benesovsky.denik.cz/zpravy_region/zelivkou-vodu-zlepsuji-filtry-z-aktivniho-uhli-staly-pres-1-2-miliardy-20210729.html
21. STAVEBNÍ HUŤ SLAŤIŇANY. *FILTRAČNÍ SYSTÉM AQUAFILTER* [online]. 2021 [cit. 2023-12-07]. Dostupné z: https://stavebni-hut-slatinany4.webnode.cz/filtracni-system-aquafilter/

CC BY NC SA

Magisterský studijní program JADERNÁ ENERGETIKA vznikl za přispění



Financováno Evropskou unií
NextGenerationEU



NÁRODNÍ PLÁN OBNOVY



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

NPO_VUT_MSMT-16609_2022

CC BY NC SA


VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ
V BRNĚ

Financováno Evropskou unií
NextGenerationEU

NÁRODNÍ PLÁN OBNOVY

MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FAKULTA CHEMICKÁ

FAKULTA STAVEBNÍ

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

Přednáška magisterského studijního programu JADERNÁ ENERGETIKA

Technologie a analýza vody

10. Speciální postupy úpravy vod

Fakulta chemická

Silvestr Figalla

9.12.2023

CC BY NC SA

Speciální vodárenské metody

- Úpravou surové vody koagulací organického znečištění technologie zpravidla nekončí
- Úpravny se dále liší dle specifického složení vstupní vody **(zkoušky upravitelnosti)**
- Obvykle nutné zařadit speciální postupy jako:
  - Odstranění rozpuštěných plynů (kyslík, CO_2, radon sulfan, celkové odplynění)
  - Redukce zbytkového organického znečištění (specifického/nespecifického)
  - Odstranění kovů (železo, mangan)
  - Sorpční metody (aktivní uhlí, iontoměniče)
  - Oxidační metody
  - Odkyselování
  - Remineralizace a nastavení uhličitanového pufračního systému
  - Desinfekce a hygienické zatížení vody
  - Změkčování a demineralizace vody
  - Odstranění zbytkového zákalu – pevných látek (membránové filtrace)

CC BY NC SA

Odstranění rozpuštěných plynů

- Nejčastěji odstraňování volného CO_2 obsaženého **nad rámec uhličitanové rovnováhy**
- Volný **nadrovnovážný** oxid uhličitý bývá označován jako **agresivní CO_2**
- Vody s volným CO_2 jsou značně korozivní vůči oceli i betonu – **protikorozivní opatření**
- Úprava se běžně označuje jako **odkyselování** (CO_2 100% jako volné při pH < 4)
- Při pH> 8 se ve vodě volné CO_2 nevyskytuje
- Metody odkyselování se volí dle **tvrdosti vody**, množství CO_2 a dalšího využití vody
- Proces odkyselení je často spojen s odstraněním železa a manganu či změkčením vody
- U vod středně tvrdých a používaných na demineralizaci **mechanické odstranění – aerace**
- Měkké a tvrdé vody a při potřebě mineralizace nebo změkčení – **chemické odkyselování**
- Zvýšená obsah CO_2 je hlavně doménou **podzemních vod**, popřípadě důsledek metabolických procesů - fotosyntézy

cc BY NC SA

CO_2 ve vodě

- V přírodních vodách dominuje vápenato-uhličitanová rovnováha:

$$CaCO_{3(pevný)} + CO_2 + H_2O \leftrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3$$

- Při pH mezi 4 – 8,3 voda obsahuje vždy volné CO_2 v rovnováze s HCO_3^-
- Ne všechno obsažené volné CO_2 je agresivní, jen to nadrovnovážné!
- Množství rovnovážného CO_2 závisí hlavně na pH
- Pro potlačení koroze i inkrustace je žádoucí aby byl veškerý Ca^{2+} ve formě hydrogenuhličitanu **$Ca(HCO_3)_2$** a systém byl **současně při daném pH v rovnováze**
- Nadrovnovážný **CO_2** část pevného $CaCO_3$ **rozpustí**: $CaCO_{3(pevný)} + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2$
- Podrovnovážná koncentrace vede k **vylučování** $CaCO_3$: $Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_{3(pevný)} + CO_2 + H_2O$
- Vzniklý $CaCO_3$ se po nasycení vody sráží v pevné **inaktivní** formě – rozpustnost 13 $mg.dm^{-3}$
- Hydrogenuhličitan vápenatý vždy rozpuštěný, rozpustnost 16800 $mg.dm^{-3}$

cc BY NC SA

Mechanické odkyselování

- Koncentrace plynů rozpuštěných ve vodě je úměrná parciálnímu tlaku plynu nad kapalinou
- **Henryho zákon**:

$$c_{plyn}=H_{plyn}p_i$$

Kde: c_{plyn}= molární koncentrace plynu ve vodě [mol.dm^{-3}], H_{plyn}= Henryho konstanta pro daný plyn a kapalinu, p_i= parciální tlak daného plynu nad hladinou [Bar]

- Celkový tlak směsi plynů je dán součtem parciálních tlaků jeho složek
- **Daltonův zákon**:

$$p= p_1+p_2+p_3\ldots. = x_1p+x_2p+x_3p\ldots$$

Kde: x = molární zlomek plynu ve směsi, p= celkový tlak plynu, p_{123}= parciální tlak složky

Hodnota Henryho konstanty (mol.bar^{-1}kg^{-1}): **CO_2= 0,034** N_2= 0,00064 O_2= 0,0013 Rn= 0,0093

Parciální tlak CO_2 ve vzduchu je nyní **42 Pa** → ve vodě v rovnováze se vzduchem **0,6 mg.dm^{-3}**

cc BY NC SA

- Přírodní vody obsahují o 1-2 řády více CO_2 než odpovídá rovnovážné koncentraci se vzduchem
- Intenzivním provzdušňováním vody lze toto volné CO_2 (včetně rovnovážného) odstranit teoreticky až k dosažení rovnováhy voda-vzduch tj. 0,6 $mg.dm^{-3}$ CO_2 **(stripování vzduchem)**
- Množství rovnovážného CO_2 dle obsahu Ca^{2+} (tvrdosti vody):

Obsah Ca^{2+} ($mg.dm^{-3}$)	20	50	100	200
CO_2 ($mg.dm^{-3}$)	2	6,3	13,4	27,6

- Při odstranění i části rovnovážného CO_2 vysrážení uhličitanů → změkčení vody (< 5 mg dm^{-3})
- Odkyselení **aerací** se v praxi realizuje probubláváním, zmlžováním vody v proudu vzduchu, na kaskádách, v odkyselovacích náplňových kolonách.
- Důležité je intenzivní větrání prostoru (snížení koncentrace CO_2 nad hladinou)
- Výhodou mechanického odkyselení je, že **neroste mineralizace, vodivost ani tvrdost vody**
- Nevýhoda je současné **rozpouštění kyslíku**, který rovněž působí korozivně, může vést k rozvoji života, růstu biofilmů, následného uvolnění plynů flotace kalu při sedimentaci
- Aerací lze odstranit i **inertní plyny jako radon a xenon**

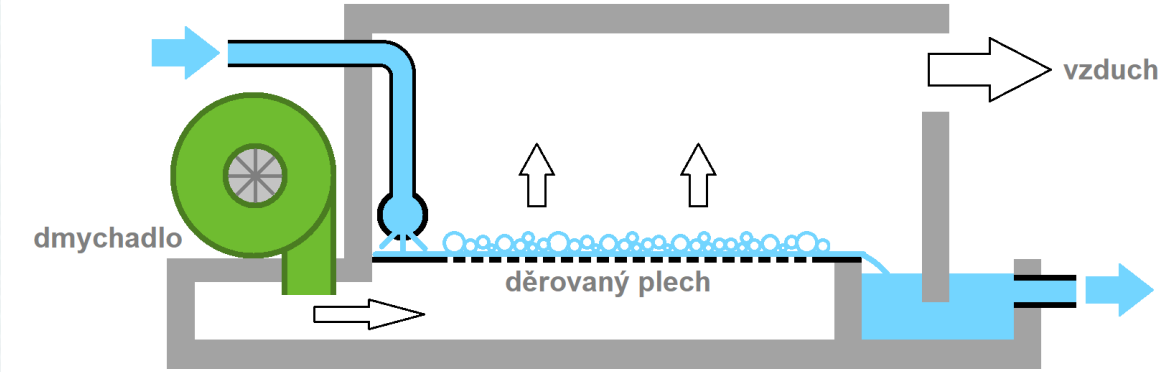
cc BY NC SA

Aerační zařízení





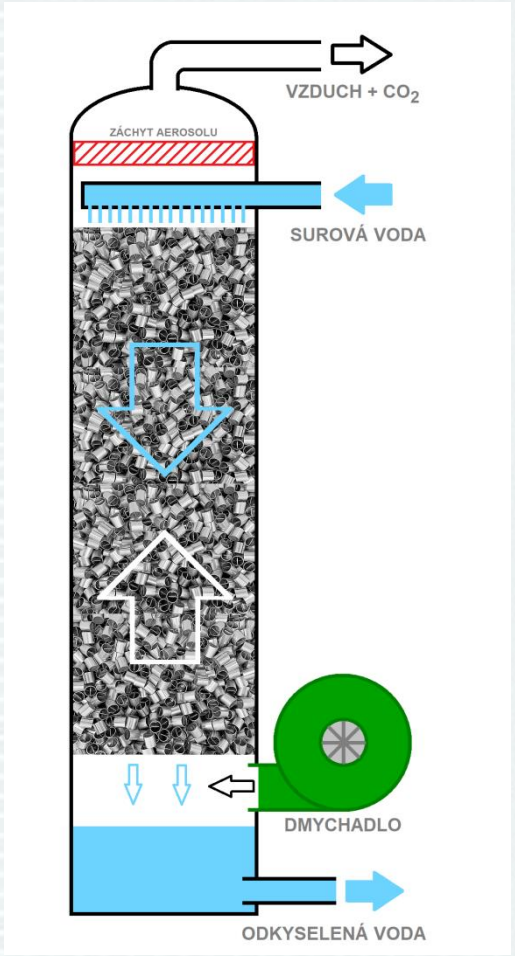






BY NC SA

- Velmi účinné je stripování ve věžích se strukturní náplní zvětšující kontaktní plochu
- **Nevhodné pro odkyselení spojené s precipitací** uhličitanů a železa (inkrustace náplně)
- Používáno hlavně při odstranění sulfanu, amoniaku a radonu







[5]

BY NC SA

Chemické odkyselování

- Agresivní – volný oxid uhličitý lze neutralizovat přídavkem alkálií
- Chemický způsob odkyselování je spojen s růstem obsahu hydrogenuhličitanů (mineralizace)
- Není proto vhodný pro úpravu vody určené k demineralizaci
- Výhodou je, že nedochází k obohacení vody o rozpuštěný kyslík
- Používá se u vod velmi měkkých k jejich mineralizaci (vliv na chuť a redukce loužení betonu)
- V praxi tři způsoby:
  - Přídavkem alkálií, nejčastěji hašeným vápnem **$Ca(OH)_2$** (nutný dohled, jen velké úpravny)
  - Průtokem přes odkyselovací hmoty, samočinné ale relativně pomalé (rozměrné)
  - Mísením vod tvrdých podzemních s velkou koncentrací CO_2 s měkkou povrchovou (Brno)
- U vod určených k pití obvykle snaha odstranění jen agresivního CO_2 a dosažení rovnováhy
- Vody technické např. chlazení současná redukce tvrdosti, změkčování + dosažení rovnováhy

CC BY NC SA

Odkyselování vápnem

- Vápno dávkováno jako **nehašené pevné CaO**, **hašené pevné $Ca(OH)_2$** , nasycený roztok $Ca(OH)_2$ (1,6 $kg.m^{-3}$) - **vápenná voda** nebo suspenze $Ca(OH)_2$ ve vodě – **vápenné mléko**
- Vápenné hospodářství je samostatným technologickým celkem (prašné, tuhnoucí, sedimentující)
- Při přídavku vápna probíhají reakce:

  $$\mathbf{Ca(OH)_2 + 2CO_2 \rightarrow Ca(HCO_3)_2}$$ –reakce s volným oxidem uhličitým

  $$\mathbf{Ca(OH)_2 + Ca(HCO_3)_2 \rightarrow 2CaCO_3 + 2H_2O}$$ –reakce s hydrogenuhličitanem → změkčování
- CO_2 v první reakci je rovnovážný i agresivní, dávka vápna se volí jen k neutralizaci agresivní formy
- K odstranění 1 $mg.dm^{-3}$ CO_2 je zapotřebí 0,84 mg $Ca(OH)_2$, současně vzroste tvrdost vody
- Koncentrace hydrogenuhličitanu vzroste o 2,8 $mg.dm^{-3}$ → **roste i potřební koncentrace rovnovážného CO_2** →určení dávky je orientační optimalizuje se experimentálně
- K stanovení dávky metoda Lehmanna a Reusse a výpočet Langelierova rovnovážného indexu

cc BY NC SA

Odkyselování na odkyselovacích hmotách

- U malých úpraven je vhodnější odkyselovat průtokem vody přes odkyselovací hmoty
- Funguje samočinně, náplň filtru se rozpouští – ubývá a **musí se doplňovat** 2,3 g na 1 g CO_2
- Nejlevnější odkyselování na **mramorové drti** (mramor – čistý krystalický vápenec **$CaCO_3$**)
- Principálně shodné s korozí betonu, jen k rozpouštění dochází již v úpravně ve filtru:

$$\mathbf{CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2}$$

- Rychlost reakce klesá v blízkosti dosažení rovnováhy, zůstává 1-2 $mg.dm_{-3}$ agresivního CO_2
- Filtr obsahuje drť 4-8 mm, zatížení se volí jen 2-3 $m.h^{-1}$
- S odstraněním 1 mg CO_2 vrůstá koncentrace hydrogenuhličitanu o 2,8 $mg.dm^{-3}$

  →**Vhodné jen pro měkké vody,** kde je růst tvrdosti žádoucí
- U tvrdých vod je rychlost reakce nedostatečná (vliv koncentrace Ca^{2+} na rozpustnost $CaCO_3$

CC BY NC SA

Magnezit a polovypálený dolomit

- Nevýhodou mramoru je malá odkyselovací rychlost, ve spojení s velkým růstem tvrdosti vody
- Výhodou pak nízká cena, přírodní původ
- **3x vyšší reakční rychlost** vykazuje při obdobné funkci **vypálený magnezit (MgO)**
- Výhodou je jen poloviční růst tvrdosti vody 1,4 mg na odstranění 1 $mg.dm^{-3}$ CO_2 :

$$\mathbf{MgO + 2CO_2 + H_2O \rightarrow Mg(HCO_3)_2}$$

- Čistý magnezit je v přírodě vzácný na rozdíl od **dolomitu** ($CaCO_3$:$MgCO_3$)
- Kompromisem mezi vlastnostmi mramoru a magnezitu je polovypálený dolomit (PVD)
- Složením odpovídá $CaCO_3$:MgO
- Reakční rychlost je shodná s magnezitem, růst tvrdosti o 25 % menší než u mramoru
- Probíhají obě předešlé reakce a navíc:

$$\mathbf{Ca(HCO_3)_2 + MgO \rightarrow CaCO_3 + MgCO_3 + H_2O}$$

- Navrhované zatížení je 5-10 $m.h^{-1}$

cc BY NC SA

Vedlejší důsledky odkyselení

- Zvýšená kyselost (nízké pH) má za následek tzv. sekundární kontaminaci vod
- Kovy při nízkém pH vykazují větší rozpustnost, hlavně hliník, železo a mangan
- Do vody se uvolňují korozní produkty
- Odkyselením část rozpuštěných kovů přechází do pevné formy – vylučují se jako kal
- Odkyselovací filtr tak současně může plnit funkci odželezňovací, odmanganovací…
- Filtrační materiál je třeba prát – **identické zařízení jako pískový filtr**
- Při nevhodném chemismu se může odkyselovací náplň spékat do bloku (změkčování, železo)







[7]

BY NC SA

Odstranění železa a manganu

- Železo a mangan ve vodách je obsaženo přirozeně dle horninového podloží
- Ve vodách ve více oxidačních stavech železo Fe^{II+} a Fe^{III+} , mangan Mn^{II+} , Mn^{III+} + Mn^{IV+}
- U podzemních vod chudých na kyslík bohatých na CO_2 převládá **nižší rozpustný oxidační stav**
- **Odstranění Fe a Mn vyžaduje oxidaci** do vyššího stupně popř. **odkyselení**
- V pitné vodě limity: železo **0,2 mg.dm^{-3}**, mangan **0,05 mg.dm^{-3}**
- V pitné vodě způsobují senzorické závady – kovová chuť a zbarvení
- U technologických vod vznik úsad a kamene ve formě uhličitanů na teplosměnných plochách
- Umožňují růst bakterií využívající oxidační přechody železa a manganu jako zdroj energie

  →Biofilmy těchto bakterií se při zvýšeném průtoku uvolňují do vody
- V redukčním prostředí s obsahem sulfanu vznik, sytě černých sulfidů FeS a MnS (černé bahno)
- V přehradních nádržích v létě a zimě výrazně vyšší koncentrace u dna (desítky mg.dm$_{-3}$)

BY NC SA

Rozpustnost sloučenin Fe

- Značný vliv pH vody, v přítomnosti uhličitanů a hydrogenuhličitanů různé sloučeniny
- Fe^{III+} hydrolyzuje do formy hydroxykomplexů přecházející na hydratované oxidy a amorfní oxidy

$$Fe^{3+} + xH_2O \rightarrow Fe_2O_3.xH_2O \rightarrow FeO(OH)_{amorf} / Fe(OH)_3 \rightarrow \gamma Fe_2O_3 \rightarrow \alpha Fe_2O_3$$

- Sraženina stárne v čase

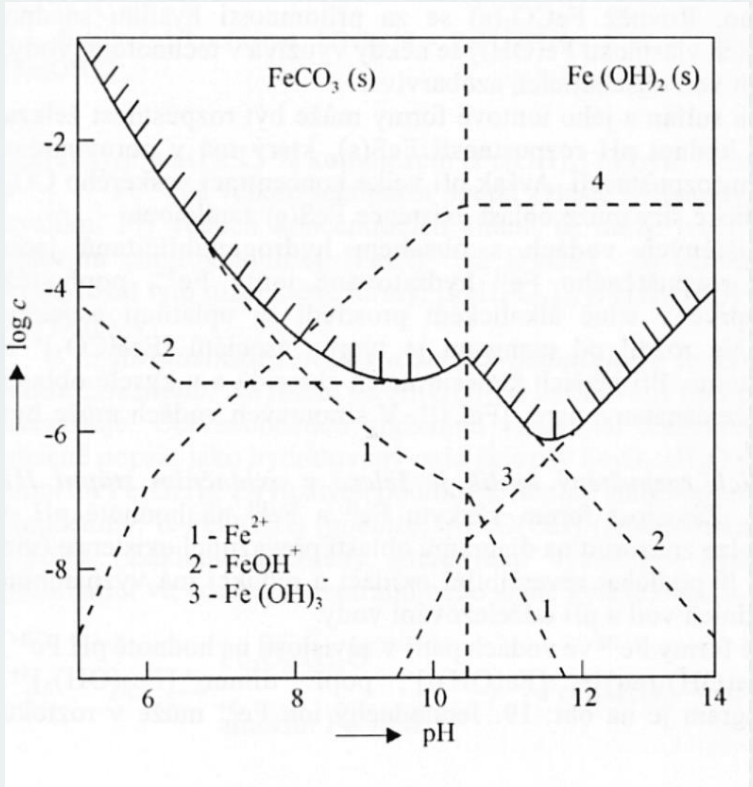
→ stává se méně rozpustnou

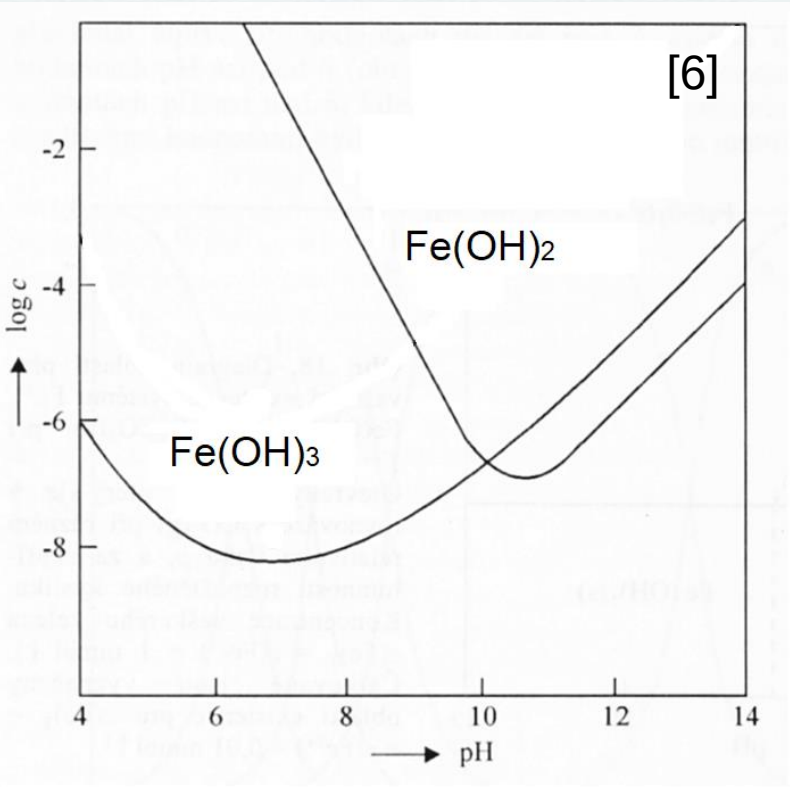
- Dochází i ke koagulaci koloidů

Rozpustnost FeO(OH) 56 µg.dm^{-3}

Zbytkové Fe obsaženo v koloidech

a vázané na organické komplexy





CC BY NC SA

Rozpustnost sloučenin Fe

- Rozpustnost v anoxických podmínkách s CO_2 dána rozpustností uhličitanu $MnCO_3$
- V přítomnosti kyslíku při pH>7 se oxiduje na Mn^{3+} a Mn^{4+} který hydrolyzuje a tvoří málo rozpustné hydratované oxidy a hydroxidy jejich zastoupení je dáno oxidačně redukční potenciálem

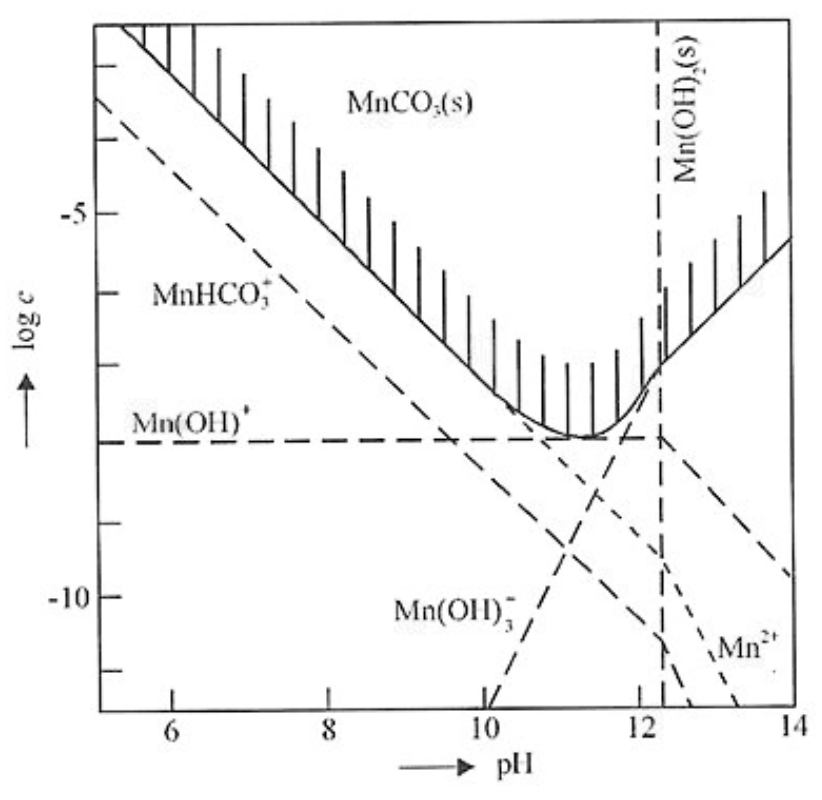
$$Mn^{2+} \rightarrow Mn(OH)_2 \rightarrow Mn_2O_3xH_2O \rightarrow MnO(OH) \rightarrow MnO_2xH_2O$$

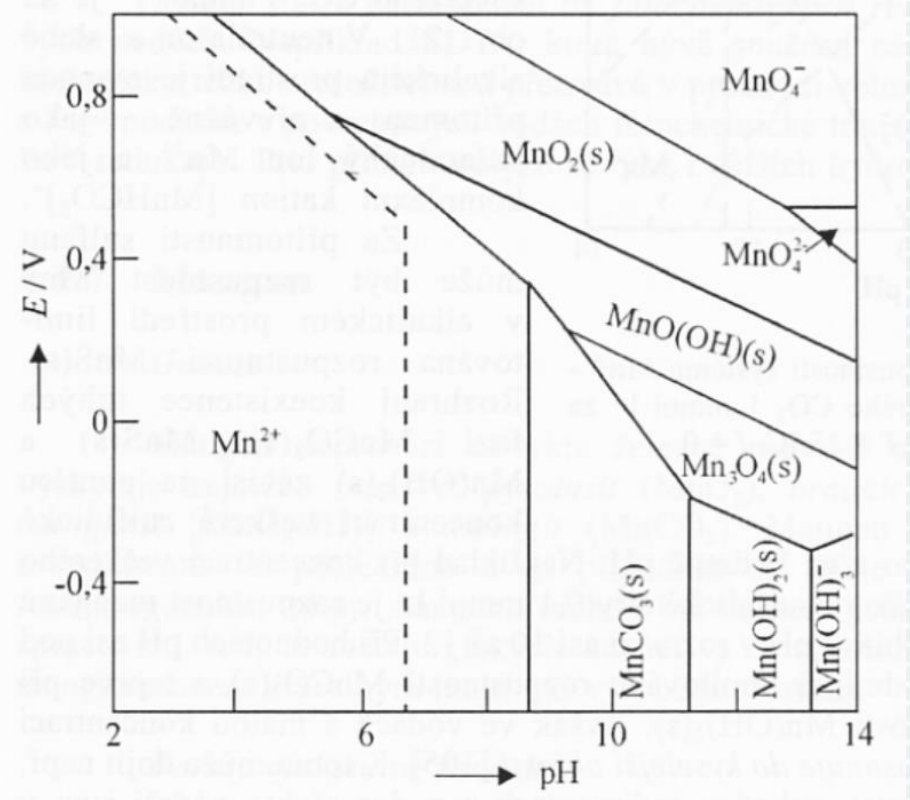
[6]

- **Rozpustnost MnO_2 je Neměřitelně nízká**
- Hydratovaný oxid

  Adsorbuje amonné ionty

→ Lze využít k odstranění





CC BY NC SA

Oxidace a redukce ve vodě

- Oxidace je obecně děj spojený s odebíráním elektronu nebo zvyšováním oxidačního stupně
- **Vždy se jedna složka systému oxiduje a druhá redukuje – redoxní reakce**
- Složka způsobující oxidaci se sama redukuje
- Mírou schopnosti oxidovat nebo redukovat je veličina **redoxní potenciál (jednotka V)**
- Redoxní potenciál vody (roztok solí a plynů) udává tendenci elektrony přijímat nebo uvolňovat
- **Kladný potenciál vody – působí oxidačně, záporný redukčně**
- Měření potenciálu probíhá mezi inertní (Pt, Au) elektrodou a elektrodou se známým potenciálem
- Voda s kladným redox-potenciálem má schopnost oxidovat, např. koroze $Fe^{0} \rightarrow Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$
- Naopak voda se záporným redox-potenciálem má schopnost redukovat: $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$
- V přírodních vodách nejčastěji potenciál zvyšuje **rozpuštěný kyslík** a snižují snadno oxidovatelné ionty kovů i nekovů a org. látek jako Fe^{2+} ,SO^{3-} S^{2-}, NO^{2-} cukry, aldehydy
- V přírodě mnoho biochemických oxidačně redukčních drah (sirné, metanové bakterie, fotosyntéza)

cc BY NC SA

- Aby redoxní reakce probíhala, musí existovat mezi oxidující se a redukující se složkou minimální potenciálový rozdíl cca 0,3 V, při malých rozdílech vliv katalýzy (bio-katalýzy)
- Potenciál reaktantů se udává v tzv. poloreakcích:
- Reakce jsou zpravidla **vratné – rovnovážné**
- Vratná reakce má **obrácenou hodnotu E°**
- U reakcí kde se vyskytuje H^+ nebo OH^- **vliv pH**
- Reakce s tuhou fází závislé na její **rozpustnosti**
- V hydrochemii tzv. formální potenciál při pH=7
- Reakce lze kombinovat jde o **výměnu elektronů**

  → **Jeden systém oxiduje–redukuje druhý**
- Některé reakce vícestupňové → výsledný E°

  odpovídá průběhu pomalejšímu kroku reakce

Parciální reakce	E^o / V
$SO_4^{2-} + H_2O + e^- = SO_3^{2-} + 2\ OH^-$	-0,90
$2\ H_2O + 2\ e^- = H_2(g) + 2\ OH^-$	-0,828
$SO_3^{2-} + 3\ H_2O + 6\ e^- = S^{2-} + 6\ OH^-$	-0,61
$Fe(OH)_3(s) + e^- = Fe(OH)_2(s) + OH^-$	-0,56
$CO_2(g) + H^+ + 2\ e^- = HCOO^-$	-0,285
$CO_2(g) + 4\ H^+ + 4\ e^- = 1/6\ C_6H_{12}O_6 + H_2O$	- 0,012
$2\ H^+ + 2\ e^- = H_2(g)$	0,00
$S(s) + 2\ H^+ + 2\ e^- = H_2S$	0,141
$SO_4^{2-} + 8\ H^+ + 6\ e^- = S(s) + 4\ H_2O$	0,357
$O_2(g) + 2\ H^+ + 2\ e^- = H_2O_2$	0,682
$ClO^- + H_2O + 2\ e^- = Cl^- + 2\ OH^-$	0,897
$NO_3^- + 3\ H^+ + 2\ e^- = HNO_2 + H_2O$	0,94
$O_2(g) + 4\ H^+ + 4\ e^- = 2\ H_2O$	1,224
$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- = 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$	1,33
$Cl_2(aq) + 2\ e^- = 2\ Cl^-$	1,363
$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- = Mn^{2+} + 4\ H_2O$	1,51
$2\ HClO + 2\ H^+ + 2\ e^- = Cl_2(g) + 2\ H_2O$	1,63
$H_2O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- = 2\ H_2O$	1,77
$O_3(g) + 2\ H^+ + 2\ e^- = O_2(g) + H_2O$	2,07

[6]

CC BY NC SA

Oxidace Fe a Mn vzdušným kyslíkem

- Nejjednodušší možností převodu Fe a Mn do vyššího ox. stupně je oxidace kyslíkem
- Rychlost reakce závislá silně na pH, lze realizovat jen při pH>7, prvním krokem je odkyselení
- Lze využít pokud vodu lze provzdušňováním odkyselit (měkké vody, hodně volného CO_2)
- Jinak nutné chemické odkyselování a následné provzdušňování
- U oxidace Mn^{2+} je rychlost reakce s kyslíkem minimální a je **nutná katalýza**
- **Katalyticky působí sloučeniny manganu ve vyšším ox. stupni (produkty reakce)**
- Řešení je filtrace provzdušněné vody přes **odmanganovací filtr** – písek potažený vrstvou MnO_2
- Dochází i k záchytu již vyloučeného železa – konstrukce shodná s pískovým filtrem- nutnost praní
- Železo inhibuje katalytický účinek – multimediální filtr – antracit na Fe, písek Mn
- **Odmanganovací filtrační hmoty ve formě čistého MnO_2** oxidují i bez rozpuštěného kyslíku – nutné předem oxidovat náplň proplachem $KMnO_4$



BY NC SA

Oxidace Fe a Mn vzdušným kyslíkem

- Množství kyslíku k oxidaci Fe^{2+} při jeho úplném rozpuštění ve vodě odpovídá stechiometrii
- Celková reakce:

$$4Fe^{2+} + O_2 + 8OH^- \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 2H_2O$$ (v čisté vodě)

$$4Fe^{2+} + 8HCO_3^- + 2H2O + O_2 \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 8CO_2$$ (v přítomnosti uhličitanů)

- U vody dochází k **vyčerpání alkality** – musí být dostatečná jinak **nutná alkalizace vápnem**
- Používá se 1,5 přebytek vůči stechiometrii pro urychlení procesu
- V praxi se volí poměr voda: vzduch= 1:1 až 1:2 na mg Fe^{2+} tj. 1-2 dm^3 vzduchu na mg Fe^{2+}
- Lze urychlit rozpuštěním kyslíku pod tlakem – zvýšení jeho koncentrace
- Rychlost oxidace je závislá na koncentraci reaktantů (železa i kyslíku)
- U kyslíku limitace rozpustností ve vodě – klesá s teplotou
- rychlost reakce s teplotou roste – závisí na ročním období

CC BY NC SA

Chemická oxidace Fe a Mn

- V některých případech není žádoucí vodu provzdušňovat jako:
  - Snaha neporušit V-U rovnováhu → zachování pH vody
  - Snaha zachovat jiné rozpuštěné plyny jako radon (lázně)
  - Nedostatek místa → urychlení procesu → intenzifikace přetížených úpraven
- Používá se oxidace **chlorem** nebo **manganistanem draselným ($KMnO_4$)**
- Obě metody mají úskalí – chlor nebezpečný při dopravě a skladování, manganistan velmi drahý
- Výhodou chlorace je současná desinfekce vody – vhodné k potlačení růstu biofilmů v technologii
- Manganistan (Mn^{7+}) se redukuje na MnO_2 – katalyzátor oxidace Mn^{2+} → rychlé odmanganování

$$\mathbf{Fe^{2+} + 0{,}5I_2 + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + Cl^- + 3H^+} \quad (0{,}64\ mg\ Cl_2/mg)$$

$$\mathbf{3Mn^{2+} + 2(MnO_4)^- + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2 + 4H^+} \quad (0{,}94\ mg\ KMnO4/mg)$$

- Při celkovém množství Fe + Mn do 5 $mg.dm^{-3}$ jednostupňový proces, jinak rozděleno odželezování vzduchem a odmanganování chemicky + společná filtrace (úspora chemikálií a nákladů)

cc BY NC SA



FUNCHEM



NEBEZPEČÍ

MANGANISTAN DRASELNÝ 98% p.a.

FUNCHEM

1000 g

Synon.: Potassium permanganate
Sum. vz.: $KMnO_4$
Index. č.: 025-002-00-9
CAS: 7722-64-7
EINECS: 231-760-3
UN: 1490

Látka je klasifikována jako nebezpečná.

Silné oxidační činidlo, kontakt s hořlavými látkami může způsobit požár. Zdraví škodlivý při požití. Působí dráždivě na kůži a sliznice. Působí toxicky na vodní organismy, může způsobit dlouho udržující se nepříznivé změny ve vodním prostředí.

Standardní věty o nebezpečnosti:

H272	Může zesílit požár, oxidant.
H314	Způsobuje těžko poleptání kůže a poškození očí.
H302	Zdraví škodlivý při požití.
H373	Může způsobit poškození orgánů při dlouhodobé nebo opakované expozici.
H410	Vysoce toxický pro vodní organismy s dlouhodobými účinky.

Pokyny pro bezpečné zacházení:

P220	Uchovávejte odděleně od hořlavých materiálů.
P260	Nevdechujte prach.
P305+P351 +P338	PŘI ZASAŽENÍ OČÍ: Několik minut opatrně vyplachujte vodou. Vyjměte kontaktní čočky, jsou-li nasazeny a pokud je lze vyjmout snadno. Pokračujte ve vyplachování.
P301+P330 +P331	PŘI POŽITÍ: Vypláchněte ústa. NEVYVOLÁVEJTE zvracení.
P314	Necítíte-li se dobře, vyhledejte lékařskou pomoc.
P302+P352	PŘI STYKU S KŮŽÍ: Omyjte velkým množstvím vody a mýdla.





CC BY NC SA

Oxidace a desinfekce

- Desinfekční metody založeny na **fyzikálním , chemickém i mechanickém** principu
- Chemické způsoby jsou založeny na oxidaci silnými oxidačními činidly, které mají schopnost destruovat anorganické i organické látky (mikroorganismy nevyjímaje)
- Ve vodárenství hlavně použití:
  - chloru **Cl_2** (E° =1,36 V)
  - chlornanů **NaClO a $Ca(ClO)_2$** (E° =0,9 –1,63 V)
  - oxidu chloričitého **ClO_2** (E° =0,95 V)
  - Peroxidu vodíku **H_2O_2** (E° =1,77 V)
  - Manganistanu draselného **$KMnO_4$** (E° =1,51 V)
  - ozonu **O_3** (E° =2,07 V)
- Žádná z metod není univerzálně použitelná, volí se dle složení vody nebo využití kombinací

cc BY NC SA

Chlorace

- Nejstarší z metod, založeno na hydrolýze chloru po rozpuštění ve vodě:

  $Cl_2 + H_2O \rightarrow HClO + HCl$ a dále disociace kyseliny chlorné **$HClO \leftrightarrow ClO^- + HCl$**

- Účinnost závislá na pH, oxidační potenciál kyseliny chlorné E°= 1,36 V a chlornanu E°= 0,9 V

- Zdrojem chlornanu může být i sodná sůl NaClO (Savo)

  $NaClO\ H_2O \leftrightarrow ClO^- + NaOH$ (pH roste s přídavkem)

- Dle pH a neutralizační kapacity může chlornanový aniont přecházet na kyselinu chlornou:

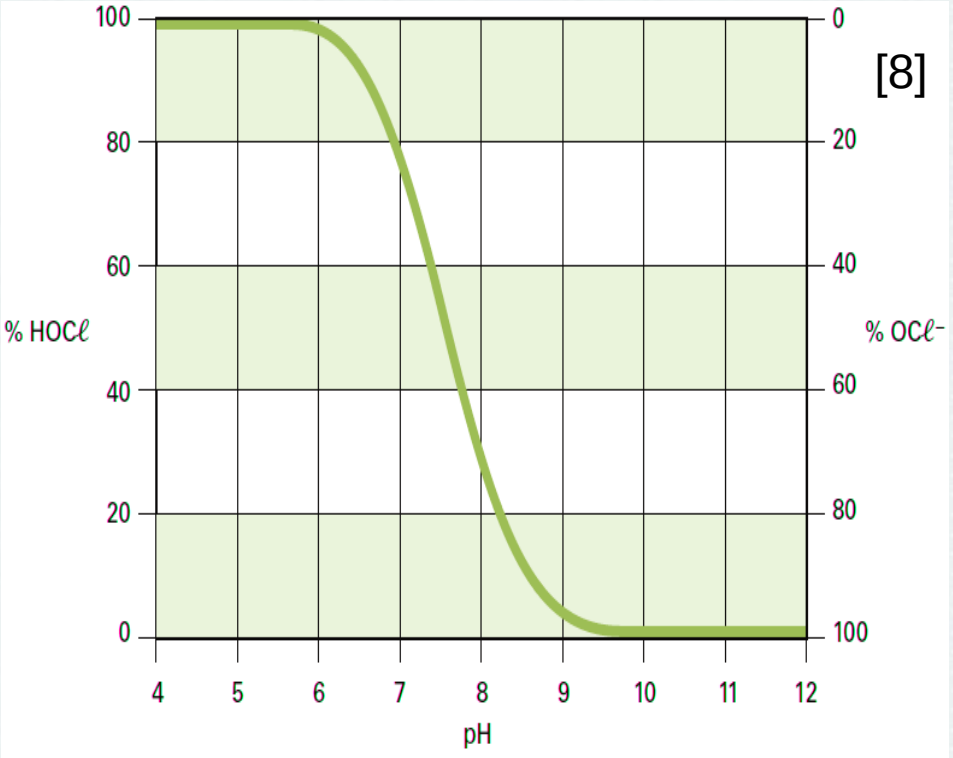
  $ClO^- + H^+ \leftrightarrow HClO$

- Desinfekční účinek nezpůsobuje samotný chlornan:

  $HClO \rightarrow HCl + O$

- Kyselina chlorná se rozkládá za vzniku **singletového kyslíku** – velmi silné oxidační činidlo

- ClO- pomalejší rozpad → **slabší ale dlouhodobější účinek**



[8]

BY NC SA

Chlorace – praktické poznatky

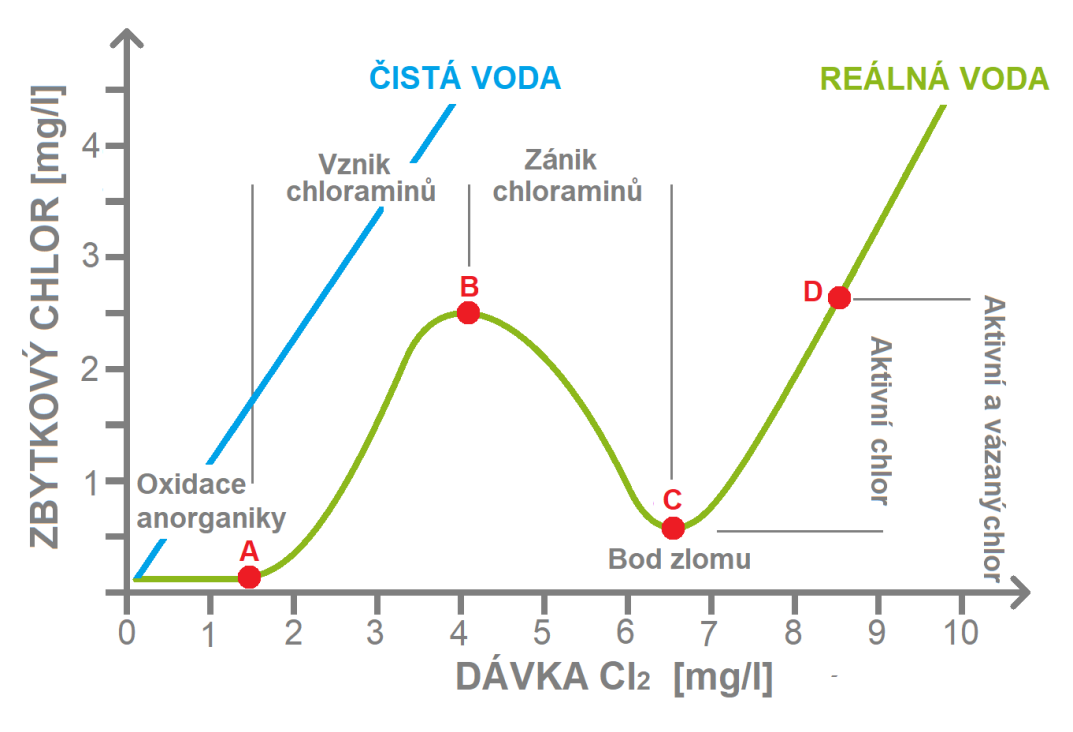
- Potřebná desinfekční dávka závisí na pH a obsahu dalších oxidovatelných látek
- Pokud se má přidaných chlor využít jen na desinfekci, musí být voda prostá jiných oxidovatelných látek – v praxi neplatí
- Dávka chloru nebo chlornanu (zpravidla jednotky $mg.dm^{-3}$) do tzv. **bodu zlomu**:
- Voda obsahuje aminy i amonné ionty

  → vznik **mono až trichloraminů** spotřeba Cl_2

  $NH_4^+ + HClO \rightarrow NH_2Cl + H_3O^+$

  $NH_2Cl + HClO \rightarrow NHCl_2 + H_2O$

  $NHCl_2 + HClO \rightarrow NCl_3 + H_2O$
- Monochloraminy **zanikají** zpětně reakcí :
- $2NH_2Cl + HClO \rightarrow N_2 + 3HCl + H_2O$
- Celkově: $2NH_4^+ + 3HClO \rightarrow N_2 + 3HCl + H_2O + 2H_3O^+$



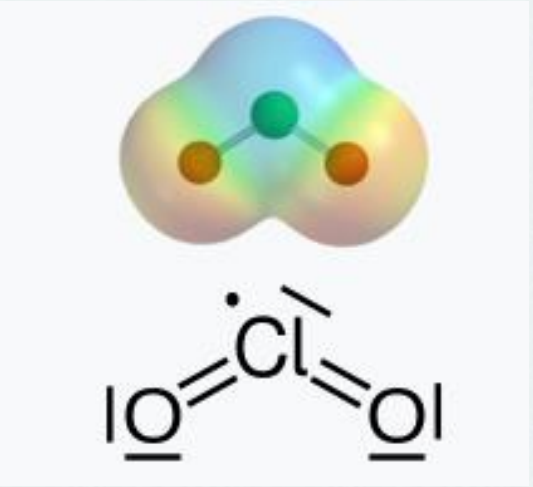
BY NC SA

- Pokud je chlorace zařazena jen z důvodu desinfekce, bývá na konci technologie úpravy vody
- Rozlišuje se **aktivní** (suma HClO a ClO^-) a **aktivní využitelný chlor** (jen HClO)
- Vznik chloraminů není při nežádoucí a slouží k tzv. **hygienickému zabezpečení vody**
- Chloraminy se pomalu rozkládají a zabezpečují vodu při dopravě vodovodem do spotřebiště
- Pokud ve vodě není dostatek amonných iontů přidává se síran amonný $(NH_4)_2SO_4$
- V praxi se chlor dopravuje v tlakových lahvích (0,5 Mpa) – zvláštní režim dopravy
- Chlornan jako pevný nebo v roztoku cca 12-15 %, roztok je silně alkalický, žíravina, oxidující
- Při chloraci vznikají **vedlejší produkty chlorace** trihalogenmetany, chloroform – karcinogeny
- V pitné vodě limit THM 100 $\mu g.dm^{-3}$ a chloroform 30 $\mu g.dm^{-3}$
- Obdobně mohou být **fenoly** (huminy) převedeny na toxické chlorfenoly
- Způsob chlorace musí být optimalizován aby byly vedlejší produkty potlačeny
- V současnosti jsou z vody dodatečně odstraňovány **sorpcí na aktivní uhlí**
- Maximální koncentrace volného chloru ve vodě u spotřebitele 0,3 $mg.dm^{-3}$

cc BY NC SA

Oxid chloričitý ClO_2

- Modernější postup je desinfekce oxidem chloričitým,
- Hlavní výhodou je **minimální vznik** problematických vedlejších produktů chlorace
- Většinu organických látek oxiduje na aldehydy, ketony a karboxyly
- **Nereaguje a primárními aminy ani amonnými ionty** (menší dávky)
- Rozsah použitelného pH 4 až 10 (chlorace jen pH<7)
- Je **10x rozpustnější ve vodě než chlor** → potlačení zápachu po chloru
- Obsahuje **nepárový elektron-radikál** → velmi nestabilní a reaktivní
- Jde o plyn připravovaný v místě spotřeby většinou z **chloritanu sodného**:



$$5NaClO_2 + 4HCl \rightarrow 4ClO_2 + 5NaCl + 2H_2O$$

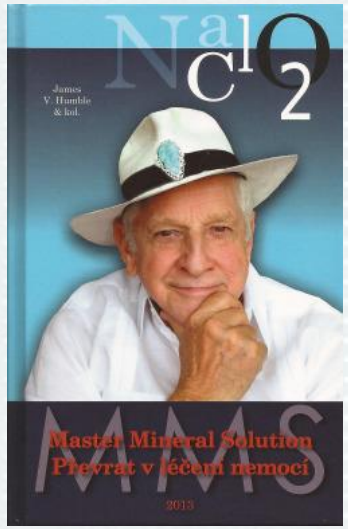
$$2NaClO_2 + Cl_2 \rightarrow 2ClO_2 + 2NaCl$$

- Připravuje se zásobní roztok o koncentraci cca 3 $g.dm^{-3}$, dávkování **desetiny $mg.dm^{-3}$**
- Ve vodě disociace: $ClO_2 + H^+ e^- \rightarrow HClO_2$ **a dále** $HClO_2 + 3H^+ + 4e^- \rightarrow Cl^- + 2H_2O$

cc BY NC SA

- Rizikem použití je předávkování a zůstatek nespotřebovaného chloritanu a chlorečnanu
- $HClO_2$ i $HClO_3$ jsou toxické
- U malých dětí způsobuje $HClO_2$ **methemoglonemii**
- Oxidace Fe^{2+} v hemoglobinu – nepřenáší kyslík
- V pitné vodě riziko nehrozí, limit je hluboko pod toxickou dávkou
- Otravy existují – bazénová chemie a všelék **Master Miracel Solution** k vnitřní desinfekci







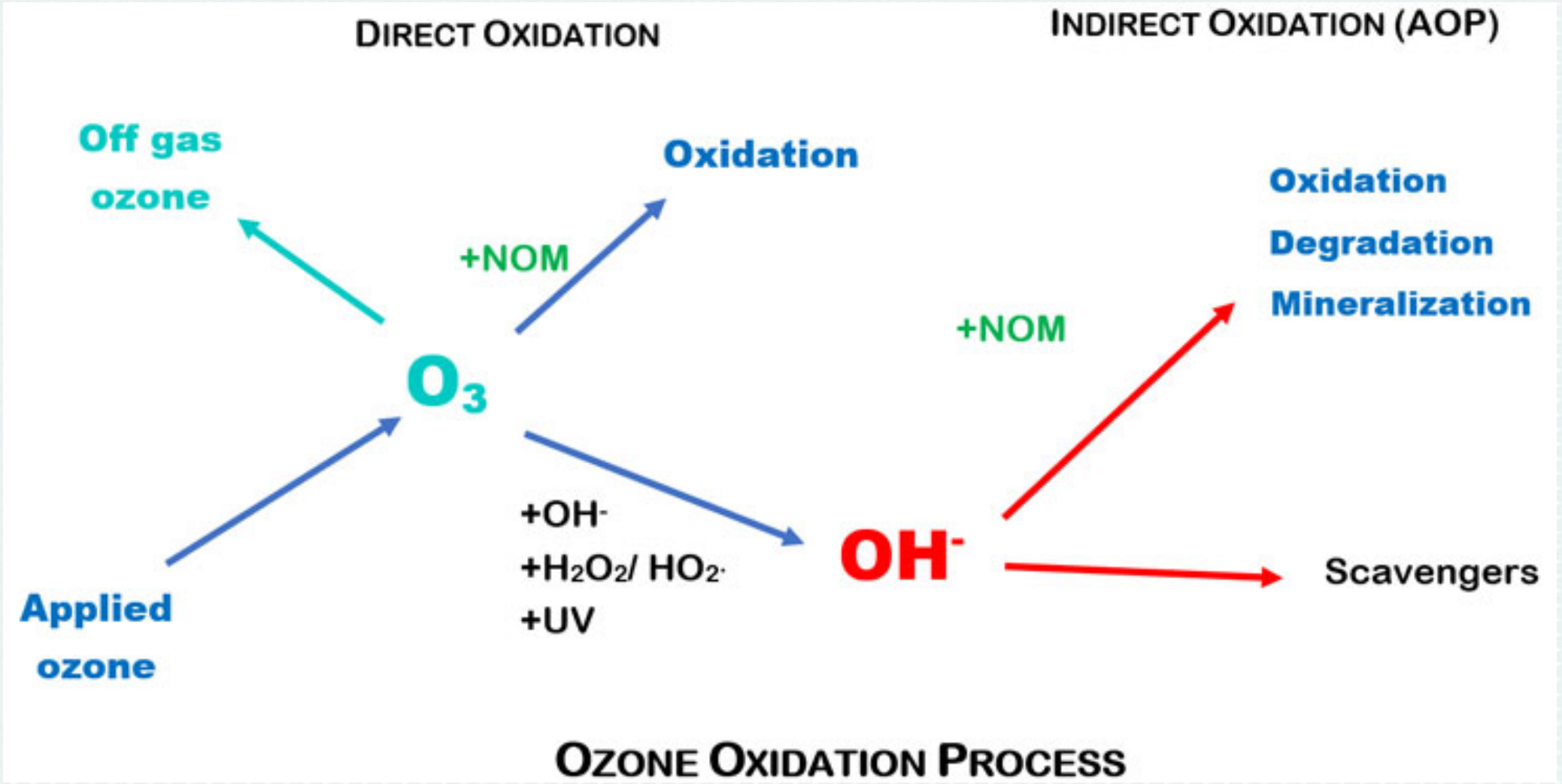
[9]

BY NC SA

Ozon O_3

- Nejsilnější oxidační činidlo používané ve vodárenské praxi
- Působí složitým mechanismem za vzniku **hydroxy radikálů OH· → neselektivní oxidace všeho**
- Má schopnost oxidovat prakticky veškeré anorganické i organické látky, velmi toxický, korozivní
- Ve vodě nestabilní s poločasem rozpadu v řádu sekund až desítek minut dle znečištění
- Nelze skladovat, výroba ze suchého vzduchu **korónovým výbojem v generátoru ozonu**
- Vstupem je vzduch a elektřina, **spotřeba 15 kWh.kg^{-1}** → odpadá transport a skladování chemikálií
- Maximální dosažitelné koncentrace ve vodě desítky mg.dm^{-3}
- Dávkování zpravidla **desetiny až jednotky mg.dm^{-3}**
- Zbytky plynného ozonu je nutné likvidovat na katalyzátorech, voda opouští úpravnu již bez ozonu
  → pro dopravu vody je potřeba jiný způsob hygienizace
- Ozonizace odstraňuje krom oživení také barvu, pachy
- Mohou však vznikat karcinogenní **ozonidy** a **bromičnany**→ **ve vodě nesmí být bromidy**

cc BY NC SA

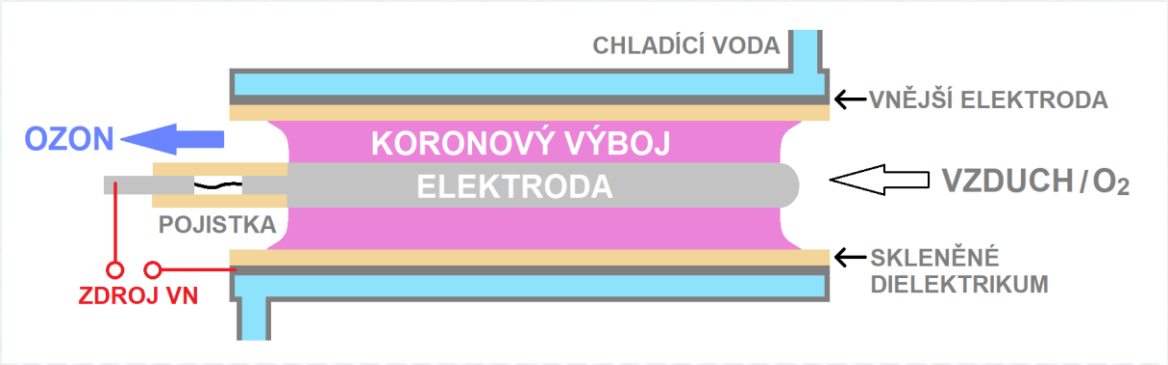

DIRECT OXIDATION
INDIRECT OXIDATION (AOP)
Off gas
ozone
Oxidation
+NOM
Oxidation
Degradation
Mineralization
+NOM
O3
+OH-
+H2O2/ HO2·
+UV
OH-
Scavengers
Applied
ozone
OZONE OXIDATION PROCESS

[10]

cc BY NC SA

Výroba ozonu

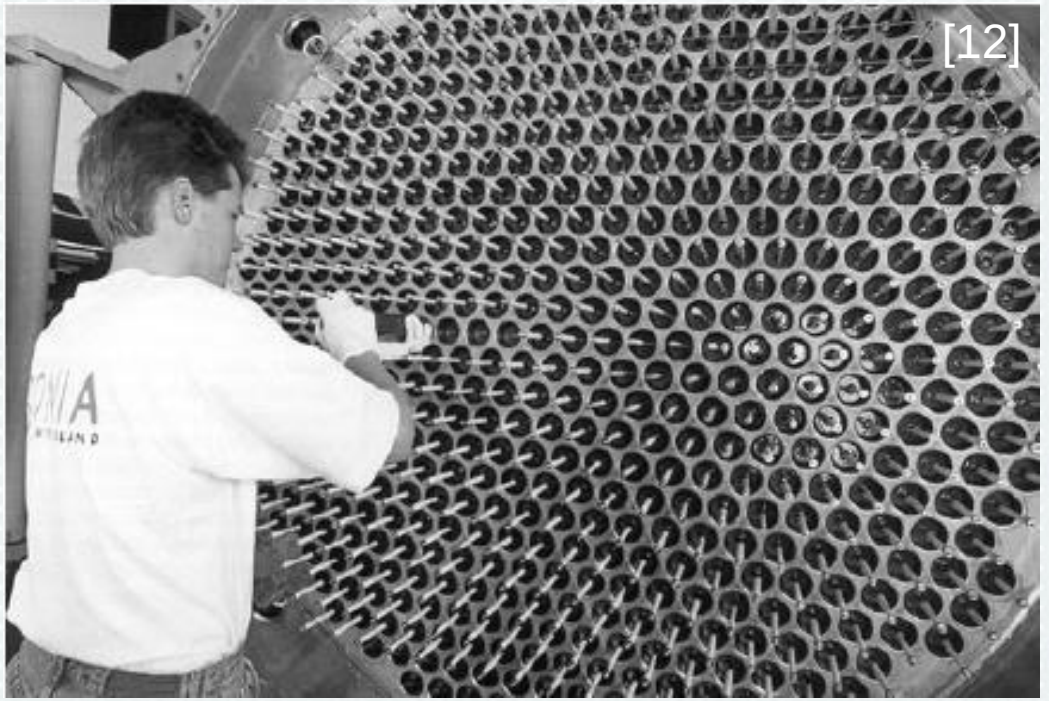
- Reakce je natolik endotermní, že **neexistuje chemická síla která by vedla k tvorbě ozonu**
- Výroba vyžaduje ionizační energii ve formě **el. výboje, UVC záření, elektrolýzy nebo radiaci**
- Ozonizátor vyžaduje **suchý vzduch nebo kyslík**, zbavený organických látek
- Účinnost s kyslíkem je cca dvojnásobná, bývá dodáván z koncentrátorů kyslíku
- 90-95% elektrické energie změněno v teplo, nutné vodní chlazení
- Elektrický zdroj je střídavý o napětí 5-20 kV, frekvence 50-1000 Hz
- K ionizaci dochází v korónovém výboji nesymetrickém poli (jedna elektroda izolovaná)
- Generátor obsahuje paralelně zapojené generační články (desítky až stovky ks)



cc BY NC SA

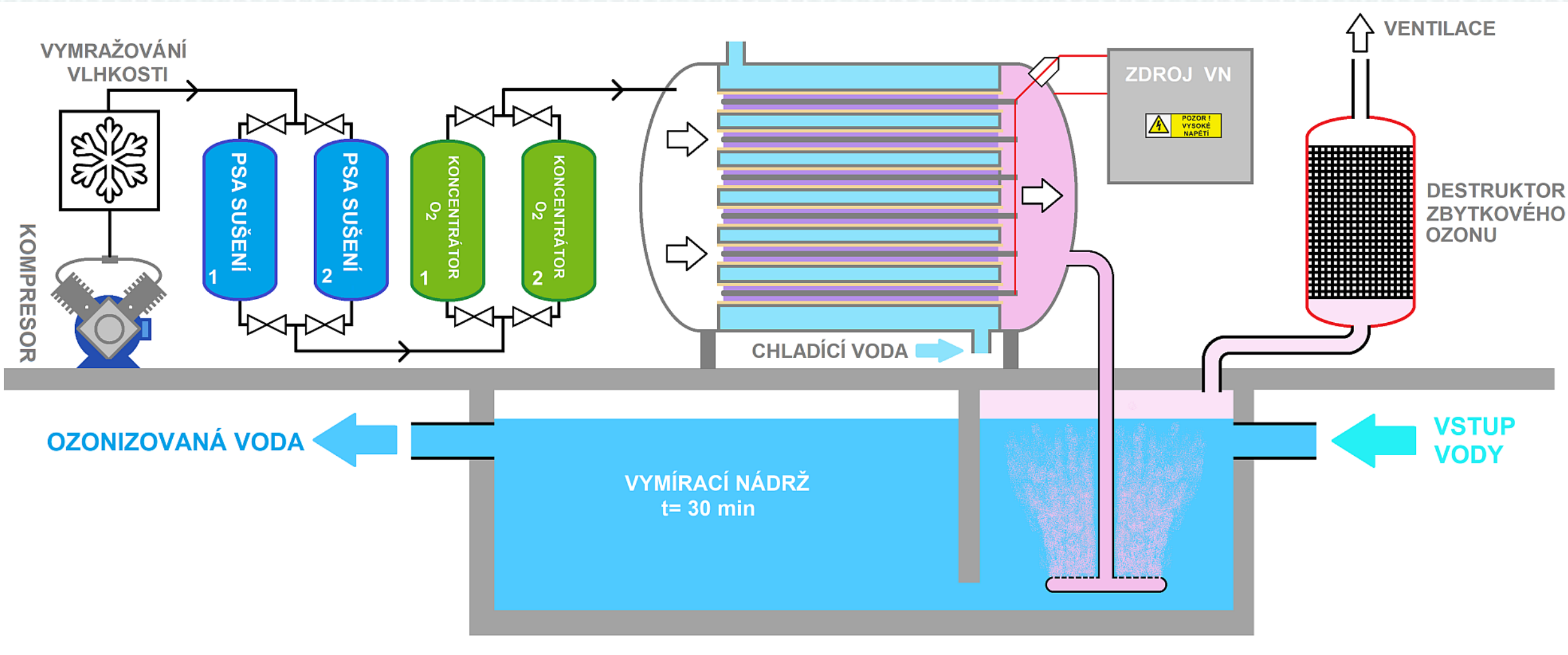
Ozonizace


[11]


[12]

cc BY NC SA

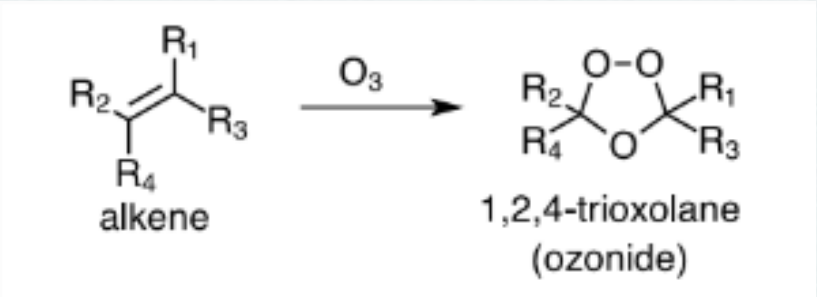
Ozonizační linka



BY NC SA

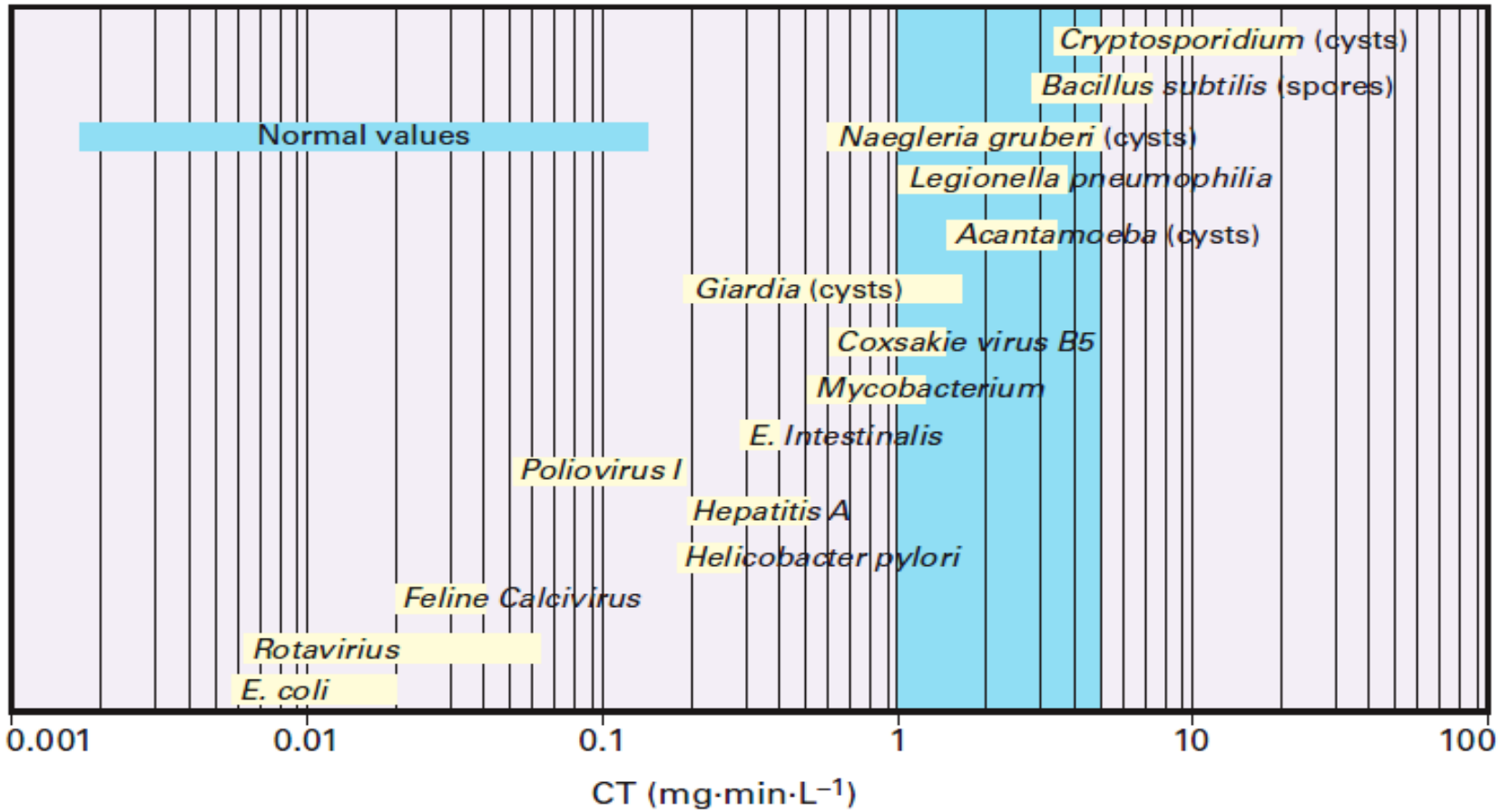
Ozonizace

- Na oxidační sílu ozonu má vliv pH – hydroxylové skupiny rychle přechází na hydroxyradikál **HO·**
- Do rozkladu ozonu je závislý na teplotě i obsahu kovů (katalýza)
- Po kontaktu vody s ozonem **okamžitý rozpad O_3** (desetiny s) na radikály, molekulární kyslík, peroxosloučeniny, hydroperoxidy a jejich radikály, ty mají delší poločasy rozpadu – **vymírání**
- Ozonizovaná voda vstupuje do tzv. vymírací nádrže se zdržením desítek minut
- Nevyužitý ozon musí být **destruován na katalyzátorech** (MnO_2) nebo termicky (300 °C)
- Působení založeno na vyvolání nevratných změn v buněčných stěnách bakterií a kapsidech virů
- Celé zařízení musí být zcela hermetické – ozon je velmi silný karcinogen
- Rizikem použití ozonu je vznik toxických reaktivních **ozonidů** adicí ozonu na dvojnou vazbu:



BY NC SA

Ozon $\log_2$ při 5-25 °C



[8]

Inaktivace virů

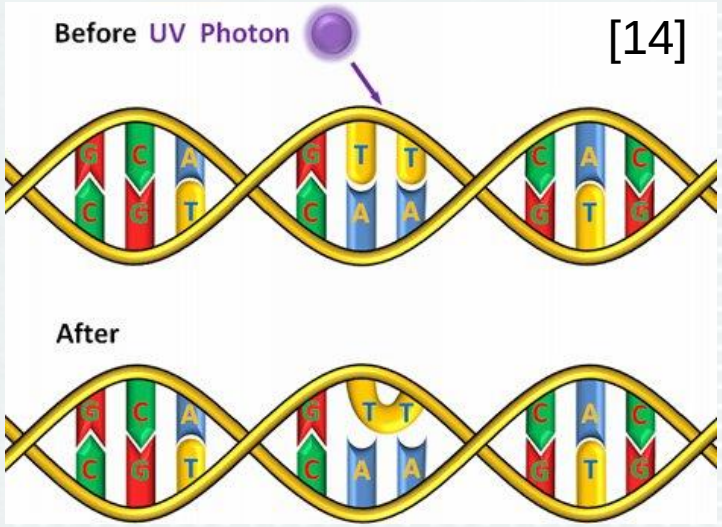
Temp (°C)	CT values (mg-min/L) for 99.99% (4 log) inactivation			
	Free chlorine (Cl_2)	Chloramine (NH_2Cl)	Chlorine dioxide (ClO_2)	**Ozone (O_3)**
5	8	1988	33.4	**1.2**
20	3	746	12.5	**0.5**

[13]

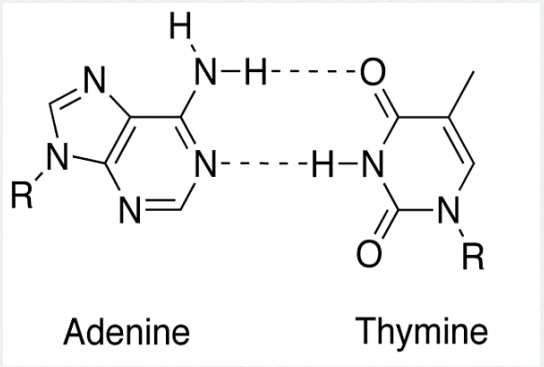
BY NC SA

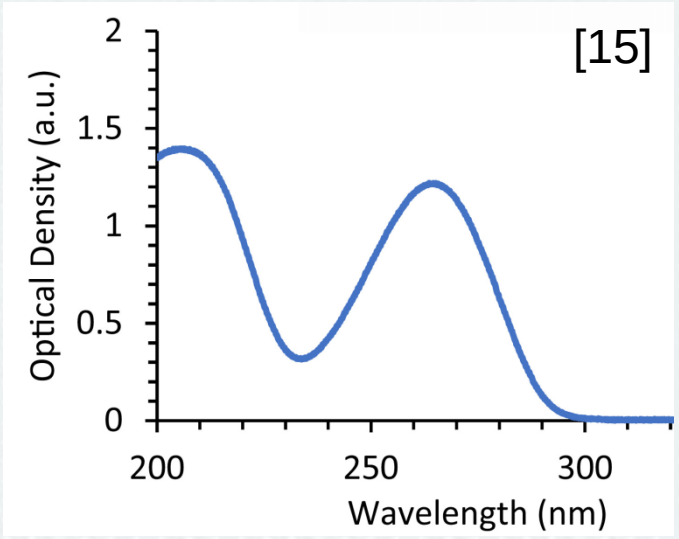
Desinfekce UV zářením

- Krátkovlnné UV záření má dostatečnou energii k ionizaci molekul a vyvolání změn struktury
- Světlo o vlnové délce **200-400 nm má germicidní účinky**
- Hlavní mechanismus působení je **poškození DNA organismů** a jejich následné mutace, nemožnost se množit a buněčná smrt
- Proteiny a nukleové kyseliny silně absorbují v rozsahu 200-300 nm, DNA maximum při 260 nm
- Vyvolává dimeraci báze thyminu- nemožnost vazby na adenin → porušeni komplementarity nukleových bází → poruchy v proteosyntéze

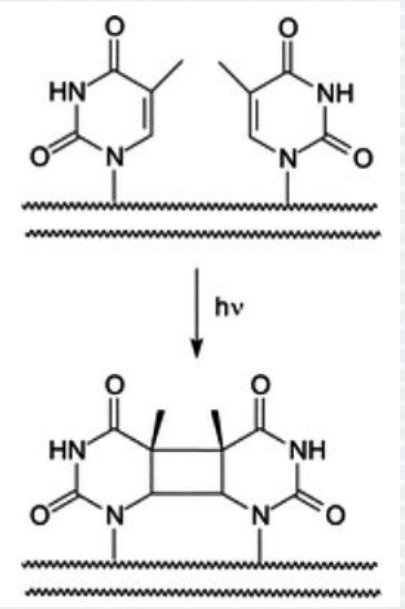


[14]





[15]



BY NC SA

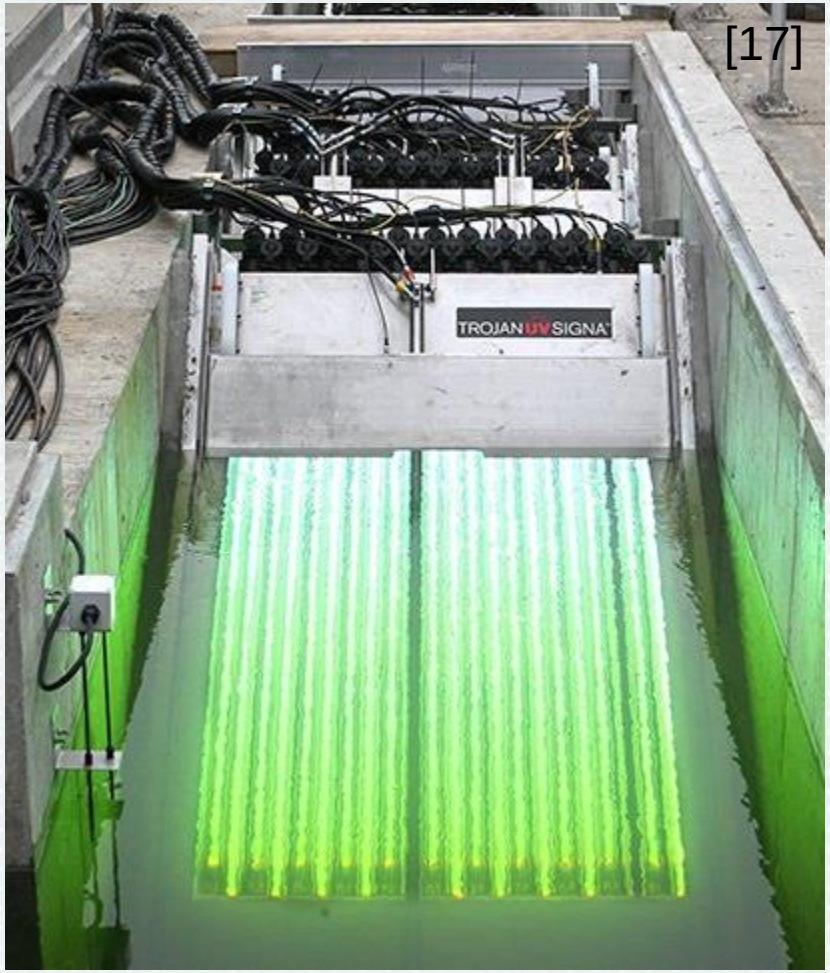
Desinfekce UV zářením

- Prakticky monochromatickým zdrojem záření 254 nm s vysokou účinností jsou **rtuťové výbojky**
- Fotolýza má pouze okamžitý desinfekční účinek, avšak bez vedlejších produktů
- Bývá kombinována s ozonizací, chlorací nebo desinfekcí peroxidem vodíku – **vznik OH radikálů** fotolýzou těchto činidel, **synergický efekt tzv. AOP** (Advanced Oxidation Process)
- Problém je absorpce světla samotnou vodou v UV oblasti dle nečištění
- **Voda nesmí mít zákal**, hrozí přežití organismů ve stínu pevných částic
- Spotřeba energie závisí na znečištění (absorbanci) vody je cca **20-50 Wh.m^{-3}**
- Výbojky v ochranných trubicích z křemenného skla, **nutnost čištění** (automatizované stírání)
- Životnost výbojek cca **1 rok**, postupně slábnou
- Vzdálenost výbojek jen **několik cm**

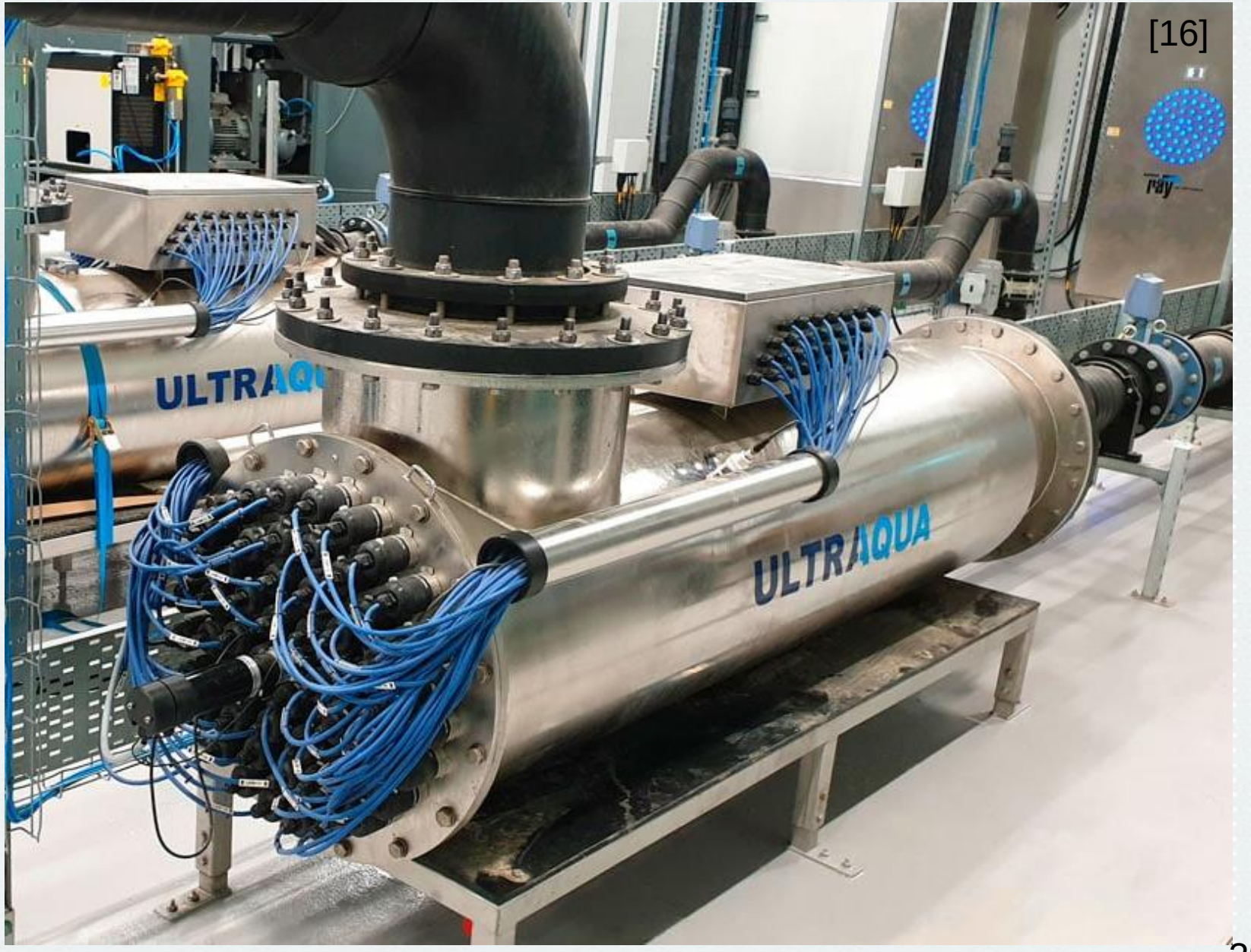
  → velké systémy značný počet lamp



BY NC SA



[17]



[16]

Desinfekce odpadní vody
na výstupu z ČOV

BY NC SA

Sorpce zbytkového org. znečištění

- Vedlejší produkty desinfekce jako ozonidy, chlorfenoly, THM a bromované sloučeniny mohou být z vody dodatečně odstraněny sorpcí
- Surová voda mnohdy obsahuje problematické organické znečištění procházející čířením:
  - Agrochemie – pesticidy
  - Farmaka- hormony a antibiotika
  - Nízkomolekulární org. látky způsobující senzorické problémy
  - Toxiny sinic a plísní
  - Barviva a zbytkové přírodní zbarvení
- Při oxidačních procesech jsou **huminy a huminové kyseliny** jako koncový metabolický produkt biodegradace **naštěpeny** a stávají se opět využitelné jako zdroj uhlíku pro mikroorganismy v potrubí – **biologická nestabilita vody**
- Nutnost odstranění těchto látek **sorpcí na granulované aktivní uhlí**

CC BY NC SA

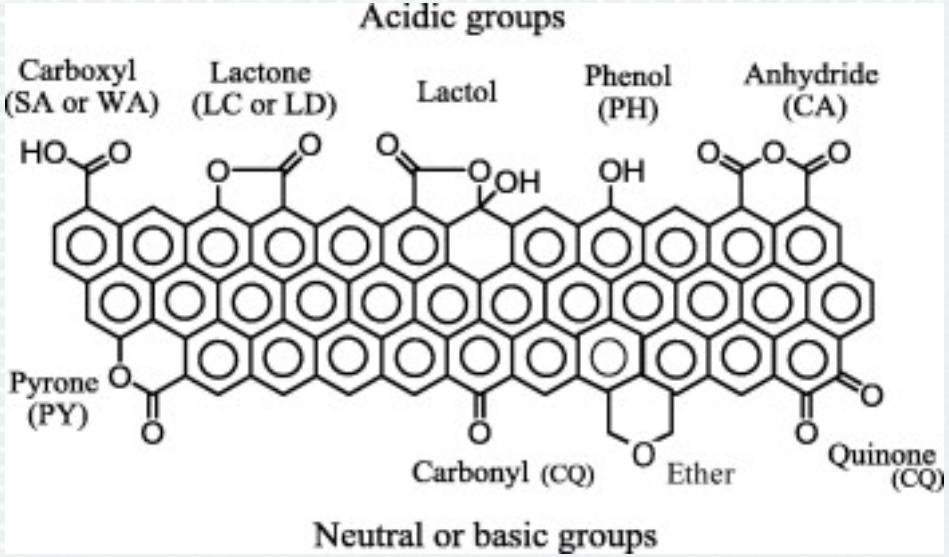
Aktivní uhlí

- Vyráběno z řady celulózových materiálů výpalem při teplotě 900-1000°C bez přístupu vzduchu
- Nejčastěji z tvrdého dřeva nebo skořápek kokosových ořechů
- Samotné uhlí po výpalu nemá aktivní povrch – aktivuje se přehřátou parou která jej oxiduje
- Oxidací vzniká na grafitické aromatické struktuře řada **polárních funkčních skupin**
- Hlavním parametrem je **sorpční povrch** (500-1500 $m^2.g^{-1}$)
- Vnitřní povrch je přístupný **mikro, mezo a makro-póry** (jednotky nm až um)
- Znečištění se sorbuje na vnitřní povrch, kde se dostává **difuzí** skrz póry
- *Difúze je nejpomalejším krokem sorpčního procesu*, udává zdržnou dobu
- Uhlí je **značně neselektivní** a má **vysokou afinitu k organickým látkám** všech velikostí
- Látky **s uhlím nereagují-** jsou k povrchu **vázány slabými vazebnými interakcemi**
- Uhlí je pro vodárenské účely **granulováno** a plní se do bazénů obdobných s pískovými filtry

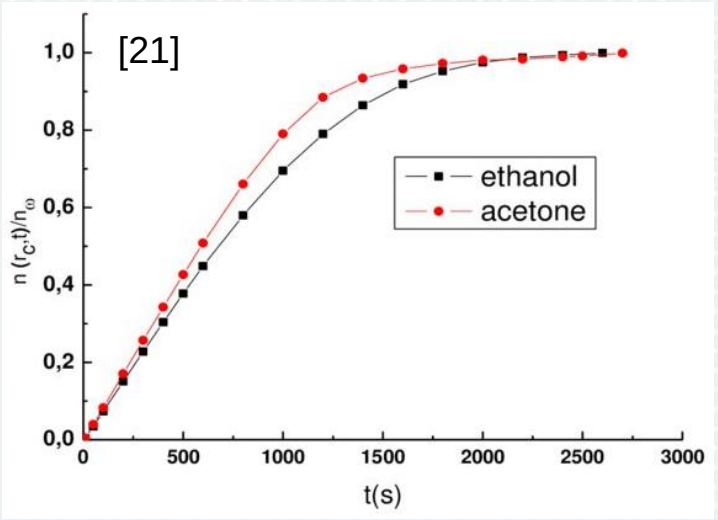
cc BY NC SA

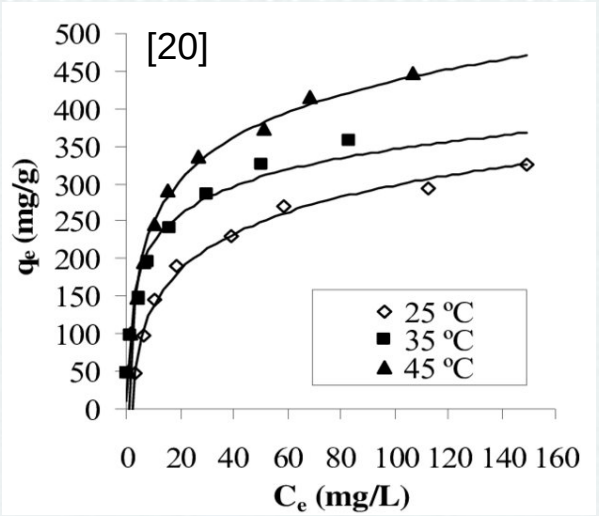
Sorpce na uhlí

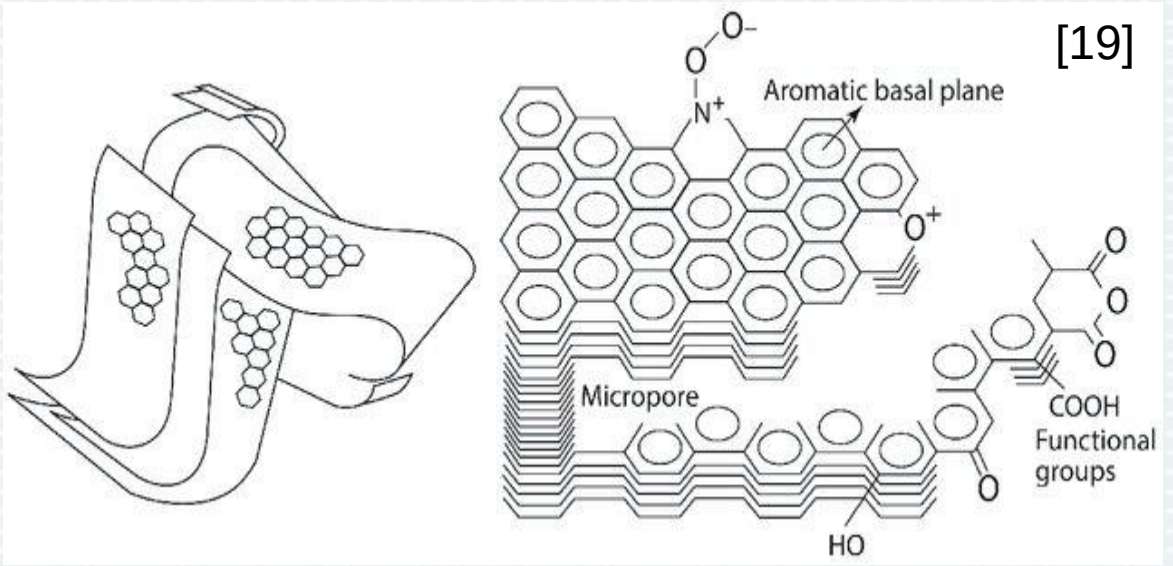
- Množství sorbovatelných látek závisí na:
  - Koncentraci ve vodě
  - Struktuře
  - Teplotě
  - Na průtoku
- Průběh adsorpce popisuje adsorpční isoterma
- U malých molekul jsou běžné sorpční kapacity v řádu **0,1-0,5 g na g uhlí**



[18]



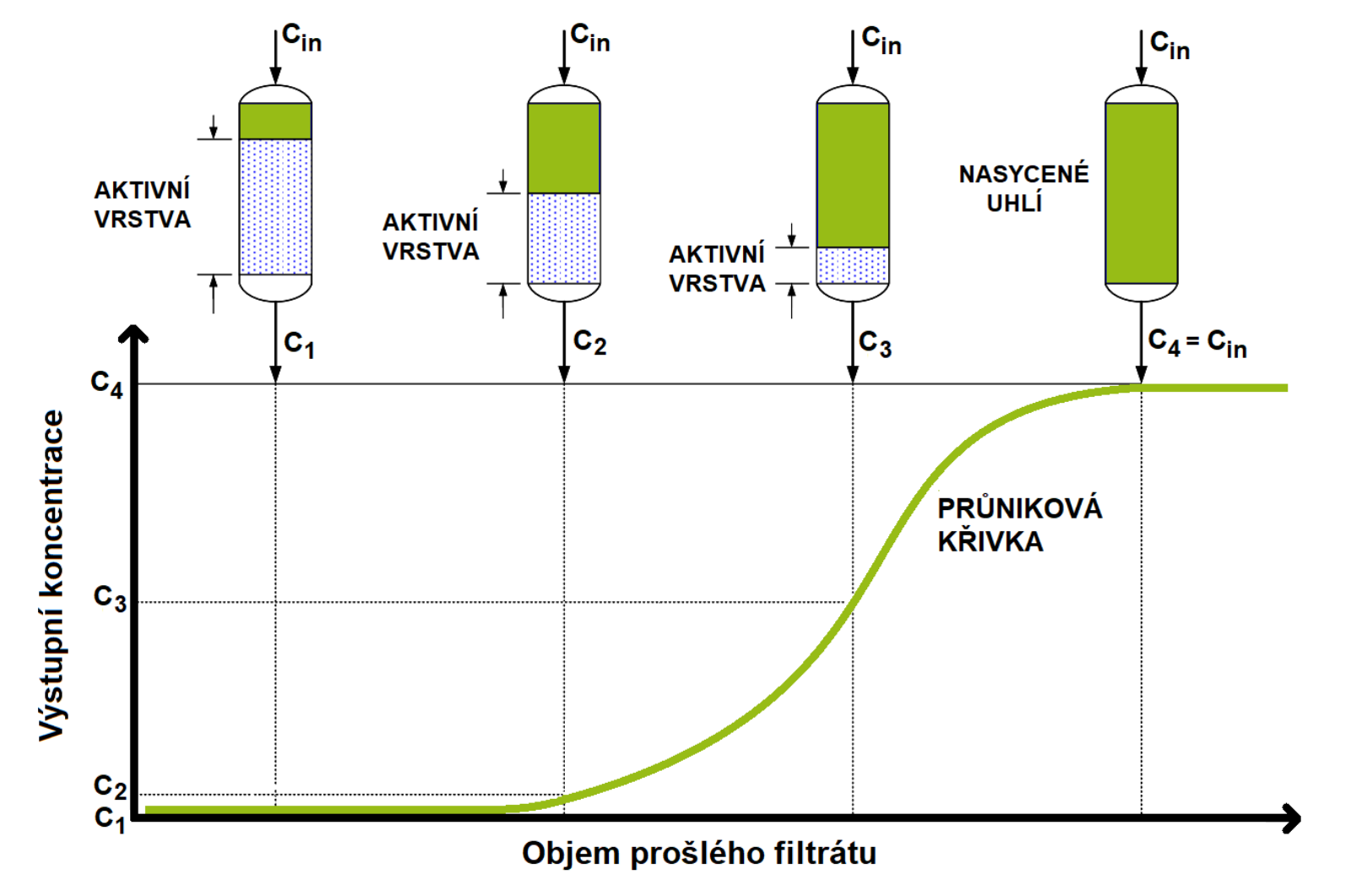




BY NC SA

Průniková křivka aktivního uhlí

- Uhlí se při vhodně voleném průtoku nasycuje kontaminantem postupně
- Výška využitelné aktivní náplně se tak postupně zmenšuje a koncentrace na výstupu roste
- Při úplném nasycení se vstupní koncentrace rovná výstupní
- Uhlí je nutné regenerovat nebo vyměnit



BY NC SA

Aktivní uhlí

- Uhlí plněné do kolon nebo otevřených filtrů je **granulované** 2-4 mm (**GAU**)
- Ve vodárenství se používá také **práškové uhlí** dávkované přímo do vody
- Práškové uhlí pro menší rozměr částic sorbuje znečištění **násobně rychleji** než GAU
- Prášek je nutné oddělit filtrací a stává se součástí kalu, nelze regenerovat
- Granulované uhlí se většinou neregeneruje na místě, ale je odváženo k regeneraci
- Regenerace je založena na termickém zpracování parou a reaktivaci
- Těkavé organické polutanty lze z uhlí desorbovat teplem (uhlí musí uschnout)





CC BY NC SA

Odplyňování vody

- Voda používaná k napájení parogenerátorů a topných systémů musí být odplyňována
- Rozpuštěné plyny způsobují technologické problémy (bubliny v potrubí) a v případě O_2 korozi
- V $1m^3$ vody v rovnováze se vzduchem při 10 °C obsahuje **22,8 dm^3** plynů (12 mg O_2 a 18 mg N_2)
- Velmi rozpustné je CO_2 2,5 $g.dm^{-3}$ při 10 °C → málokdy se voda přesytí až do vzniku bublin
- V systémech pod tlakem může být objem plynu ještě větší
- Rozpustnost kyslíku je větší jak dusíku → složení vzduchu rozpuštěného ve vodě neodpovídá složení vzduchu, cca 40% tvoří kyslík 60 % dusík
- Plyny mohou i do uzavřené soustavy pod tlakem difundovat netěsnostmi a plastovým potrubím
- Metody odplynění vychází z faktu, že rozpustnost plynů v kapalinách je **nulová za varu** popř. je tak velká jako parciální tlak plynů nad hladinou tj. **nulová ve vakuu**
- Problematické je odplynění **studené vody**, lze využít chemických metod pro O_2 i CO_2, N_2 ne

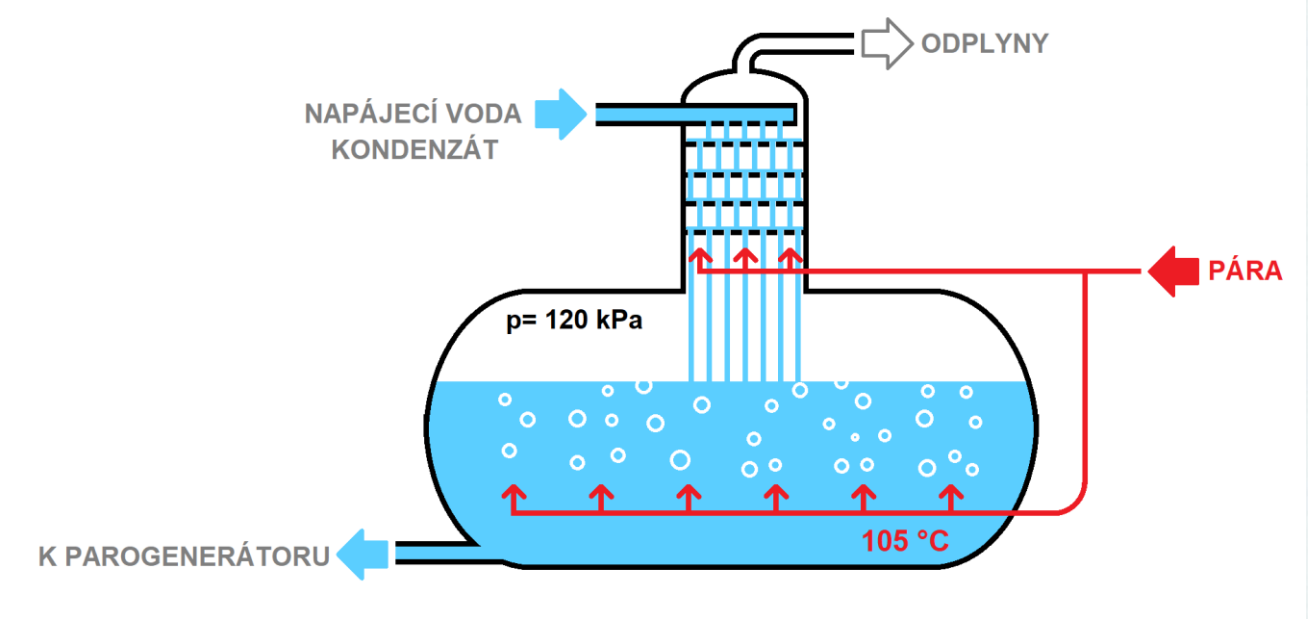
cc BY NC SA

Termické odplynění

- Vhodné pro tepelné elektrárny kde je k dispozici topná pára
- Záhřevu odplyňované vody parou nad teplotu varu v přetlaku a zmlžení v dekompresní komoře
- Při **varu kapaliny je tlak páry roven celkovému tlaku – plyny se nerozpouští**
- V elektrárně bývá odplyňovák sdružen s regeneračním ohřívákem kondenzátu → kondenzát z nízkotlaké části turbíny nebo napájecí voda dohřívaná parou odebranou v nízkotlakém stupni



[22]



cc BY NC SA

Termické odplynění

- V systému je udržován přetlak pro dosažení lepší těsnosti zvenku dovnitř
- Odplyny mohou být vypouštěny přes škrtící ventil
- Dochází i k částečné ztrátě vody v páře – kondenzace a návrat zpět
- Zbytková koncentrace kyslíku mezi 10-20 $\mu g.dm^{-3}$ (pokles o 3 řády)
- U ostatních plynů zůstatek dle jejich rozpustnosti nejvíce CO_2
- Nádrž předehřáté vody vhodným místem pro přídavek inhibitorů koroze -alkalizace čpavkem
- Reaguje se zbytkovým CO_2:

$$2NH_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow (NH_4)_2CO_3$$

- Zbytkový kyslík lze vázat chemicky např. siřičitany nebo hydrazinem (použito na JE)

$$2Na_2SO_3 + O_2 \rightarrow 2Na_2SO_4$$

$$N_2H_4 + O_2 \rightarrow N_2 + H_2O$$

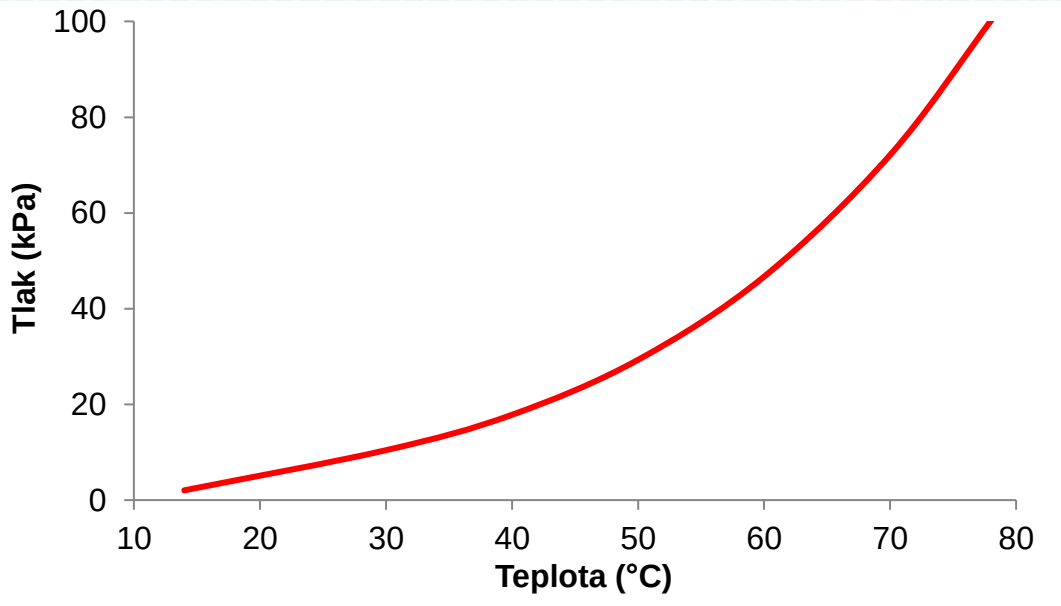
- Systém není vhodný pro odstranění CO_2 při existující uhličitanové rovnováze – jen čistá voda

cc BY NC SA

Vakuové odplynění

- Princip shodný s termickým, ale **pro chladnou vodu**
- Varu je dosaženo snížením tlaku v komoře, aby voda vřela bez nutnosti ohřevu
- Podle teploty vody vakuum **1-50 kPa abs.**
- Vyvázané plyny odtahovány vývěvou
- **Menší účinnost** pro vyšší rozpustnost plynů za nižší teploty, zpravidla do 0,2 mg O_2 /dm^3
- Nevýhodou je **nutnost dokonalé těsnosti systému**
- Konstrukce shodná se saturátory pro DAF

  →zmlžování vody nebo zkrápěná náplň
- Vnitřní cirkulace vody a jen částečný odběr pro delší dobu zdržení

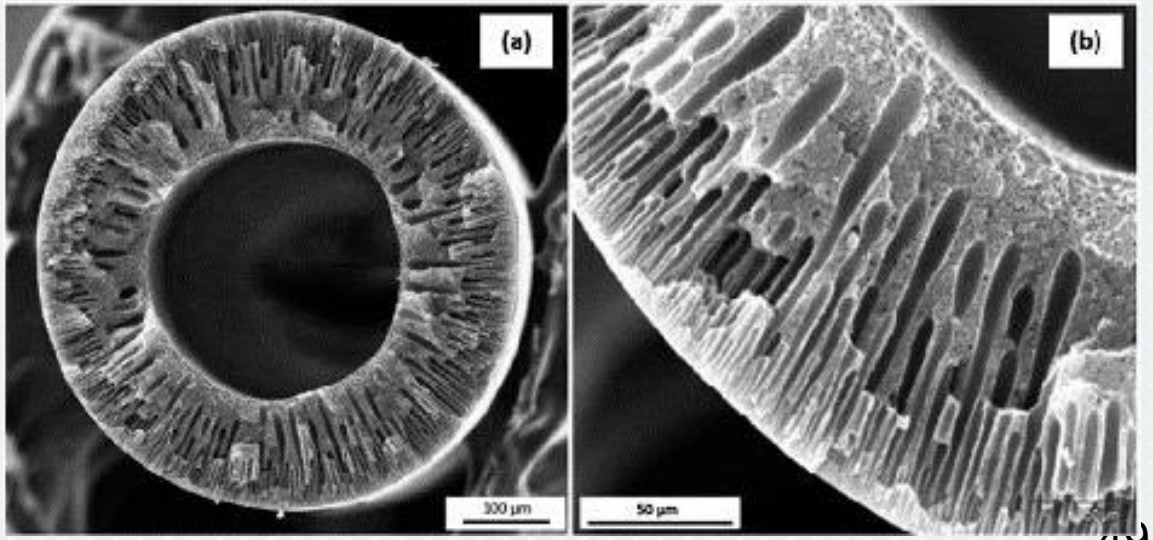


BY NC SA

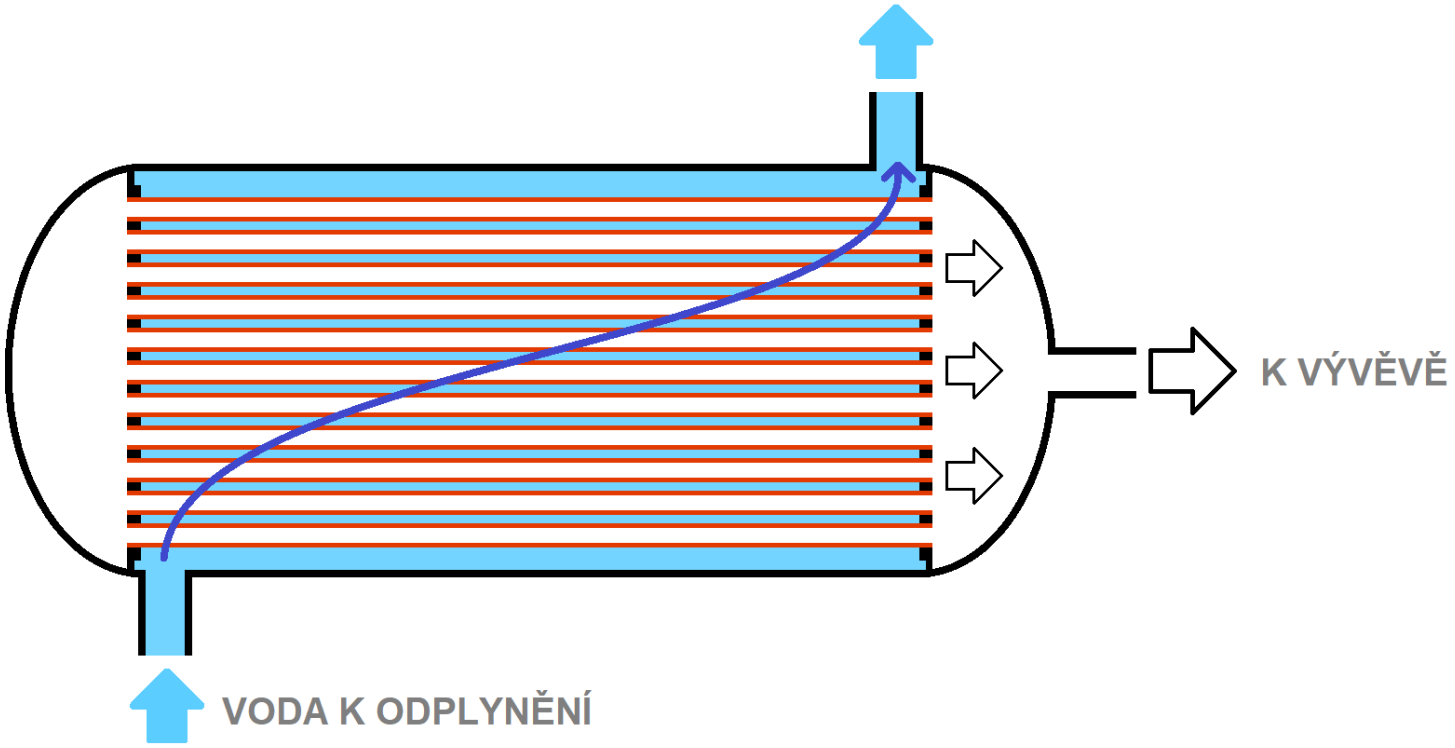
Membránové odplyňování

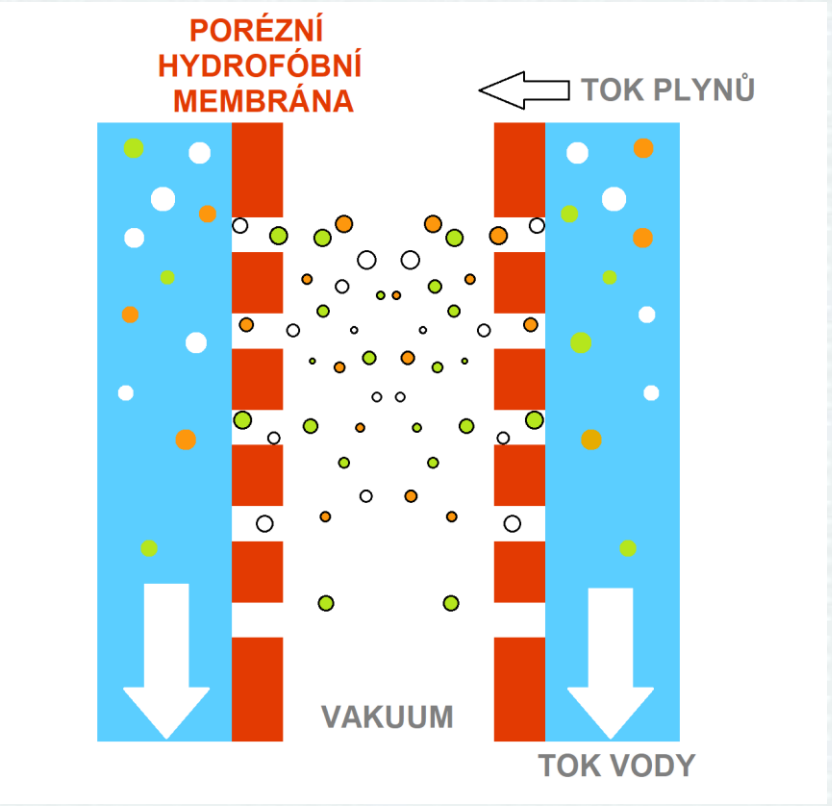
- V principu také vakuové odplyňování
- Kapalná fáze je od plynné oddělena hydrofobní porézní membránou (PP, PVDF, keramika)
- Plyn může membránou difundovat do vakua, kapalina neprojde – **proces pervaporace**
- **Výhodou je kompaktnost a studený provoz**
- Nevýhodou možné ucpávání membrány vylučovanou pevnou fází (odstranění CO_2)
- Membrány nejčastěji jako svazky dutých vláken – vakuum uvnitř voda z venku


[23]



BY NC SA


K VÝVĚVĚ
VODA K ODPLYNĚNÍ


PORÉZNÍ
HYDROFÓBNÍ
MEMBRÁNA
TOK PLYNŮ
VAKUUM
TOK VODY

BY NC SA



[24]

BY NC SA

Zdroje

1. STAVEBNÍ HUŤ SLAŤIŇANY. *FILTRAČNÍ SYSTÉM AQUAFILTER* [online]. 2018 [cit. 2023-12-16]. Dostupné z: https://stavebni-hut-slatinany4.webnode.cz/filtracni-system-aquafilter/
2. HYDROGROUP. *Deacidification systems* [online]. 2023 [cit. 2023-12-16]. Dostupné z: https://www.hydrogroup.biz/products/drinking-water-treatment/deacidification-systems.html
3. VODATECH. *Aerace* [online]. 2023 [cit. 2023-12-16]. Dostupné z: https://www.vodatech.cz/aeracni_technologie.html
4. HYDRO QUIP. *PACK TOWER AIR STRIPPERS* [online]. 2023 [cit. 2023-12-16]. Dostupné z: https://hydroquipinc.com/products/voc-removal/pack-tower-air-strippers/
5. MAĆKOWIAK, Jerzy. Model for the prediction of liquid phase mass transfer of random packed columns for gas–liquid systems. Online. *Chemical Engineering Research and Design*. 2011, roč. 89, č. 8, s. 1308-1320. ISSN 02638762. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.01.021. [cit. 2023-12-16].
6. PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. 5. aktualizované a doplněné vydání. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2015. ISBN 978-80-7080-928-0.
7. TOPGEO. *Aragonit, leštěný řez vodovodní trubkou* [online]. 2020 [cit. 2023-12-16]. Dostupné z: aragonit_prurez_potrubim_z_karlovych_varu.html
8. SUEZ DEGREMONT® WATER HANDBOOK. *The oxidants and disinfectants* [online]. 2023 [cit. 2023-12-16]. Dostupné z: https://www.suezwaterhandbook.com/water-and-generalities/fundamental-physical-chemical-engineering-processes-applicable-to-water-treatment/oxidation-and-reduction/the-oxidants-and-disinfectants
9. PRISTINE WATER. *Chlorine Dioxide Generator / ClO2 Generator* [online]. 2023 [cit. 2023-12-16]. Dostupné z: https://pristinewater.in/products/chlorine-di-oxide-generator/
10. VON SONNTAG, Clemens a VON GUNTEN, Urs. *Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment: From Basic Principles to Applications*. Online. IWA Publishing, 2012. ISBN 9781780400839. Dostupné z: https://doi.org/10.2166/9781780400839. [cit. 2023-12-16].
11. NEWLAND ENTECH. *High efficient Ozone Generators* [online]. 2023 [cit. 2023-12-16]. Dostupné z: https://company.aquatechtrade.com/Newland-EnTech?Language=EN&eventid=15524&account=00548303-0
12. VEOLIA. *Ozonia* Ozone Generator Systems for Water Treatment* [online]. 2023 [cit. 2023-12-16]. Dostupné z: https://www.watertechnologies.com/products/disinfection-oxidation/ozonia-ozone-systems
13. ACLARUS OZONE. *What is a CT Value and how is it measured?* [online]. 2023 [cit. 2023-12-16]. Dostupné z: https://www.aclarusozone.com/ask-adam/what-is-a-ct-value
14. SCHMID, Julian a Katharina HOENES. UV-C inactivation of Legionella rubrilucens. *GMS Hyg Infect Control* [online]. 2017 [cit. 2023-12-16]. Dostupné z: doi:10.3205/dgkh000291
15. Ghavi, A., Bagherian, G. & Rezaei-Vahidian, H. Degradation of paraquat herbicide using hybrid AOP process: statistical optimization, kinetic study, and estimation of electrical energy consumption. *Environ Sci Eur* **33**, 117 (2021). https://doi.org/10.1186/s12302-021-00555-2
16. ULTRA AQUA. *DRINKING WATER UV SYSTEMS* [online]. 2022 [cit. 2023-12-16]. Dostupné z: https://ultraaqua.com/product/ssv-drinking-water-uv-systems/
17. WENDEL. *VILLAGE OF ALBION ULTRAVIOLET (UV) DISINFECTION SYSTEM* [online]. 2022 [cit. 2023-12-16]. Dostupné z: https://wendelcompanies.com/projects/village-of-albion-ultraviolet-uv-disinfection-system/
18. LI, Na; MA, Xiaoliang; ZHA, Maximizing the number of oxygen-containing functional groups on activated carbon by using ammonium persulfate and improving the temperature-programmed desorption characterization of carbon surface chemistry. Online. *Carbon*. 2011, https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.07.015. [cit. 2023-12-16].
19. ERTAS, Atila; BOYCE, Christopher T. R. a GULBULAK, Utku. Experimental Measurement of Bulk Thermal Conductivity of Activated Carbon with Adsorbed Natural Gas for ANG Energy Storage Tank Design Application. Online. *Energies*. 2020, roč. 13, č. 3. ISSN 1996-1073. Dostupné z: https://doi.org/10.3390/en13030682. [cit. 2023-12-16].
20. TSAI, W.T; CHANG, C.Y; LIN, M.C; CHIEN, S.F; SUN, H.F et al. Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste bagasse by ZnCl2 activation. Online. *Chemosphere*. 2001, roč. 45, č. 1, s. 51-58. ISSN 00456535. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00016-9. [cit. 2023-12-16].
21. KHAOULA, Hajji; IMEN, Boubaker; FOUED, Mhiri a JEMNI, Abdelmajid. STUDY OF THE ADSORPTION INTERACTION POTENTIAL IN A MICROPOROUS SOLID. Online. *International Journal of Advanced Research*. 2016, roč. 4, č. 4, s. 60-69. ISSN 23205407. Dostupné z: https://doi.org/10.21474/IJAR01/241. [cit. 2023-12-16].
22. ATTSU. *Boiler feed water degasser DG* [online]. 2023 [cit. 2023-12-16]. Dostupné z: https://www.directindustry.com/prod/attsu-termica-sl/product-37754-614230.html
23. COORSTEK. *CoorsTek showcases membrane technologies at ACHEMA* [online]. 2018 [cit. 2023-12-16]. Dostupné z: https://www.filtsep.com/content/news/coorstek-showcases-membrane-technologies-at-achema/
24. HYDROFILT. *Membrane degassing equipment* [online]. 2023 [cit. 2023-12-16]. Dostupné z: https://hidrofilt.com/en/node/1110

CC BY NC SA

cc BY NC SA

Magisterský studijní program JADERNÁ ENERGETIKA vznikl za přispění



Financováno Evropskou unií
NextGenerationEU



NÁRODNÍ PLÁN OBNOVY



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

NPO_VUT_MSMT-16609_2022

CC BY NC SA


VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ
V BRNĚ

Financováno Evropskou unií
NextGenerationEU

NÁRODNÍ PLÁN OBNOVY

MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FAKULTA CHEMICKÁ

FAKULTA STAVEBNÍ

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

Přednáška magisterského studijního programu JADERNÁ ENERGETIKA

Technologie a analýza vody

11. Demineralizace

Fakulta chemická

Silvestr Figalla

18.12.2023

CC BY NC SA

Vody pro výrobu páry

- Požadavky na změkčení a demineralizaci kotelních vod udává normy:

  ČSN 077401 Voda a pára pro tepelná energetická zařízení s pracovním tlakem páry do 8 MPa

  ČSN EN 12953-10 Požadavky na kvalitu napájecí vody a kotelní vody

- Závazné hodnoty obsahu rozpuštěných solí a plynů jsou hluboko pod možnostmi odstraňování srážecími metodami, čířením apod. → **nutné zařadit další stupně čištění**
- Rozlišuje se kvalita vody napájecí a kotlové (v parogenerátoru)
- **Napájecí vody-** směsí doplňovací vody (zvenku) a turbínového kondenzátu (smyčka)
- **Kotlová voda** – voda přímo v kotli (koncentrát – část vody je ve formě páry v systému)
- Z kotle se část vody (3-5 %) odvádí – **odluh** , udržování konstantního vyhovujícího složení
- **Odvod vody odluhem a ztrátou** (netěsnosti) je **kompenzovaný doplňovací vodou**

  → kvalita doplňovací vody má přímý vliv na velikost odluhu - musí být co nejméně mineralizovaná
- Horká voda odluhu představuje nemalou **energetickou ztrátu** celého cyklu – potřeba minimalizace

cc BY NC SA

Jakost kotelních a napájecích vod

Jakost napájecí vody vodotrubných kotlů (ČSN 07 7401)

Parametr	0,15-2,5 MPa	2,5-6,5 MPa	6,5-8 MPa	Průtlačné <8MPa
Tvrdost μmol.dm^{-3}	30	10	5	0,5
Vodivost μS.cm^{-1}	-	-	-	0,3
pH (25 °C)	8,5-9,5	8,5-9,5	8,5-9,5	8,5-9
Kyslík μg.dm^{-3}	50	20	20	10
SiO_2 μg.dm^{-3}	-	-	-	20
Oleje mg.dm^{-3}	-	-	-	20

Jakost kotelní vody vodotrubných kotlů

Parametr	0,15-2,5 MPa	2,5-6,5 MPa	6,5-8 MPa
Vodivost μS.cm^{-1}	6000	2000	500
Solnost mmol.dm^{-3}	60	18	3
Zjevná alkalita mmol.dm^{-3}	2-10	1-5	0,1-1
Rozp. P_2O_5 mg.dm^{-3}	10-20	5-12	2-10
SiO_2 mg.dm^{-3}	70	20	4

cc BY NC SA

Demineralizace

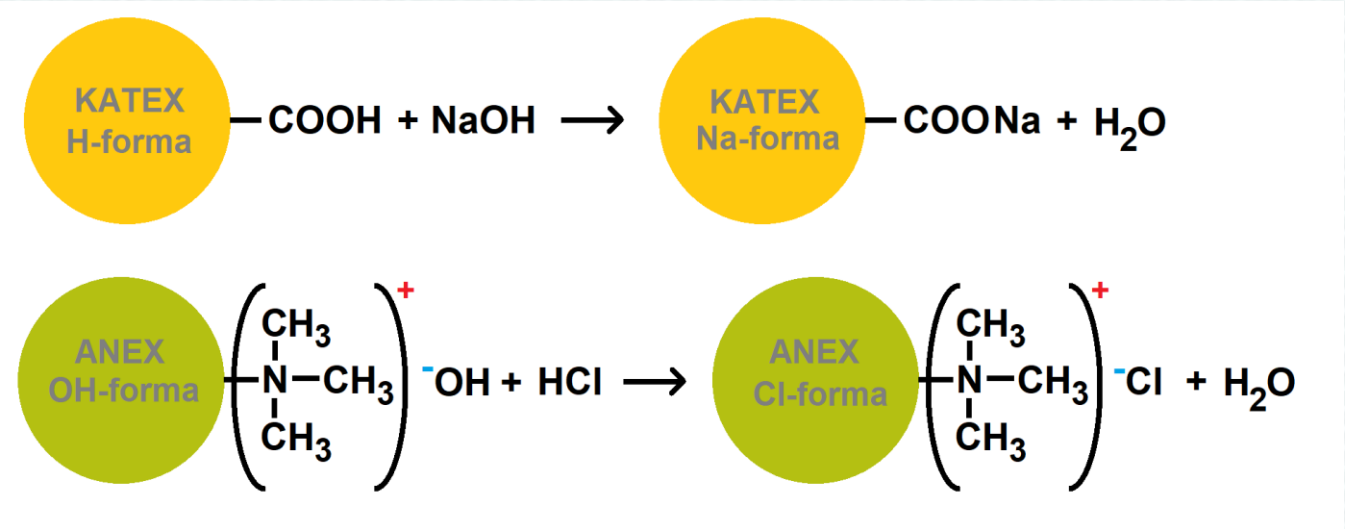
- Potřebná kvalita doplňovací vody je závislá na objemu vody a vody v páře v systému
- V elektrárenském parním cyklu tvoří kondenzát 97-99 % doplňovací vody
- Kondenzát je destilátem, má o cca 1-2 řády menší mineralizaci než kotelní voda
- Nárok na kvalitu doplňovací vody roste s doplňovaným objemem
- Pokud je doplňovací voda **demineralizovaná** je naopak pro velikost odluhu zásadní kvalita kondenzátu (obsahuje korozní produkty, a vyvázané plyny)

  → Demineralizace může být zařazena také ve větvi kondenzátu
- Nároky na jakost vody roste s pracovním tlakem (teplotou) páry → důsledek rostoucí rozpustnosti solí v páře → **sole (SiO_2) mohou vykrystalizovat při ochlazení páry v turbíně**
- Podle nároků na jakost vody vyhoví **změkčování** nebo **úplná demineralizace + odplynění**
- K změkčení a demineralizaci se využívají **iontoměniče**, nově stále častější membránové odsolení – **reversní osmózou**

cc BY NC SA

Iontoměniče

- Obecně jde o látky schopné výměny iontu ze své struktury za iont v roztoku
- Iontoměniče mají na svém povrchu vázanou **kyselinu nebo zásadu schopnou disociace**
- **Kyselá nebo zásaditá funkční skupina** může vyměňovat s okolím **kationty nebo anionty**
- Jde o pevné látky dříve přírodního dnes syntetického, charakteru mající velký vnitřní povrch
- Iontoměniče s **vázanou kyselinu** nazýváme **KATEXY - vyměňují kationty za H^+**
- Iontoměniče s **vázanou bází** nazýváme **ANEXY - vyměňují anionty za OH^-**



cc BY NC SA

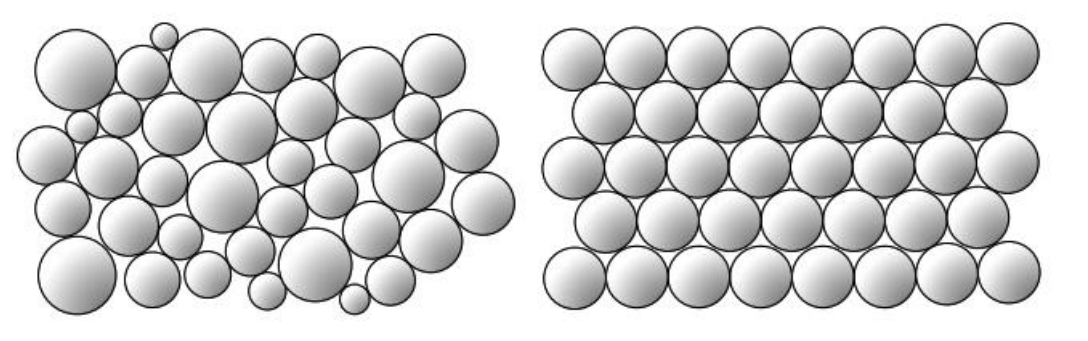
Iontoměniče

- Podle schopnosti disociace funkční skupiny se katexy a anexy dělí na **silné a slabé**
- **Silné katexy a anexy jsou disociovány v celém rozsahu pH,** reagují v kyselé i zásadité oblasti, vázaná funkční skupina se chová jako silná kyselina nebo báze
- Reagují s **kyselinami i bázemi a jejich solemi**, bez ohledu na stupeň jejich disociace
- **Slabé katexy** mají vázanou slabou kyselinu, v kyselém pH není disociována → nereagují
- Disociace nastává jen v zásadité oblasti → reagují jen se **zásadami** (hydroxidy) nebo solemi slabých kyselin a silných zásad jako Na_2SiO_3, $NaHCO_3$, $CaCO_3$
- **Slabé anexy** mají na povrchu **vázanou slabou bázi**, která je disociována jen v kyselé oblasti → v zásadité oblasti nejsou disociovány a nereagují.
- Reagují proto jen s **kyselinami** a solemi silných kyselin a slabých bází jako NH_4NO_3, NH_4Cl
- Zdali bude ionnex slabý nebo silný katex nebo anex **určuje typ vázané funkční skupiny**

cc BY NC SA

Struktura ionexů

- Ionex je tvořen syntetickou pryskyřicí (polymerem), který je chemicky zesítěný
- Nejčastěji jde o síťovaný **polystyren-divinylbenzen** nebo polyakrylát
- **Síťovaný polymer** tvoří částici ionexu, má na sobě navázané iontovýměnné skupiny
- Po namočení voda solvatuje funkční skupiny → částice nabobtná, ale díky zesítění se nerozpustí a tvoří hydrogel
- Vyměňované ionty tímto gelem mohou prostupovat **difúzí**, funkční **skupiny jsou i uvnitř** ne jen na povrchu částice → **iontovýměnný povrch je velmi velký**
- Při vazbě většího iontu než je původně vázaný se **ionex zvětšuje** → **nutný expanzní prostor**
- V praxi se používá ionexů ve formě perliček o průměru 0,3-1,5 mm
- Dle distribuce– **monodisperzní** před **polydisperzními**

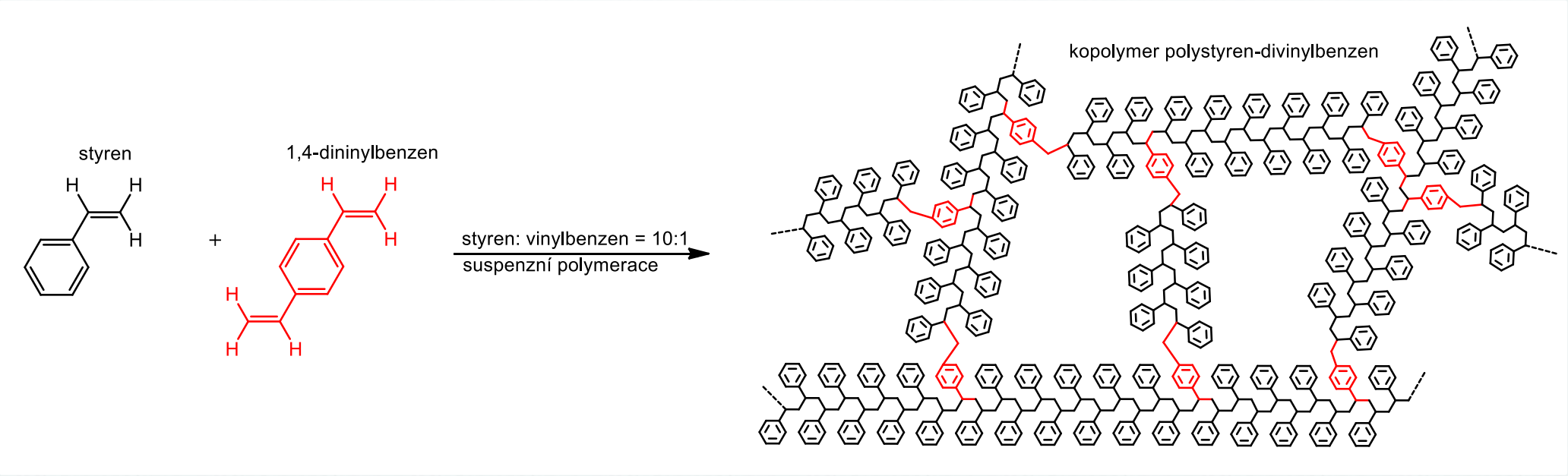




cc BY NC SA

Struktura ionexů

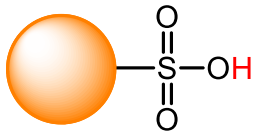
- Množství divinylbenzenu ovlivňuje průměrnou velikost ok v polymerní síti (3-5 nm)
- Hustota sítě ovlivní rychlost difuze i velikost molekul které jí dokáží projít, liší se dle použití ionexu
- Polymerní síť je sama o sobě chemicky inertní, ve vodě nerozpustná, odolná do cca 120 °C
- Přítomná aromatická jádra lze derivatizovat zavedením potřebných funkčních skupin
- Derivatizace probíhá na polymeru až dodatečně po přípravě polymerních částic



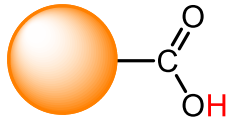
BY NC SA

Funkční skupiny ionexů

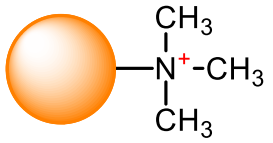
SILNÝ KATEX
SULFO SKUPINA



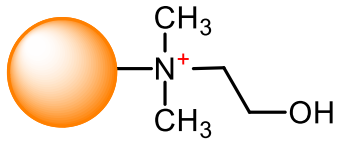
SLABÝ KATEX
KARBOXYLOVÁ SKUPINA



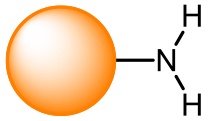
SILNÝ ANEX
TRIMETHYLAMONIOVÁ
SKUPINA

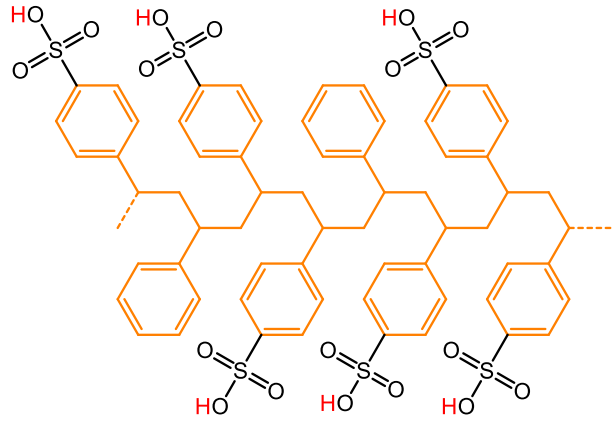


SILNÝ ANEX
DIMETHY-ETHANOLAMONIOVÁ
SKUPINA



SLABÝ ANEX
AMINO SKUPINA



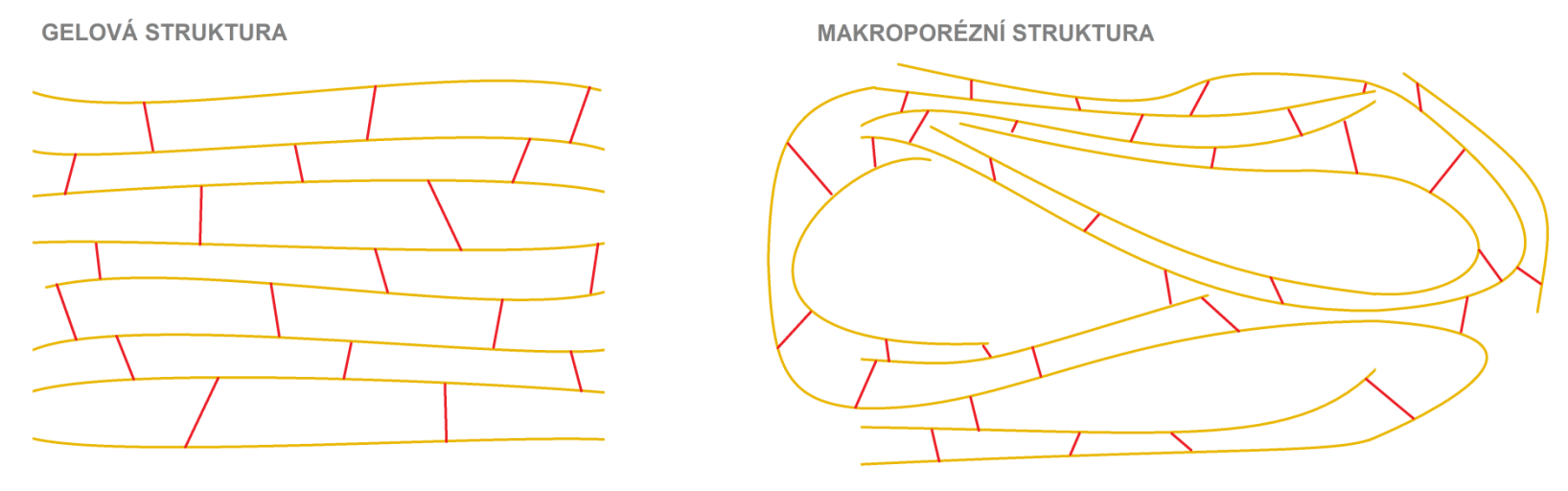


- Ne všechen polystyren ve struktuře nese funkční skupiny
- Celkové navázatelné množství závisí hlavně na velikosti funkční skupiny
- Počet skupin na jednotku objemu/hmotnosti určuje výměnnou kapacitu ionexu → liší se dle typu
- Silné anexy jsou ve vodě ve formě amoniových iontů s nábojem na atomu dusíku
- Karboxylové katexy se liší strukturou polymerní matrice – zesítěná kyselina polyakrylová

cc BY NC SA

Makrostruktura anexu

- Podle makrostruktury rozlišujeme ionexy **gelové a makroporézní**
- Gelový je tvořen pouze zesítěným styrendivinylbenzenem je v celém objemu **homogenní**
- Makroporézní typ má v gelovém polymeru také **větší póry** (volný prostor)
- Rozdíl je v menší míře **nevratného ucpání struktury** makroporézního typu
- Používá se na ochranu gelových typů, které nabízejí větší kapacitu (nemají póry)
- Makroporézní vyměňují ionty rychleji a lze je snadněji regenerovat do aktivní formy



cc BY NC SA

Iontovýměna

Slabý katex - reakce jen se zásadami:

$$\text{R-COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{R-COONa} + \text{H}_2\text{O}$$ (neutralizace – vznik vody)

Silný katex – rekace i se solemi:

$$\text{R-SO}_3\text{H} + \text{NaCl} \rightarrow \text{R-SO}_3\text{Na} + \text{HCl}$$ (vznik kyseliny ze soli)

Silný katex může být také v **Na^+ formě**

$$2\text{R-SO}_3\text{Na} + \text{Ca(HCO}_3)_2 \rightarrow 2\text{R-SO}_3\text{Ca} + 2\text{NaHCO}_3$$ (Záměna jednoho kationtu za druhý)

Slabý anex –reakce jen s kyselinami jde spíše o adici kyseliny než iontovýměnnou:

$$\text{R-NH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{R-NH}_3^+\text{Cl}^-$$ (produktem není nic, kyselina se váže celá)

Silný anex – reakce i se solemi silných kyselin a bází:

$$\text{R-N(CH}_3)_3^+(\text{OH})^- + \text{KNO}_3 \rightarrow \text{R-N(CH}_3)_3^+(\text{NO}_3)^- + \text{KOH}$$ (vznik báze)

Silné anexy jsou někdy využívány také **Cl^- formě**:

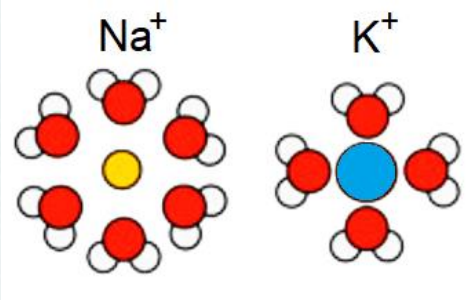
$$\text{R-N(CH}_3)_3^+\text{Cl}^- + \text{KNO}_3 \rightarrow \text{R-N(CH}_3)_3^+(\text{NO}_3)^- + \text{KCl}$$ (vznik neutrální soli)

cc BY NC SA

Selektivita ionexů

- Iontovýměna **není reakce s jednoznačným výsledkem** jak ukazuje zjednodušený zápis reakce
- Např: iontovýměnná reakce: **R-SO_3H + NaCl ↔ R-SO_3Na + HCl**
- Ne všechny H^+ ionty v aktivní formě katexu budou zaměněny za Na^+ i kdyby byly v přebytku
- **Reakce oběma směry různou rychlostí** → vznikne **rovnováha** mezi jednou a druhou formou
- Výsledné složení odpovídá poměru reakčních rychlostí jednoho a druhého směru
- Tento poměr bude pro **různé kationty odlišný** → některé ionty váže ionex ochotněji (pevněji)
- Tuto vlastnost nazýváme **selektivitou ionexu**

Selektivita závisí na:



Mocenství iontu (vícemocné se váží na více místech tj. pevněji)

Velikosti hydratovaného iontu (méně hydratované se váží přednostně)

Koncentraci iontu v roztoku (koncentrovanější se váže pravděpodobněji)

pH (schopnost disociace iontu při daném pH, váží se jen disociované)

→Důsledkem je možnost regenerace ionexu změnou podmínek (změna směru reakce)

cc BY NC SA

Selektivita ionexů

Ionty se budou vázat přednostně z leva doprava

Silně kyselý katex

$Fe^{3+} > Al^{3+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Hg^{2+} > Ag^{+} > Cs^{+} > Rb^{+} > K^{+} > NH_4^{+} > Na^{+} > H^{+} > Li^{+}$

$Ag^{+} > Cs^{+} > Rb^{+} > K^{+} > NH_4^{+} > Na^{+} > H^{+} > Li^{+}$

$Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Mg^{2+}$

Slabě kyselý katex (afinita k alkalickým kovům je opačná oproti silnému katexu)

$H^{+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$

$Ag^{+} > Li^{+} > Rb^{+} > Cs^{+} > Na^{+} > NH_4^{+} > K^{+}$

Silně bazická anex

$SO_4^{2-} > I^{-} > NO_3^{-} > Br^{-} > NO_2^{-} > Cl^{-} > OH^{-} > HCO_3^{-} > F^{-}$

Slabě bazický anex

$OH^{-} > SO_4^{2-} > CrO_4^{2-} > NO_3^{-} > AsO_4^{3-} > PO_4^{3-} > MoO_4^{2-} > CH_3COO^{-} > I^{-} = Br^{-} > Cl^{-} > F^{-}$

cc BY NC SA

Pracovní cyklus ionexů

- Ionex ve formě jemně zrněného materiálu plní **dvojí funkci** – iontovýměnnou a filtrační
- **Pracovní cyklus:** **Aktivní pracovní fáze**

  Regenerace iontoměniče (iontovýměnné kapacity)

  Praní* (zachycených pevných nečistot)

  Vymývání (regeneračního činidla a zbytku zákalu)

*Praní nemusí být zařazeno v každém cyklu dle obsahu nečistot v upravované vodě

- **Aktivní fáze:** je ohraničená dosažením vyhovujících parametrů (vodivosti) vody při vymývání regeneračního činidla (začátek) a limitní koncentrací odstraňovaných iontů na výstupu (konec)
- **Délka závisí na:** **Kapacitě iontoměniče**

  Koncentraci iontů konec cyklu určuje průnik iontu s nejslabší vazbou)

  Geometrií iontoměničové kolony

  Stupněm regenerace (nezregenerované skupiny a vymytí regenerantu)

  Hydraulickým zatížením obvykle 10 až 40 $m.h^{-1}$

cc BY NC SA

Aktivní pracovní fáze

- Iontovýměna je u většiny typů ionexů dostatečně rychlá → tvoří se **ostré rozhraní mezi čerstvým a vyčerpaným ionexem**
- Kolonou postupuje čelo vyčerpaného ionexu ve směru roku kapaliny až do průniku odstraňovaných iontů na výstup → **začátek regenerace**
- Zpravidla je odstraňována **směs iontů s různou afinitou** → ionty se váží na ionex obdobnou rychlostí, ale ty s větší afinitou postupně vytěsňují slaběji poutané
- Důsledkem je vznik několika zón (průnikových křivek) s maximem koncentrace daného iontu po délce ionexové kolony
- Čela průnikových křivek v ionexu postupují rychlostí nepřímo úměrnou selektivitě → nejdříve ionexem projde nejslaběji poutaný iont (dle řady selektivit pro daný iontoměnič)
- Ten určuje délku pracovního cyklu, byť ještě není celá kapacita ionexu vyčerpána
- Tvar průnikových křivek je výslednicí komplexní závislosti mezi rychlostí iontovýměny, rychlostí průtoku vody a geometrii kolony

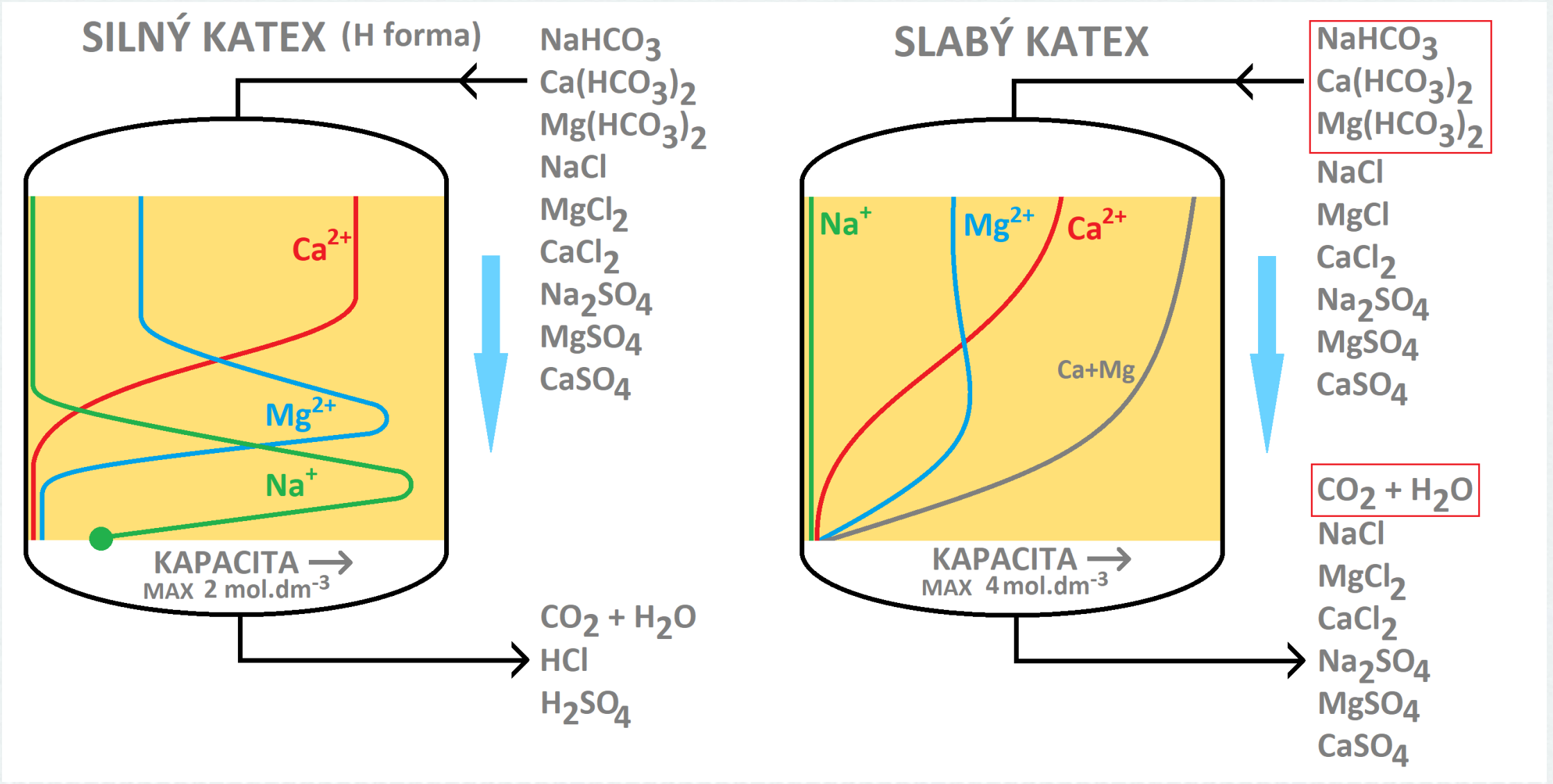
cc BY NC SA

Chování katexů při výměně iontů

- **Silné katexy** sulfonového typu vyměňují všechny kationty **velmi rychle**
- **Katex v H^+** formě opouští kolonu místo vstupujícího roztoku solí směs příslušných kyselin o stejné molární koncentraci
- **Katexy v Na^+** formě vyměňují všechny vícemocné ionty za sodný kationt → **změkčování vody**
- **Slabé katexy** váží kationty pojené s bazickými anionty, **hydrogenuhličitanem** nebo **hydroxidem**
- Sole tvořené silnými kyselinami prochází **bezezměny**
- Hydrogenuhličitany se rozpadají dle rovnice: $R\text{-}COOH + NaHCO_3 \rightarrow R\text{-}COONa + CO_2 + H_2O$
- Uvolněné CO_2 se přítomno v rozpuštěné formě ve vodě (agresivní) → **dekarbonizace**
- Karboxylové katexy vyměňují **podstatně nižší rychlostí** byť mají **velkou kapacitu**, tu lze využít jen **při malém zatížení katexu (3-5 $m.h^{-1}$)**
- Rozhraní mezi jednotlivými ionty (selektivita) je proto **méně patrné**
- Vysoké kapacity se využívá k **odstranění hydrogenuhličitanů a uhličitanů** (hlavní mineralizace v přírodních vodách) jako **ochrany silných katexů** → odstraňují jen problematické kationty

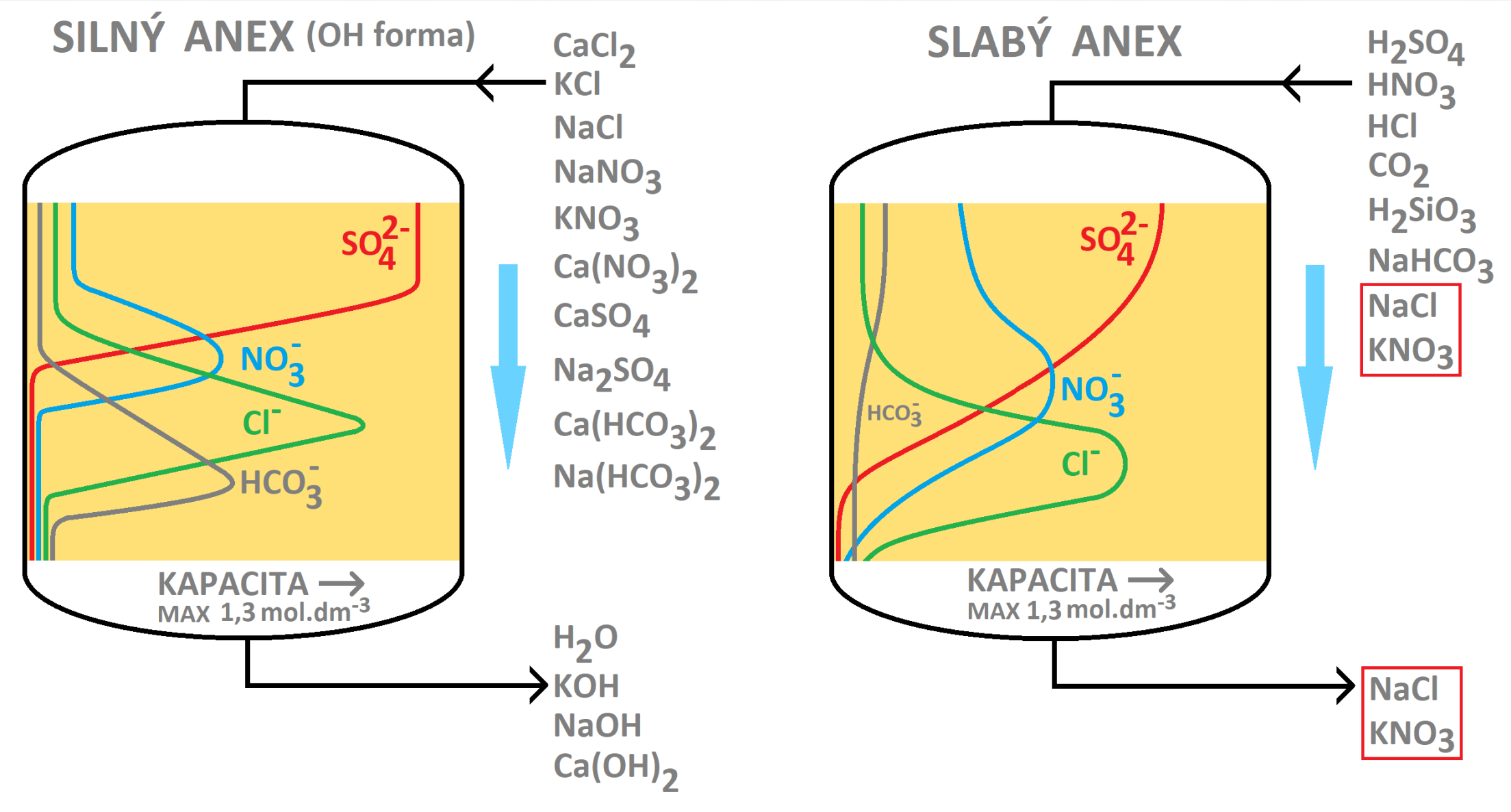
CC BY NC SA

Pracovní fáze katexů



BY NC SA

Pracovní fáze anexů



BY NC SA

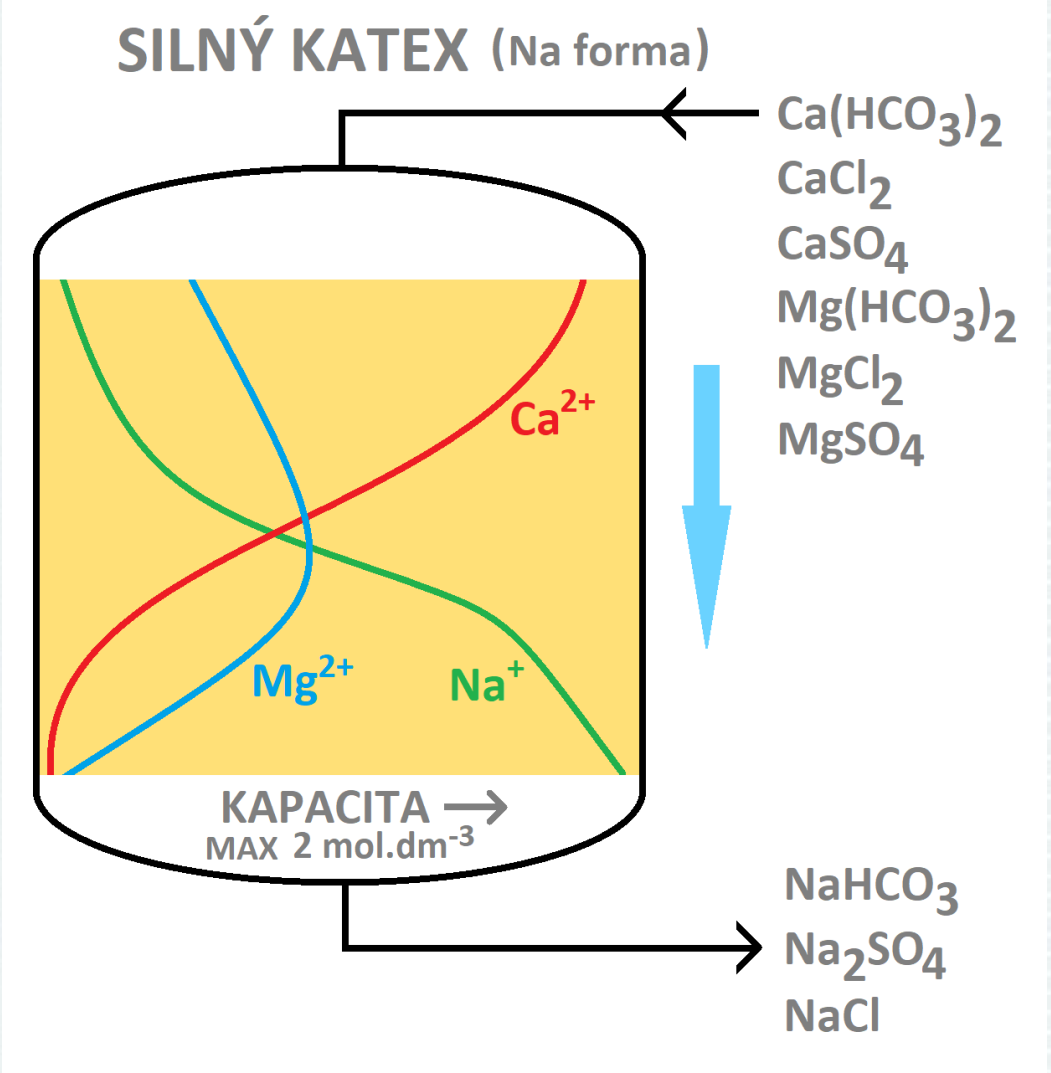
Katex v Na^+ formě – změkčování vody

- Využití **katexu v Na^+ formě**
- Vícemocné ionty vyměněny za **sodné**
- V přírodních vodách hlavně obsah **$Ca2^+$ $Mg2^+$**
- Na výstupu směs sodných solí hlavně **$HCO3^-$**
- Sodné soli dobře rozpustné → **netvoří inkrustace**
- **Založeno na vyšší selektivitě vícemocných iontů**
- Nedochází ke změně pH ani uvolnění CO_2
- Uhličitany se dále rozkládají teplem v parogenerátoru

$$NaHCO_3 \rightarrow NaOH + CO_2$$

- CO_2 odstraněno v odplyňováku → pH roste
- Pro zachování kvality vody není změkčení pro systémy s velkým návratem kondenzátu dostatečné

  → **demineralizace**



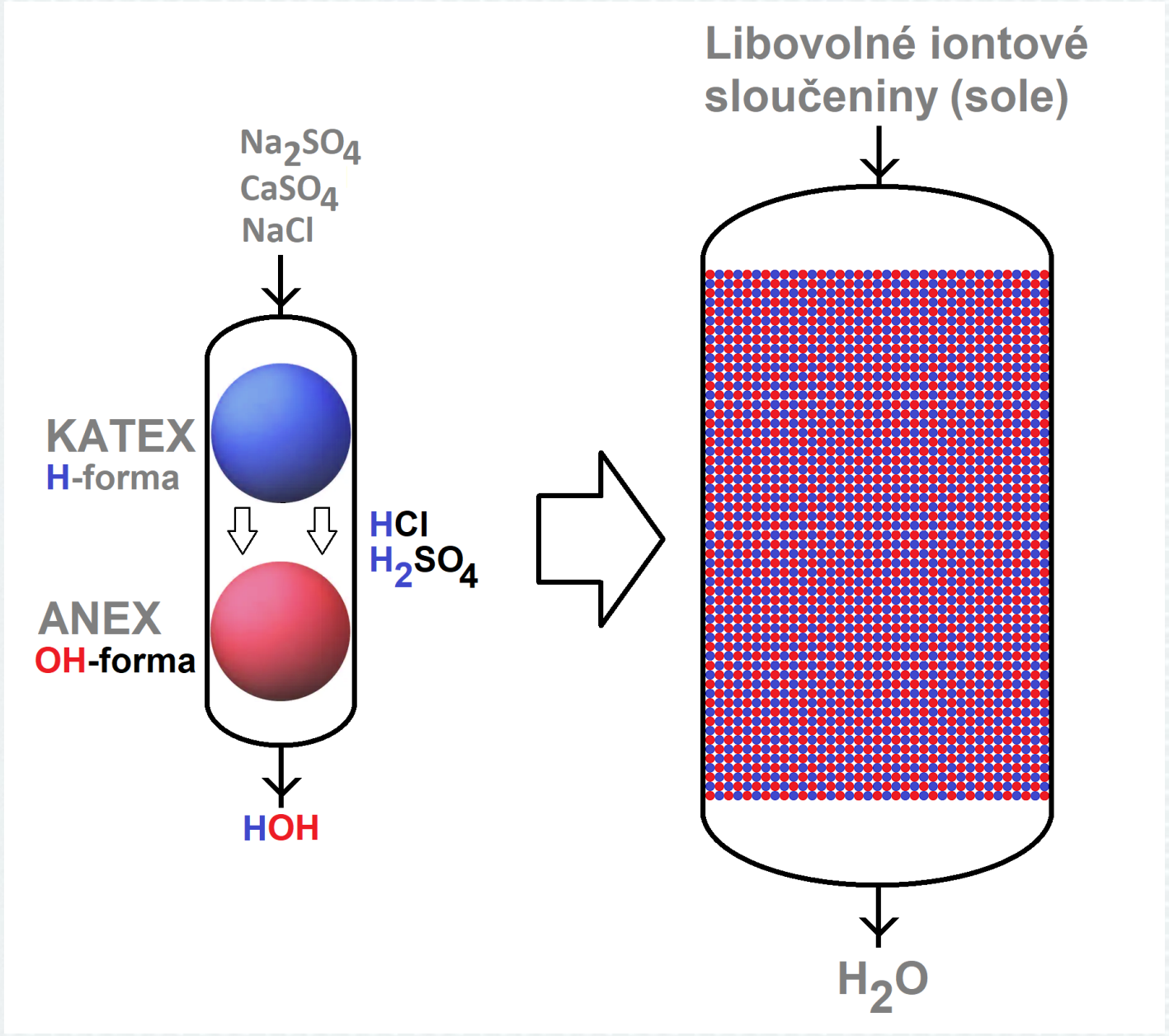
BY NC SA

Ionex se směsným ložem (mixbed)

- **Směs silného katexu a anexu** umožňuje úplnou demineralizaci v jednom kroku
- Mísení tvou typově odlišných ionexů umožňuje jejich částicový charakter
- **Každá perlička ionexu** vykazuje chování jako iontoměničová mikrokolona
- Ve směsném loži tyto „mikrokolony“ tvoří velký počet párů → **jakostní demineralizace**
- O složení směsi rozhoduje kapacita (2:1 anex-katex), kinetika iontovýměny i složení vody
- Mixbed je využíván **jako poslední stupeň** demineralizace (tzv. polishing)
- Jako samostatný jen pokud je na vstupu již velmi čistá voda – turbínový kondenzát
- Nebo v zjednodušených mini demineralizacích, kde je iontoměnič **spotřebním materiálem**
- Důvodem je **složitá regenerace** vyžadující zpětné roztřídění směsi anex- katex
- Dělení se provádí **hydraulicky – rozplavením** na základě **různé hustoty** (katexy vyšší)
- Katex i anex musí mít velmi úzkou distribuci velikosti (kuličky cca 0,6 mm) (drahé)
- **Kvalitu vody určuje míra rozdělení při regeneraci** křížová kontaminace pod 1 %

CC BY NC SA

- Na 2 m vrstvě směsi katex–anex 3330 výměnných párů
- Princip stejný jako u kaskády separátních kolon katex + anex,
- Řádově nižší zbytkový obsah solí



BY NC SA

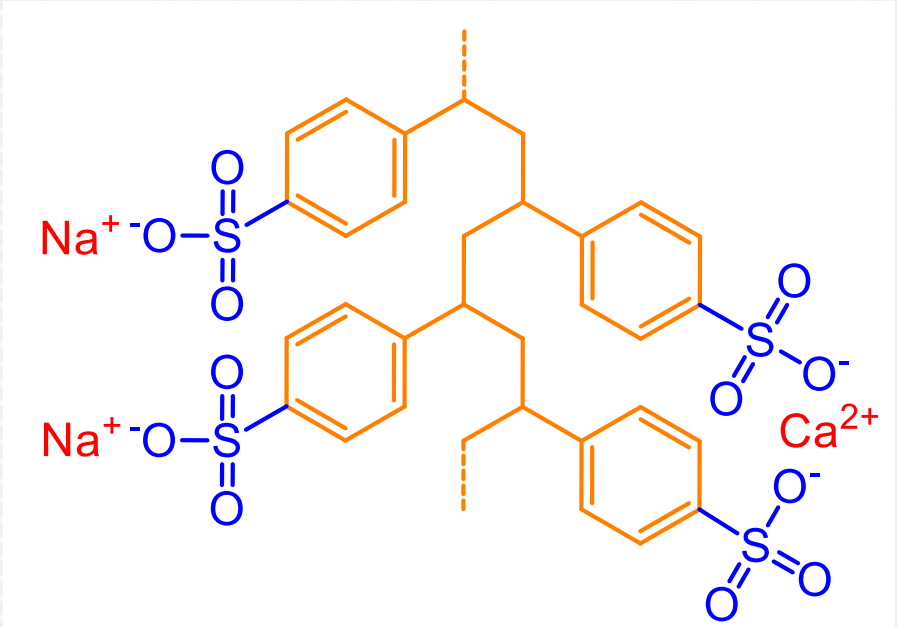
Iontovýměnná kapacita ionexu

- Iontovýměnná kapacita je závislá na množství vázaných funkčních skupin
- V praxi není možno celou teoretickou kapacitu využít
- Kapacita se liší pro jednotlivé ionty i iontovýměnné skupiny
- → udává se tzv. využitelná (užitečná, užitková) kapacita stanovená za uvedených podmínek pro daný iont
- Kapacita ionexu udávána v **eq.dm^{-3}** nebo **eq.kg^{-1}**
- **eq = ekvivalent vyměňovaného náboje** → pro jednomocné ionty je kapacita dvojnásobná v porovnání s dvojmocnými a třetinová s trojmocnými → není totožné s molárním množstvím vyměňovaných iontů v **mol.kg^{-1}** nebo **mol.dm^{-3}** (SI jednotky)
- Kapacita ionexu **klesá s rozměrem vyměňované skupiny**, vliv má i zesítění
- **Silné anexy** mají obecně menší kapacitu pro rozměrnější funkční skupiny
- **Nejvyšší kapacita u slabých karboxylových katexů** (je tvořen polykyselinou akrylovou)

cc BY NC SA

Iontovýměnná kapacita ionexů

Typ ionexu	Ionex	celková kapacita [eq.l^{-1}]
Silně kyselý katex	Amberlite IR 120	1,90
	Purolite C-100	2,20
	Lewatit S-100	2,20
Slabě kyselý katex	Lewatit CNP 80	3,80
	Amberlite IRC 84	4,10
	Purolite C-104	3,80
Silně bazický anex	Amberlite IRA-400	1,40
	Lewatit M-500	1,70
	Purolite A-503	1,00
Slabě bazický anex	Amberlite IR-45	1,90
	Lewatit MP-62	1,90
	Purolite A-100	1,30



- **Příklad teoreticky zachyceného iontu na 1 dm³ ionexu** (užitečná kapacita se liší, více vlivů)

  1 eq sodíku = 1 mol (M_r= 23 g.mol^{-1}) = **23 g**

  1 eq hořčíku= 0,5 mol (M_r= 24,3 g.mol^{-1}) = **12,15 g**

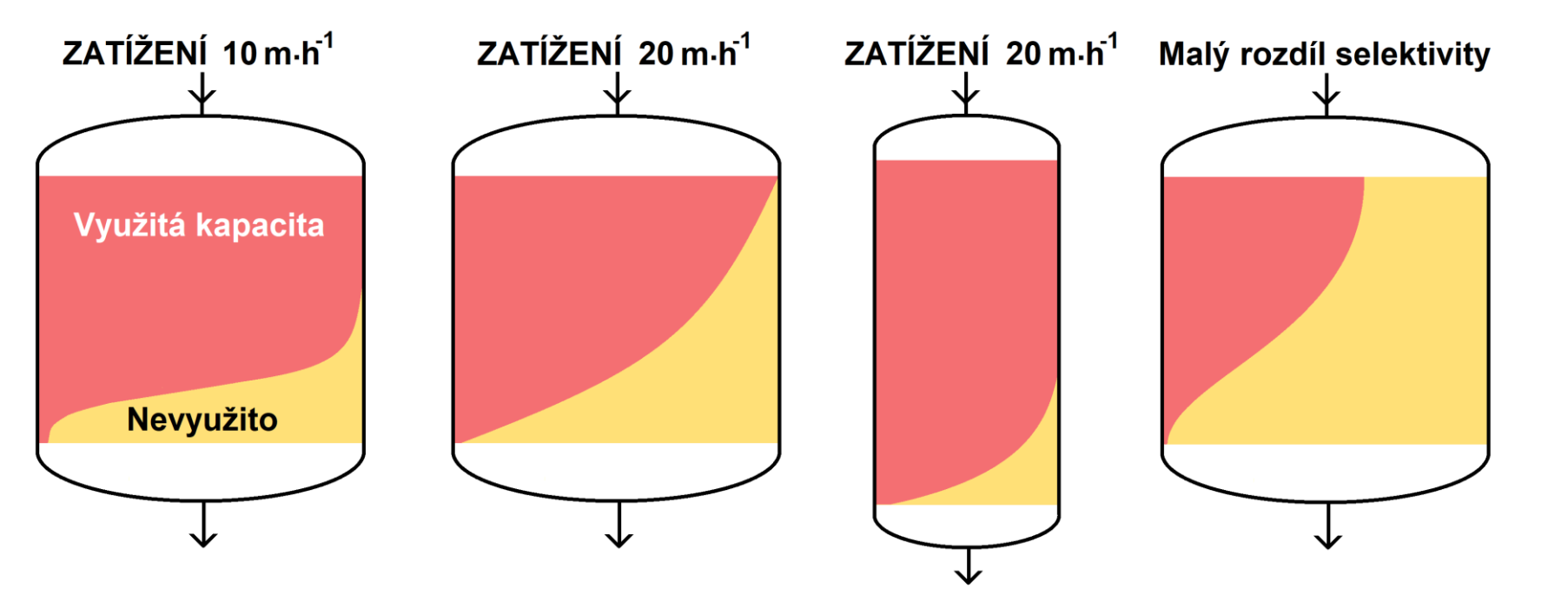
  1 eq železa jako **Fe^{2+}** = 0,5 mol (M_r= 55,8 g.mol^{-1}) = **27,9 g**

  1 eq železa jako **Fe^{3+}** = 0,33 mol (M_r= 55,8 g.mol^{-1}) = **18,6 g**

- Kapacita závisí na velikosti pórů (zesítění) a pružnosti skeletu (odpor vůči změně objemu)

BY NC SA

Reálná kapacita ionexů



- Reálná kapacita ionexové kolony při průniku zpravidla **50-80 % celkové kapacity ionexu**
- **Záleží na rychlosti toku** – omezená rychlost iontovýměny → zóny se roztahují → menší kapacita
- **Prodlužování kolony** zvyšuje využitelnost ionexu, ale **roste tlaková ztráta** – kompromis 1-2 m
- Při **nedostatečné selektivitě** odstraňovaného iontu vůči pracovní formě nelze využít celou kapacitu
- **Vždy se utváří rovnováha** mezi ionexem pracovním a vyměňovaným iontem

cc BY NC SA

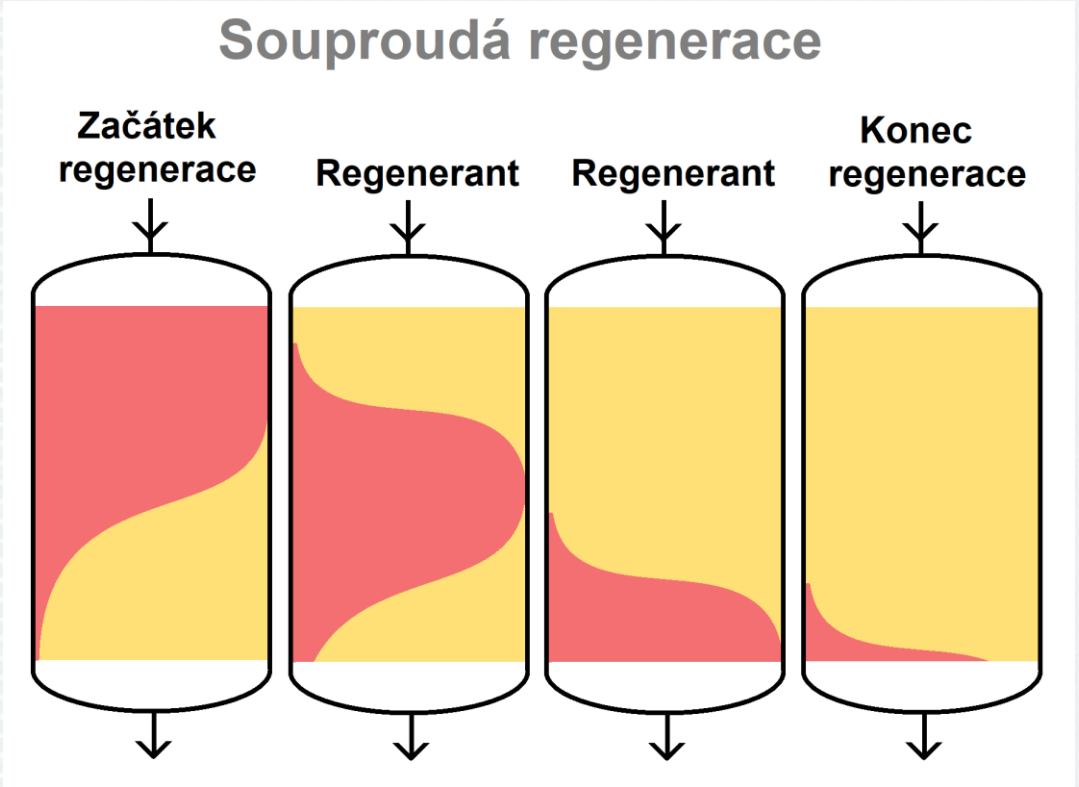
Regenerace ionexů

- Posunutím rovnováhy lze zachycené ionty vytěsnit a ionex regenerovat do původní formy
- Regenerace je vyvolána **změnou koncentrace** nebo na základě **vyšší afinity** k regenerantu
- Ionty s vyšší afinitou vytěsňují zachycené ionty s nižší
- Pokud nemá regenerační činidlo vyšší afinitu, je nutné rovnováhu posunout vysokou koncentrací regeneračního činidla (typicky u katexu v Na^+ formě)
- Při regeneraci dochází k uvolnění – eluci zachycených iontů a jejich rekombinaci s protiiontem regenerantu → **volba regenerantu určuje také složení odpadní vody**
- Podle směru toku regenerantu vůči proudění upravované vody rozlišujeme regeneraci:
  - **Souproudou:** regenerant protéká shodným směrem
  - **Protiproudu:** regenerant protéká opačným směrem
  - **Dvouproudou:** regenerant protéká z obou směrů
  - **Externí:** regenerace probíhá mimo pracovní prostor ionexu

cc BY NC SA

Souproudá regenerace

- Dnes **opuštěný způsob** pro nesporné nevýhody
- **Kvalitu vody určuje ionex, který byl naposledy v kontaktu s vodou – spodní část kolony**
- Pro dokonalé vymytí zachycených iontů je třeba **značného přebytku regenerantu** (200-400 %)
- Při nedokonalé regeneraci je **spodní vrstva nejméně regenerována** → malá kvalita upravované vody
- Iontoměnič je **vyčerpán v horní části**
- Vymyté ionty musí projít **celým ložem** → **resorpce**



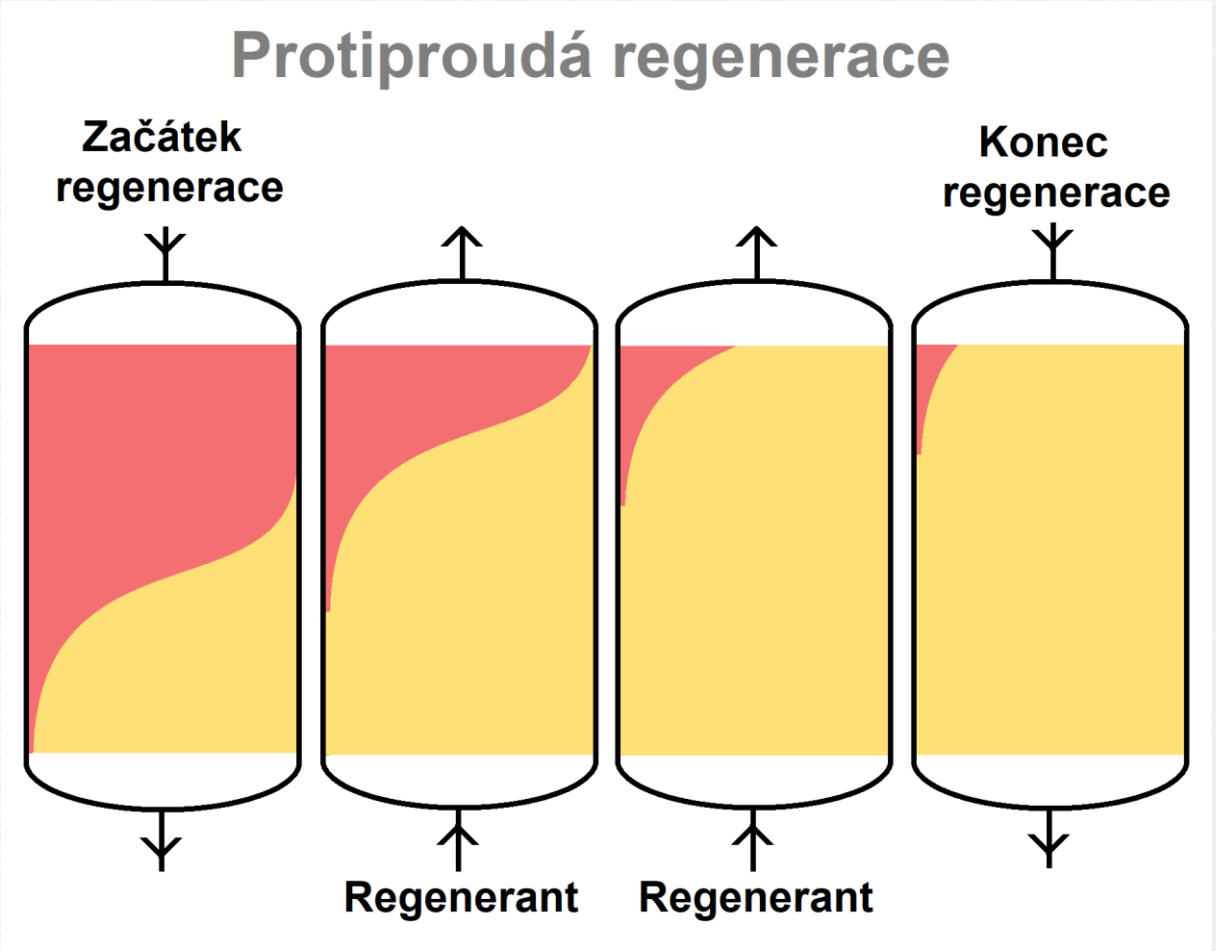
- Nedostatečně zregenerovaná část eluována tokem uvolněného pracovního iontu → **kvalita vody**
- Důvod instalace → zjednodušení iontoměničové jednotky, ekonomie provozu dříve méně důležitá
- Jen jedno scezovací zařízení, volná hladina umožňující objemové změny ionexu, snadné praní

BY NC SA

Protiproudá regenerace

- Většina ionexových systémů regenerováno protiproudně
- Výhodou je **podstatně menší dávka regenerantu** při současné **lepší kvalitě upravené vody**
- Spodní málo vyčerpaná vrstva regenerována prakticky na 100 %
- Uvolněné ionty nekontaminují dosud nevyčerpaný ionex
- **Zkrátí se také doba regenerace** i promývání
- Méně regenerantu znamená také **méně odpadních vod** – výhoda pro další zpracování (odparka)
- Nevýhodou je **složitější konstrukce i obsluha iontoměničového filtru**
- Ionex má vždy **volnou hladinu** → při protiproudu expanze lože→ **riziko zamíchání i unik ionexu**
- Při promíchání ionexu se výhoda protiproudu ztrácí
- Úniku zabraňuje další scezovací zařízení, fluidizaci při regeneraci přítlak pomocné vody nebo vzduchu procházející souproudě (vzduch nezvyšuje objem odpadní vody
- Voda by měla být pokud možno zbavená pevných nečistot, při praní ionexu se lože zamíchá → potřeba snížit četnost praní na minimum

cc BY NC SA

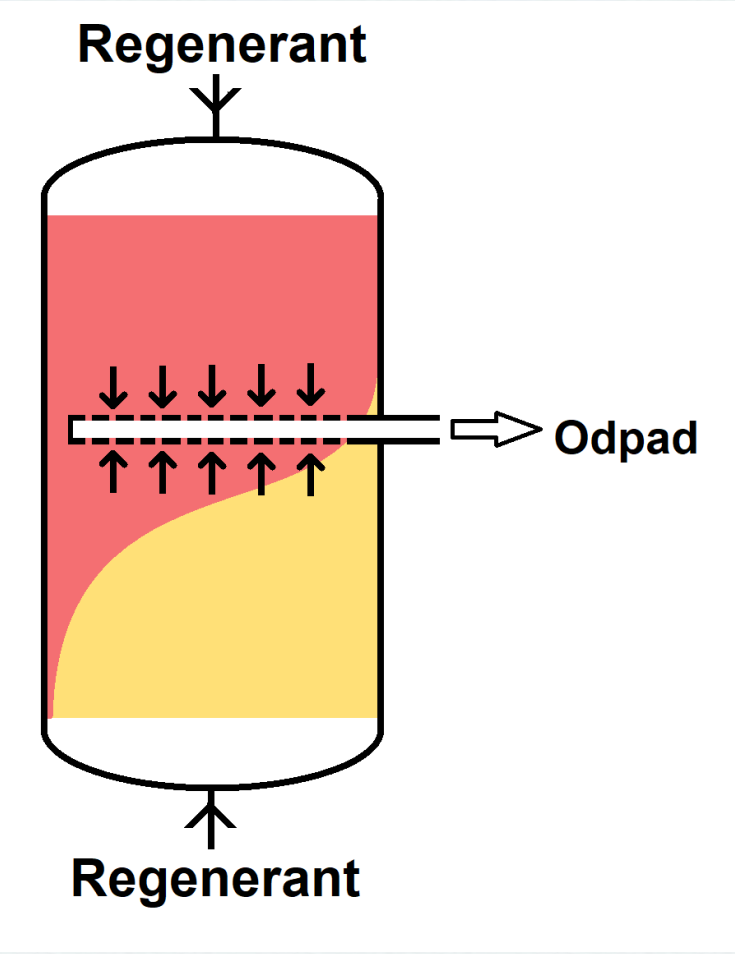


- Protiproudá regenerace oproti souproudé **ušetří cca 50 % regenerantu** (silný katex a anex)
- U slabého katexu a anexu není úspora tak významná, k regeneraci dochází prakticky stechiometricky bez nutnosti přebytku regenerantu, vliv na konečnou kvalitu vody ale zůstává

cc BY NC SA

Dvouproudá regenerace

- Spojuje výhody obou systémů
- Regenerační činidlo rozděleno do **dvou proudů**
- Horní třetina regenerovaná **souproudě** – **přítlak**
- **Spodní část protiproudě** – dokonalá regenerace spodní vrstvy
- U plně nasycené horní vrstvy na směru toku prakticky nezáleží
- Umožňuje **praní horní třetiny**, kde se zachycuje nejvíce mechanických nečistot (skrz vnořený scezovací orgán)
- Spotřeba regenerantu je **jen mírně vyšší** v porovnání s protiproudem
- Často kolona s náplní slabý katex-silný katex s dělením mezi nimi
- Umožňuje i využití náplně katex-anex a dvou regeneračních činidel



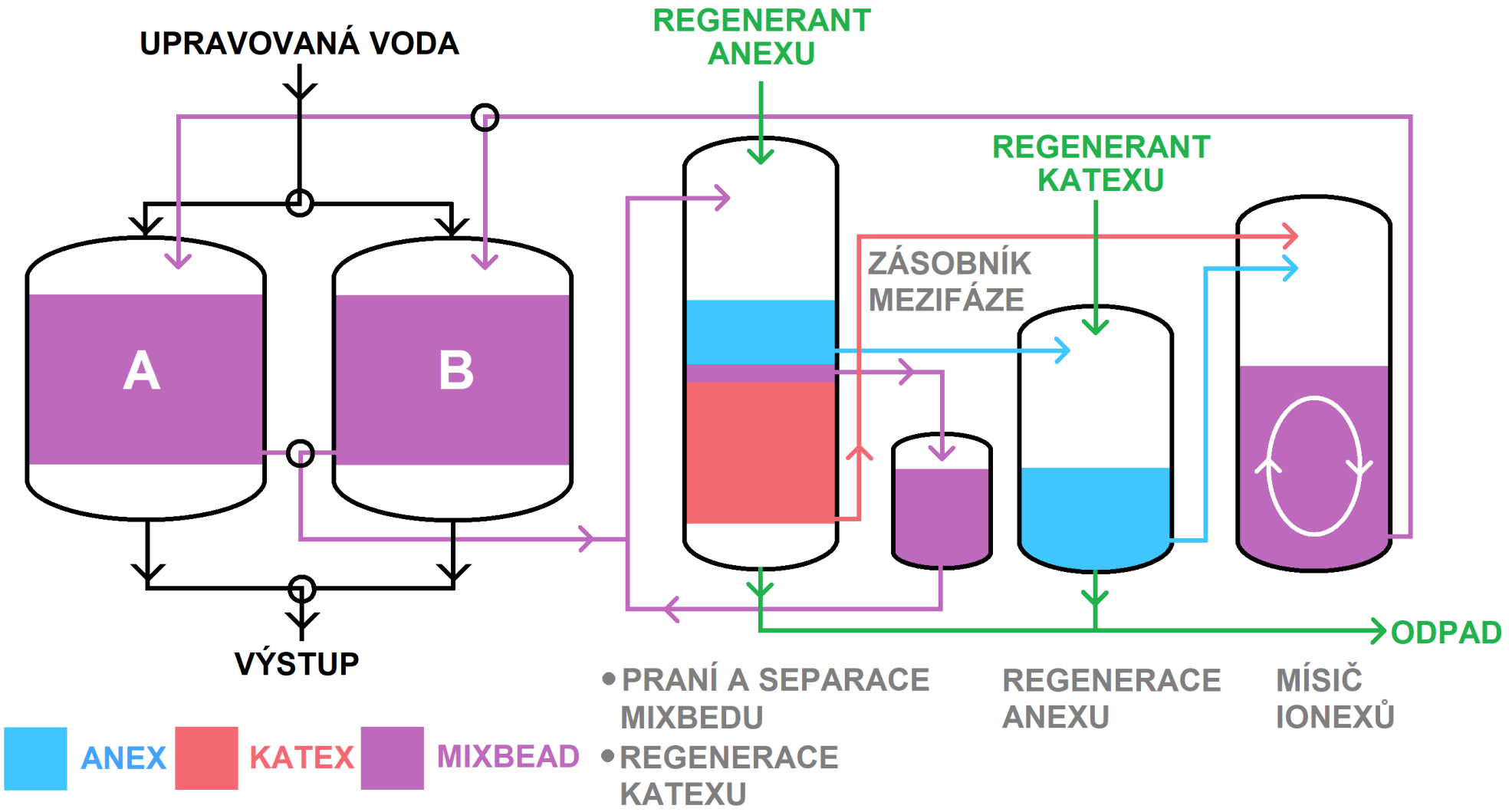
cc BY NC SA

Externí regenerace

- Pokud se regenerace probíhá přímo v koloně tzv. **interní regenerace**
- Regenerace mimo iontoměničovou kolonu–externí regenerace
- Používá se u kolon plněných v prakticky celém objemu → nemožnost praní v koloně
- Umožňuje i kontinuální provoz s cirkulací vyčerpaného ionexu do regenerace a zpět
- U velkých ionexových systémů, regenerační nádrž může být společná pro všechny filtry
- Regenerace je spojená s praní a tříděním degradovaných částic
- Snadné doplňování chybějícího iontoměniče (ubývá degradací)
- Umožňuje lepší využití regeneračních činidel jejich vícenásobným upotřebením
- Často **u systému se směsným ložem** katex-anex, kde plní i funkci separace katexu a anexu před jejich oddělenou regenerací regenerací

cc BY NC SA

Externí regenerace mixbed



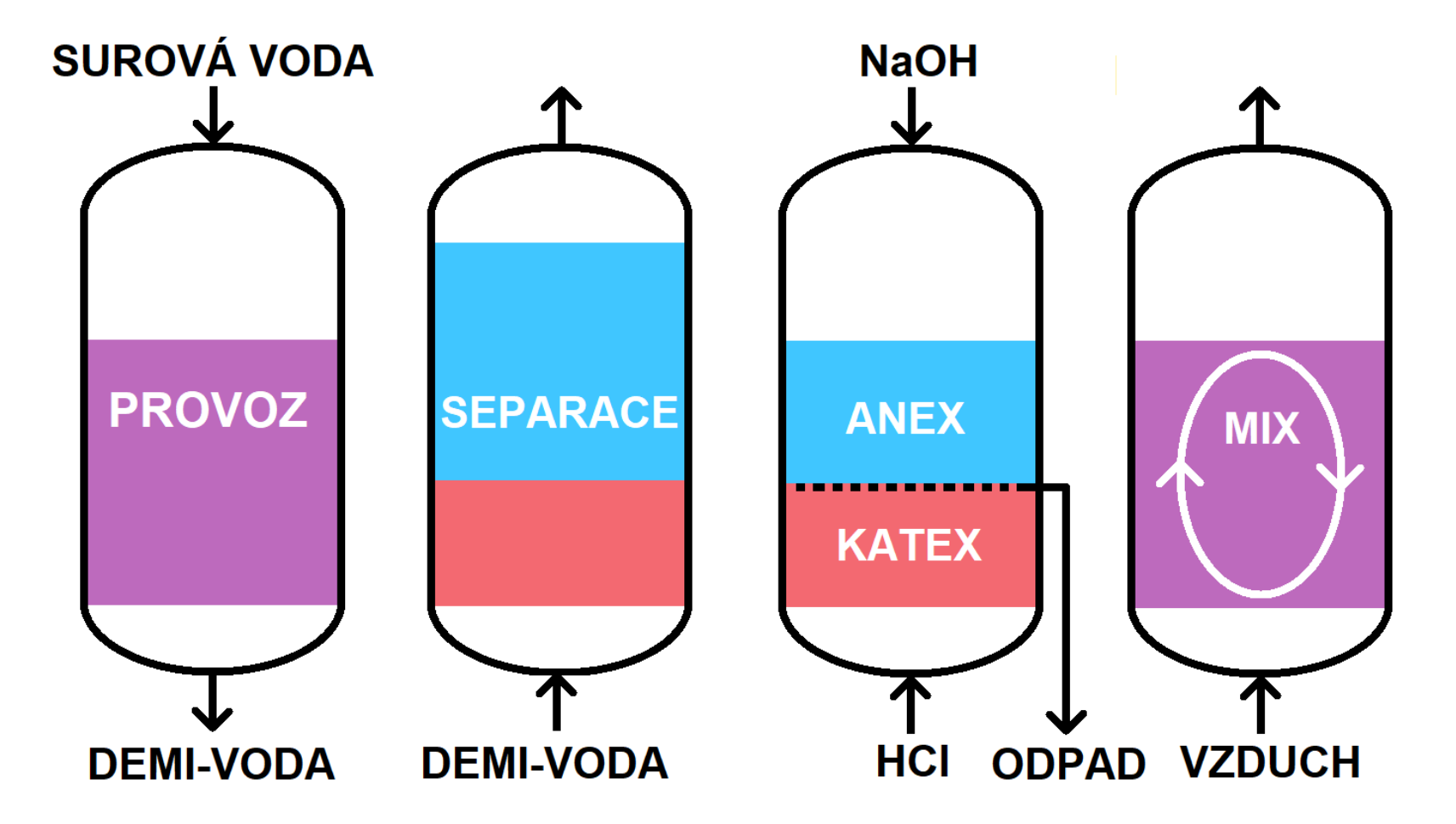
BY NC SA

Regenerace mixbed

- Částice vyčerpaného mixbedu se přeplaví do separační kolony (štíhlá kolona)
- V této koloně se nejprve vypere od mechanických nečistot (voda + vzduch)
- Ionexy se separují fluidizací ve vodě a usadí
- Horní vrstvu tvoří katex, který je přeplaven do separátního regeneračního tanku
- Mezifáze se směsí iontoměničů je odkloněna a uložena do další regenerace
- Čistý anex je regenerován přímo v dělící nádobě
- Po separátní regeneraci je anex i katex přeplaven do mísící nádoby (míchadlo nebo vzduch)
- Směs je vrácena do prázdné mixbed kolony
- Kolona je propláchnuta a zapojena do provozu demineralizace
- Regenerační systém je **společný pro několik kolon**, regenerace probíhá prakticky neustále
- Regenerace se provádí i jako interní v koloně se střední scezovacím roštem, úroveň separace je však **horší** stejně jako kvalita upravené vody, nutné dlouhé promývání anexu

cc BY NC SA

Interní regenerace mixbed



cc BY NC SA

Regenerační činidla

- Dle typu ionexu a jejich formy se regeneruje pomocí kyselin a zásad popř. solí
- Regenerační účinnost závisí na **celkové dávce regenerantu** ($g.dm^{-3}$ myšleno na dm^3 ionexu)
- Méně je závislá na aktuální koncentraci regenerantu
- Slabý katex i anex má **velkou afinitu** k H^+ respektive OH^- iontu , regenerace je **stechiometrická**
- Silné katexy a anexy mají naopak **afinitu malou** a vyžadují velký **přebytek činidla**
- U některých iontů a regeneračních činidel je riziko vzniku nerozpustných sloučenin např:

  U katexu: $Ca^{2+} + H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + CaSO_4$ (síran sodný – sádra)

  Anex: $SiO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2SiO_3 \rightarrow SiO_2 + H_2O$ (průnik kyselin → pokles pH, vysrážení siliky)
- Prevencí srážení je výběr vhodného činidla i jeho koncentrace a teploty
- Vhodné řazení ionexových kolon při regeneraci i pořadí síly ionexů
- Regenerační rychlost udávána v **objemech na objem ionexu za hodinu $m^3.m^{-3}.h^{-1}$** (1-4)

cc BY NC SA

Regenerace silného katexu

Regenerace silného katexu do H+ formy:

- Nutno použít **silnou minerální kyselinu** ve velkém přebytku
- Nejčastěji jde o **HCl** v dávce **300 až 500 %** stechiometrického množství (souproudá) nebo **150 až 200 %** u protiproudé v celkové dávce **80-100 g.dm^{-3}**
- Dávka je **ekonomickým kompromisem**, neregeneruje se na 100 % kapacity ionexu
- Koncentrace HCl v regeneračním roztoku je **5-10 % hm.**
- Alternativně je využívána **H_2SO_4**, chová se jako jednosytná – disociace jen prvního stupně

$$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow H^+ + HSO_4^-$$

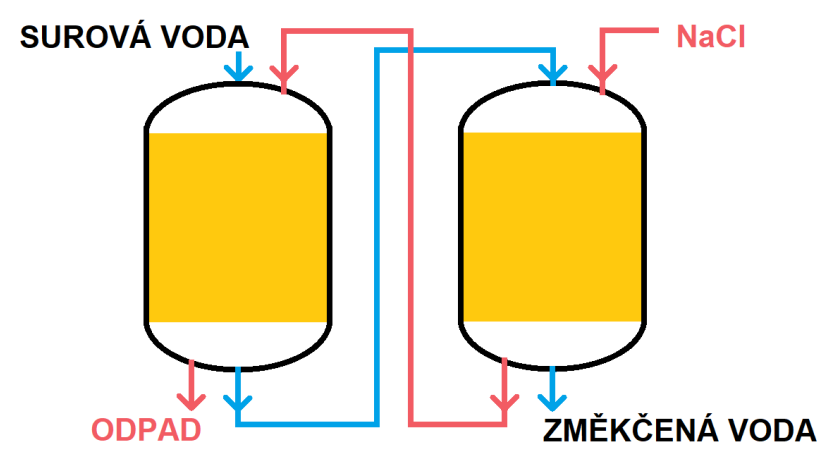
- Využíváno tam, kde je problém s chloridy (odpady a koroze) **případ JE**, nebo při současné regeneraci silný slabý katex → **na slabém katexu se využije druhý stupeň**
- **Hrozí srážení vápenatých a barnatých síranů** → dvě dávky různé konc. **1-2 a 4-6 %** H_2SO_4
- Celková délka regenerace **30-60 minut**

cc BY NC SA

Regenerace silného katexu

Regenerace silného katexu do Na^+ formy:

- Prakticky bez výjimek pomocí **solanky NaCl o koncentraci 8-15 %**
- Nutný velký přebytek pro vysokou afinitu dvoumocných vůči jednomocným kationtům
- Celková dávka cca 200 $g.dm^{-3}$ při průtoku **3–4 $m^3.m^{-3}.h^{-1}$**
- **Často dvouproudá regenerace → snížení spotřeby NaCl o 30-50 %**
- Nespotřebovaná solanka (většina) je odpadem, může být problém při vypouštění do recipientu
- Úspora vzniká i rozdělením do dvou menších kolon → souproudá regenerace, ale odzadu:



Regenerační sůl ve formě tablet – rozpouštění v extra koloně



BY NC SA

Regenerace slabého katexu a anexu

Regenerace slabého katexu:

- Vysoká afinita k H^+ iontu (-COOH skupiny)
- K úplné regeneraci dochází již při **stechiometrickém dávkování činidla**
- Regenerovat lze teoreticky i slabšími kyselinami (jakými?)
- V praxi opět roztok HCl nebo H_2SO_4 o **koncentraci jen 1-2 %** (nutnost zachování objemu)
- Objem regeneračního roztoku musí být minimálně 1,1 násobek objemu lože
- Často **regenerace odpadem z regenerace silného katexu**, kde je nutný přebytek kyseliny

Regenerace slabého anexu:

- Lze využít i slabší zásady jako Na_2CO_3 nebo čpavkovou vodu NH_4OH – levnější než NaOH
- Regenerace není tolik účinná a anex se pomalu zanáší organickým znečištěním
- Po několika cyklech se volí nápravná regenerace pomocí NaOH
- Slabý anex nevyužíván samostatně, ale jen v kombinaci se silným – **společná regenerace**

cc BY NC SA

Regenerace silného anexu

Regenerace do OH formy:

- Nejčastěji pomocí **hydroxidu sodného NaOH**
- Regenerační dávka obdobná jako u katexů na úrovni 80-120 $g.dm^{-3}$ u typu I.
- Typ I. sice menší kapacita i horší regenerovatelnost, ale lepší afinita k SiO_2
- Regeneruje se roztokem o koncentraci 2 až 4 % hm o **teplotě 50 °C** → rychlejší regenerace učenější vymývání organických látek i jejich mineralizace – ochrana před zanesením
- U typu II. Větší kapacita, ale je slaběji bazický, vystačí dávka 60-80 $g.dm^{-3}$
- Teplota regenerantu 30 až 40 °C
- U anexů nižší reakční rychlost (platí i pro regeneraci)
- Hrozí **srážení gelu SiO_2** uvolněného při regeneraci ve formě rozpustného Na_2SiO_3
- Ke srážení dojde **při poklesu pH do kyselé oblasti** (může se stát ve slabém anexu)
- Prevencí je použití **malé koncentrace regenerantu** (do 2 %)
- **SiO_2 hydrogel pomalu polymerizuje** (v řádu dní) → regenerace musí být pravidelná

cc BY NC SA

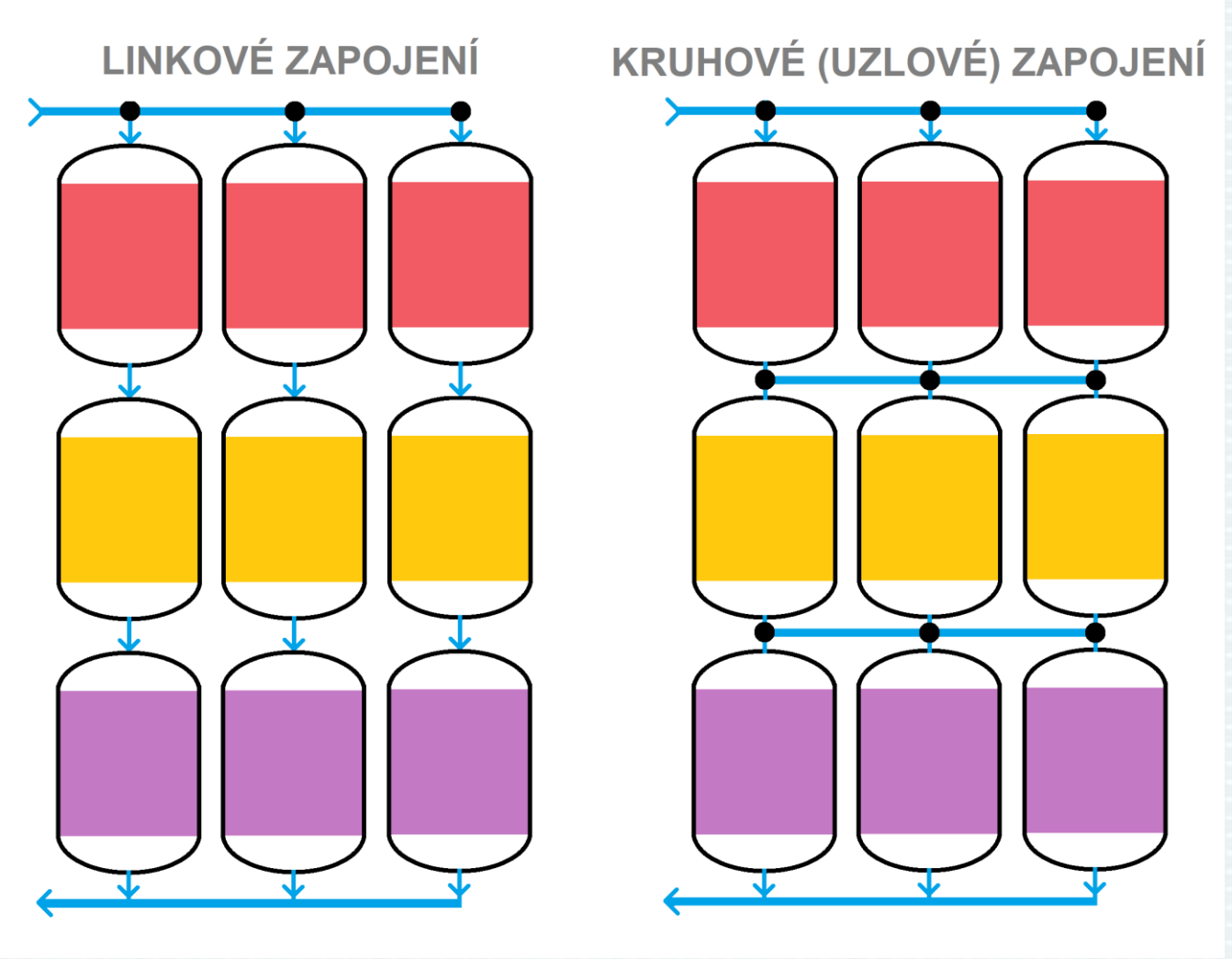
Proplachování po regeneraci

- Po regeneraci je potřeba z ionexu vymýt regenerační činidlo
- Proplachuje upravenou vodou tím dochází k její ztrátě
- Proplachování má dvě fáze **pomalou** 1 až 4 $m^3.m^{-3}.h^{-1}$ a **rychlou** 10-40 $m^3.m^{-3}.h^{-1}$
- Účelem pomalé je prodloužení působení regenerantu a jeho vytěsnění pístovým tokem
- Objem prošlé vody je cca 1-1,2 násobek objemu lože
- Rychlé promývání (zatížení stejné jako u pracovní fáze) končí dosažením potřebné vodivosti
- Objem prošlé vody při rychlém promytí se liší dle typu ionexu
- Katexy obecně rychlejší výplach, prošlý objem na úrovni **2-4 BV** (bed volume)
- Anexy regenerované NaOH násobně delší proplach **6-10 BV**
- Mixbed po separátní regeneraci 3-4 BV

cc BY NC SA

Zapojení ionexových kolon

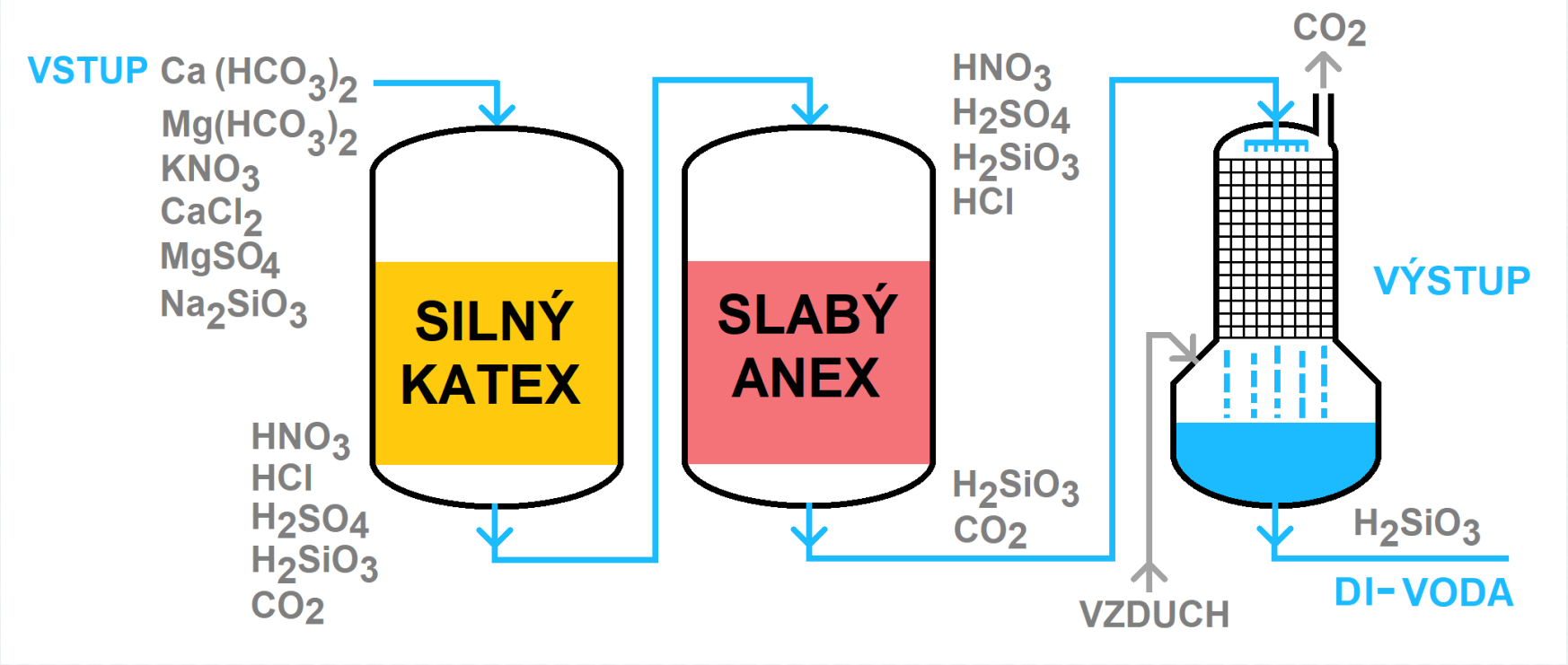
- Základním odlišností při zapojování baterie kolon ionexů je **linkové a kruhové zapojení**
- Linkový typ má celou demineralizační linku ionexů v řadě – ionexy pracují i regenerují **vždy současně**
- Kruhové zapojení má kolony propojeny do hlavních sběračů **mohou pracovat zvlášť**
- Obdobně je zapojen i okruh regenerace a praní a vymývání
- Výsledkem je soustava propojená přes **velký počet vícecestných armatur**
- Řízení je automatizované pro eliminaci chyby obsluhy
- Kruhové zapojení **variabilnější**, ale složité



BY NC SA

Deionizace vody

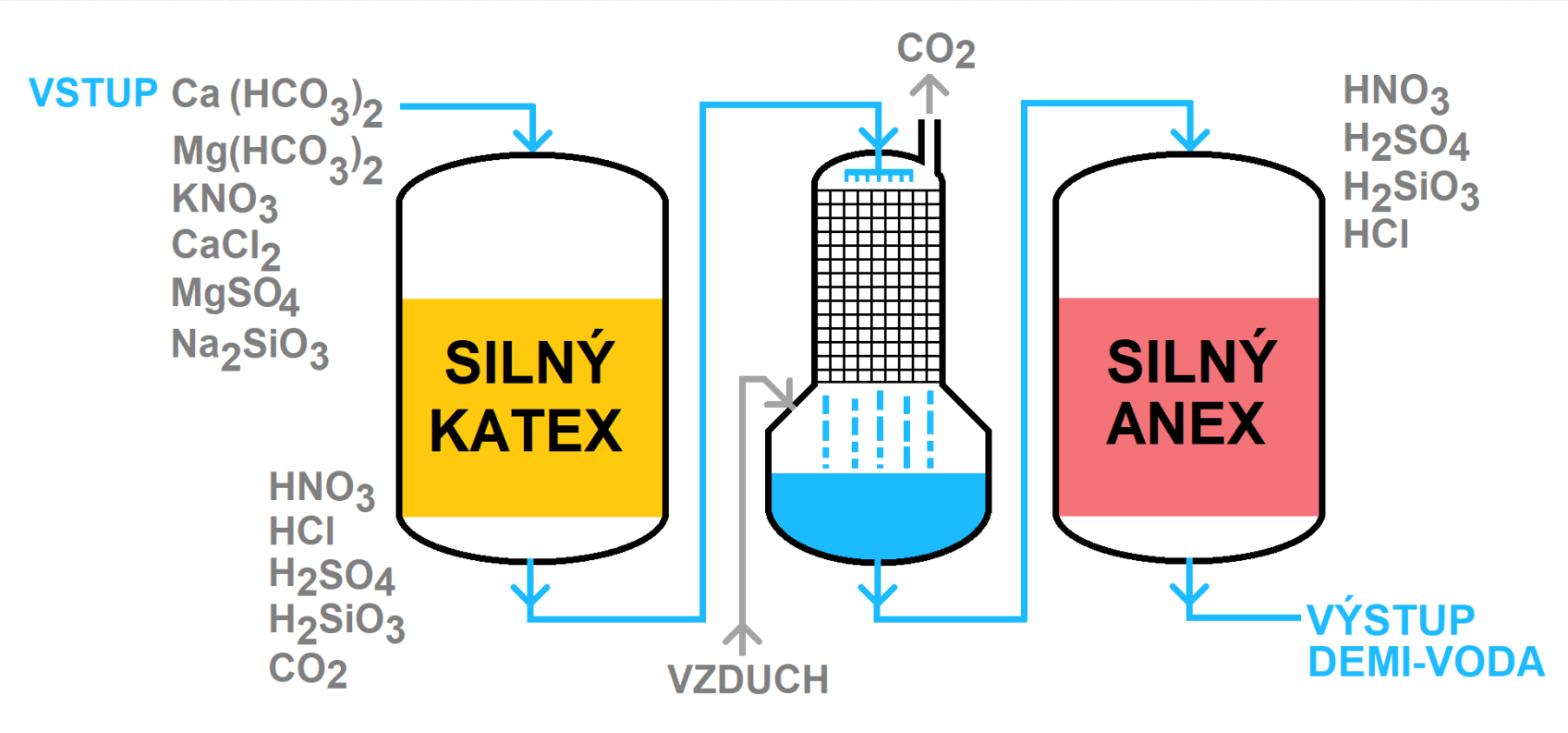
- Deionizací rozumíme odstranění **všech solí silných kyselin a zásad**
- Ve vodě zůstanou **křemičitany a uhličitany** - ty je možné odvětrat (za anexem–selektivita)
- Voda má výslednou vodivost v řádu jednotek $\mu S.cm^{-1}$ s celkovou solnost do 5 $mg.dm^{-3}$
- Slabý anex (neutrální) odstraní kyselost uvolněnou v katexu i anionty silných kyselin
- Slabý anex snadno regenerovatelný Na_2CO_3



BY NC SA

Demineralizace základní koncept

- Nejjednodušší je koncepce řazení silného katexu – záchyt všech kationtů solí a uvolnění CO_2
- Odvětrání CO_2 a neutralizace uvolněných kyselin a záchyt všech aniontů na silném anexu
- Systém je obtížně regenerovatelný souproudě (značné spotřeby- přebytky NaOH a HCl)



BY NC SA

Rozšířená demineralizace

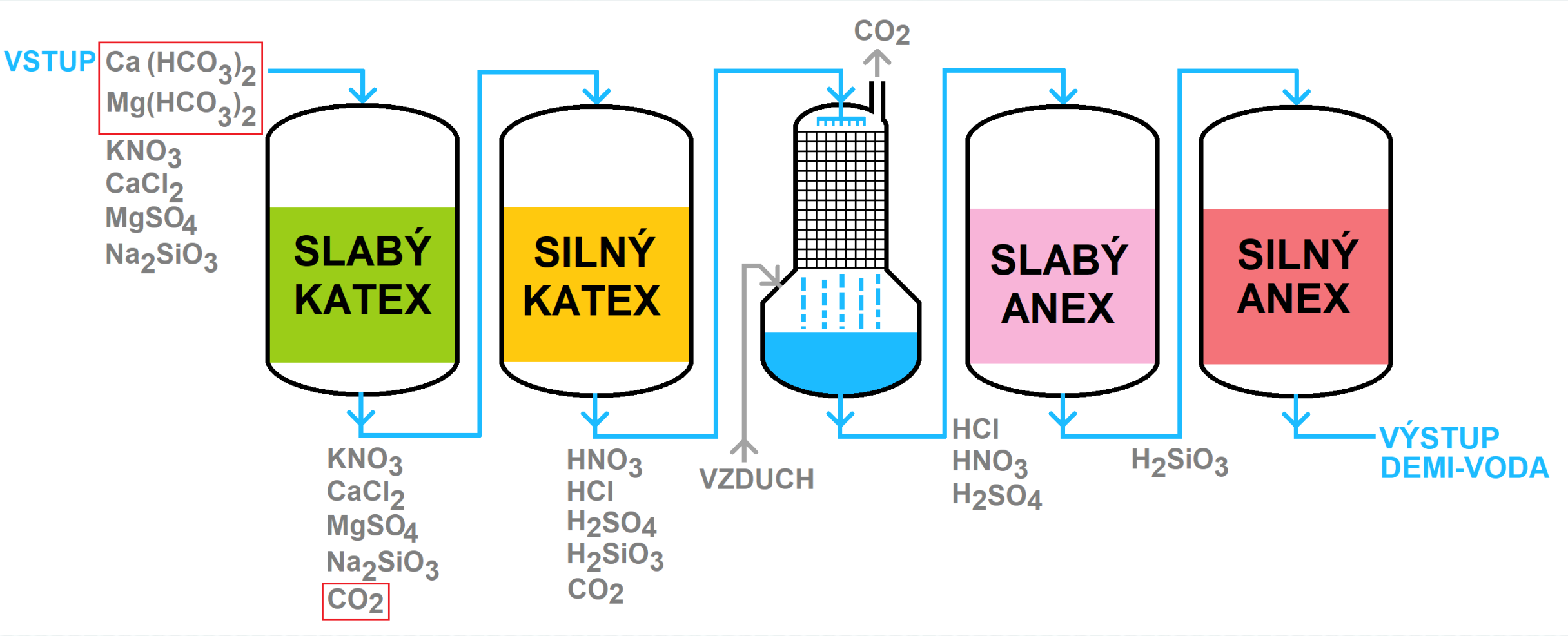
- Při **vyšším obsahu $HCO3^-$** (tvrdé vody, dominantní aniont) je zařazen **slabý katex**

  → výhoda velké kapacity a snadné regenerovatelnosti
- Zbylé kationty váže silný katex
- Uvolněné CO_2 je vyvětráno v dekarbonizační věži
- Voda je neutralizována slabým anexem, slouží jako **ochrana silného anexu** před zanesením

  → výhoda větší kapacity (záchyt většiny aniontů), snadněji se regeneruje i vyplachuje
- Kolony jsou regenerovány proti směru toku tak, že slabý katex i anex je regenerován odpadem ze silného katexu respektive anexu.

  → výhoda značné úspory regenerantů i (odpadem jsou méně kyselé a zásadité vody)
- Při regeneraci odzadu se zmenšuje rozdíl mezi souproudou a protiproudou regenerací
- Výsledkem je voda s vodivostí pod $\mu S.cm^{-1}$ s celkovou solností do 1 $mg.dm^{-3}$

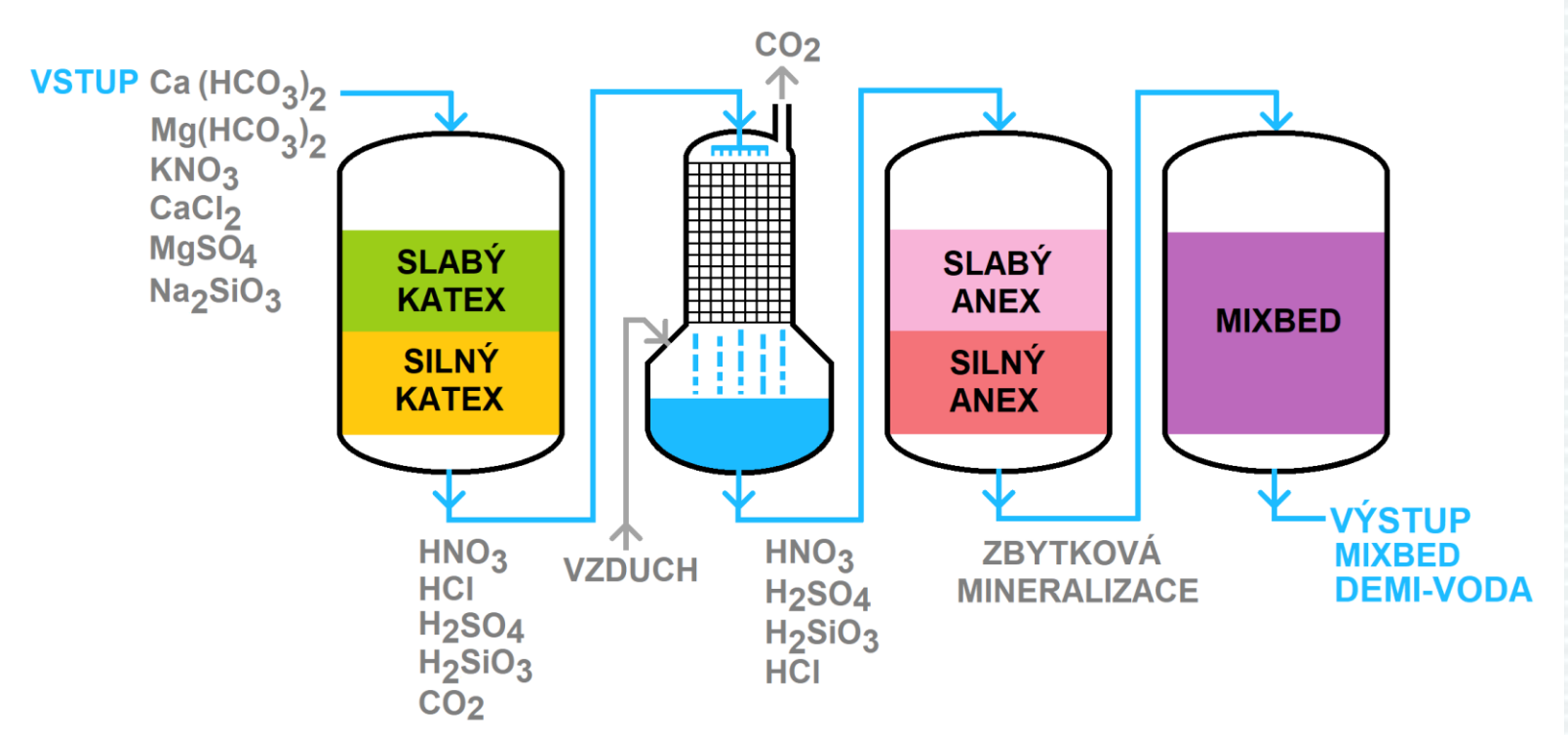
CC BY NC SA


VSTUP
Ca (HCO3)2
Mg(HCO3)2
KNO3
CaCl2
MgSO4
Na2SiO3
SLABÝ KATEX
SILNÝ KATEX
CO2
SLABÝ ANEX
SILNÝ ANEX
KNO3
CaCl2
MgSO4
Na2SiO3
CO2
HNO3
HCl
H2SO4
H2SiO3
CO2
VZDUCH
HCl
HNO3
H2SO4
H2SiO3
VÝSTUP
DEMI-VODA

BY NC SA

Zjednodušení – vrstvené lože

- K zjednodušení systému lze využít kolon s **vrstveným ložem dvou ionexů**
- Funkce i výhody stejné jako u separátního zapojení (prostorově úsporné)
- Regenerace **vždy protiproudá** – kolony s přítlačným systémem zabraňujícím promísení
- Na výstup může být zařazen jako **pojistka** před průnikem iontů mixbed – **mixbed voda**
- S mixbedem dosahovaná vodivost pod 0,1 $\mu S.cm^{-1}$



BY NC SA

Degradace ionexů

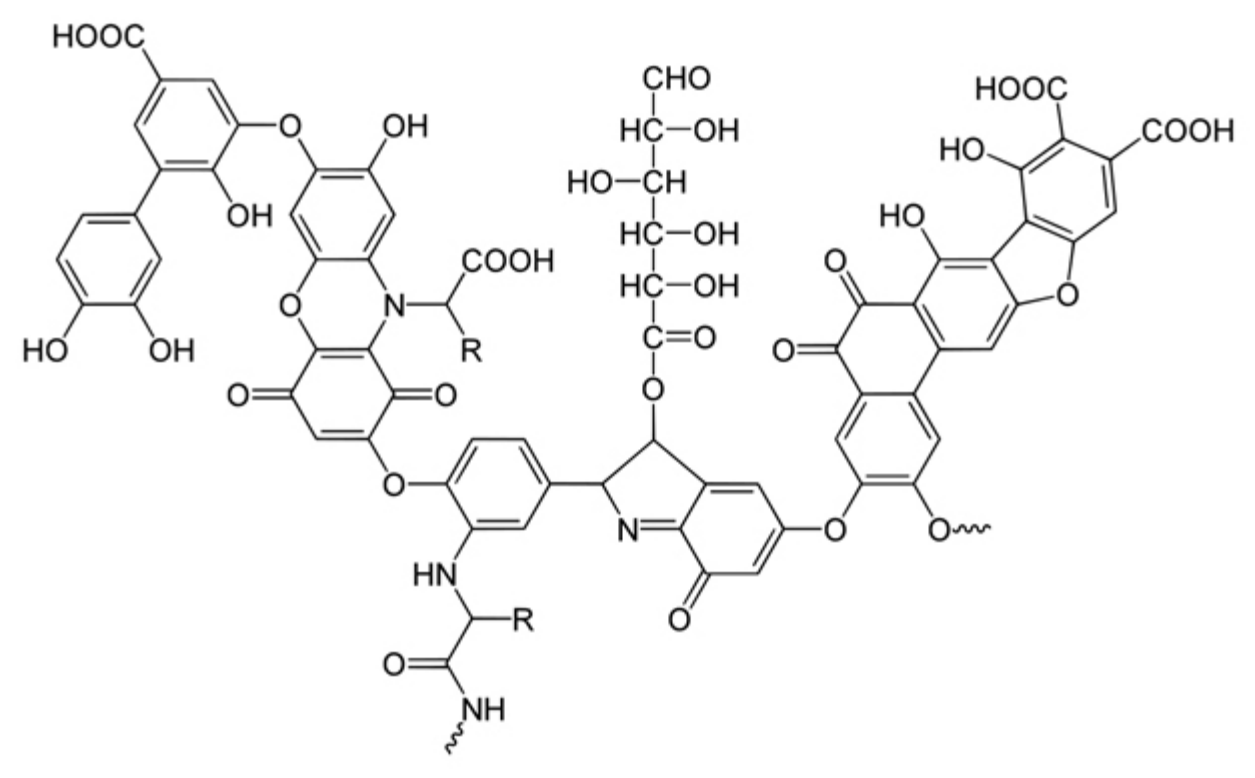
- Ionexy jsou sice regenerovatelné, ale mohou být rovněž nevratně poškozeny sorpcí látek s velmi vysokou selektivitou nebo poškozeny oxidací skeletu, teplem, radiací apod.
- Na zanášení **silných anexů** můžou hlavně **huminové a fulvo kyseliny**
- Tyto makromolekulární látky vykazují velmi silnou vazbu (multifunkční kyseliny)
- Obdobně se váží i některé tenzidy, organické vícefunkční kyseliny a polyvalentní ionty
- Huminové kyseliny pronikají do vody zejména při alkalickém číření (jsou rozpustné)
- Alkalické číření je současně běžný způsob přípravy kotelních vod – současné změkčení
- Výsledkem je omezená životnost ionexů a nutnost jejich výměny (celkové nebo průběžné)
- Příklad: selektivita silného anexu ve srovnání s chloridem:

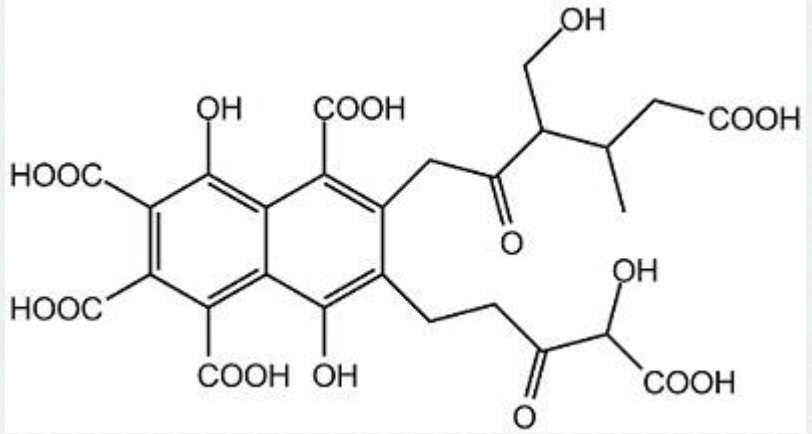
  chlorečnan 1800x větší, benzensulfonát 500x, salicylát 450x,
- U silného katexu ve srovnání s vodíkem: uranyl (UO_2^{2+}) 130 x, rádium jako Ra^{2+} 13x

cc BY NC SA

Huminové a fulvo kyseliny

- Konečný produkt rozpadu (biodegradace) přírodních organických látek
- Složitá větvená struktura bohatá na aromáty a heteroatomy, kyselé povahy (karboxyly)





CC BY NC SA

Iontoměniče na JE

- **Nejvýznamnější vodoočistná technologie na JE** v celé řadě provozů
- Iontoměniče nalezneme v centrální úpravně vody (doplňovací, chladící, technologická)
- V systému kontroly jakosti a složení vody primárního okruhu – **velmi specifické využití**
- Čištění vod bazénů dochlazování vyhořelého paliva
- V přípravě a průběžném čištění vod sekundárního okruhu
- Čištění turbinového kondenzátu a vratného kondenzátu z periferií vytápěných parou
- V přípravě technologicky čistých demi-vod chlazení (např. statorové cívky generátoru)
- V technologii čištění odpadních vod na všech úrovních elektrárny (i vody z prádelny)
- V systémech záchytu havarijních vod a úniků

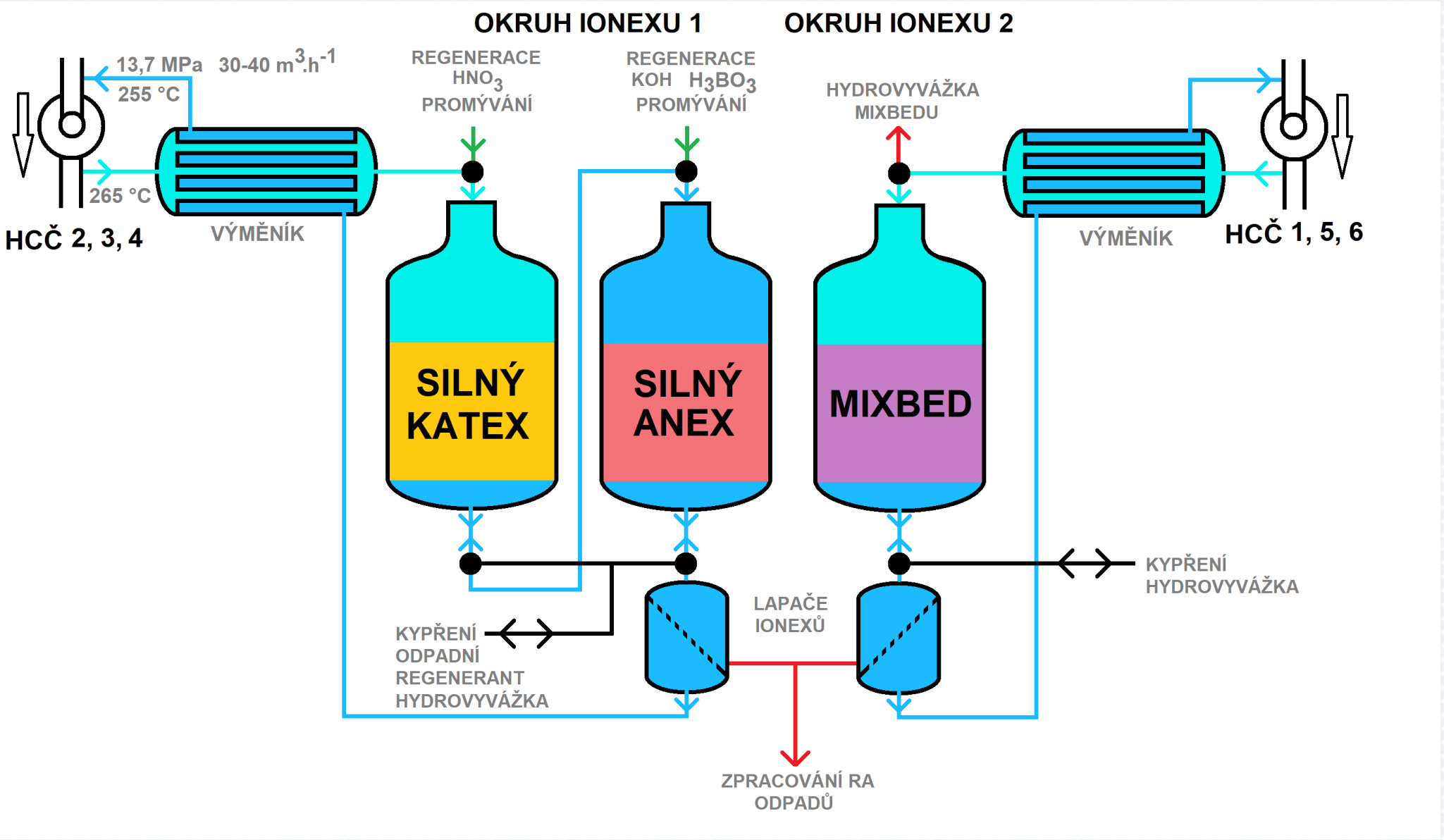
cc BY NC SA

Iontoměniče primárního okruhu

- Voda cirkulující primárním okruhem je průběžně odvětvována přes ionexy (tlak jako v PO)
- U VVER440 odebíráno jen cca **8-10 $dm^3.s^{-1}$**
- Jiná koncepce u VVER1000, kde jede 10-30 % průtoku PO přes ionex → **250- 750 $dm^3.s^{-1}$**
- Ionex v PO plní funkci **vodoočistnou i regulační** – koncentrace kyseliny borité
- Využívá se při plnění a vypouštění vody PO před a po výměně paliva
- Iontoměniče se zde **využívají kampaňovitě- neregenerují se** ale mění
- Iontoměnič v sobě akumuluje a provozu značnou radioaktivitu – **je radioaktivním odpadem**
- Iontoměničová pryskyřice trpí **radiolýzou – degraduje** pokles zesítění (anorganické náplně)
- Voda na ionexem cirkuluje díky tlakovému spádu před a za hlavním cirkulačním čerpadlem
- Voda musí být chlazena na cca 50 °C ve výměníku a zpětně ohřívána před vstupem do PO
- Systém zajišťuje také doplňování a odpouštění vody (obdoba odluhu, regulace obsahu tritia)

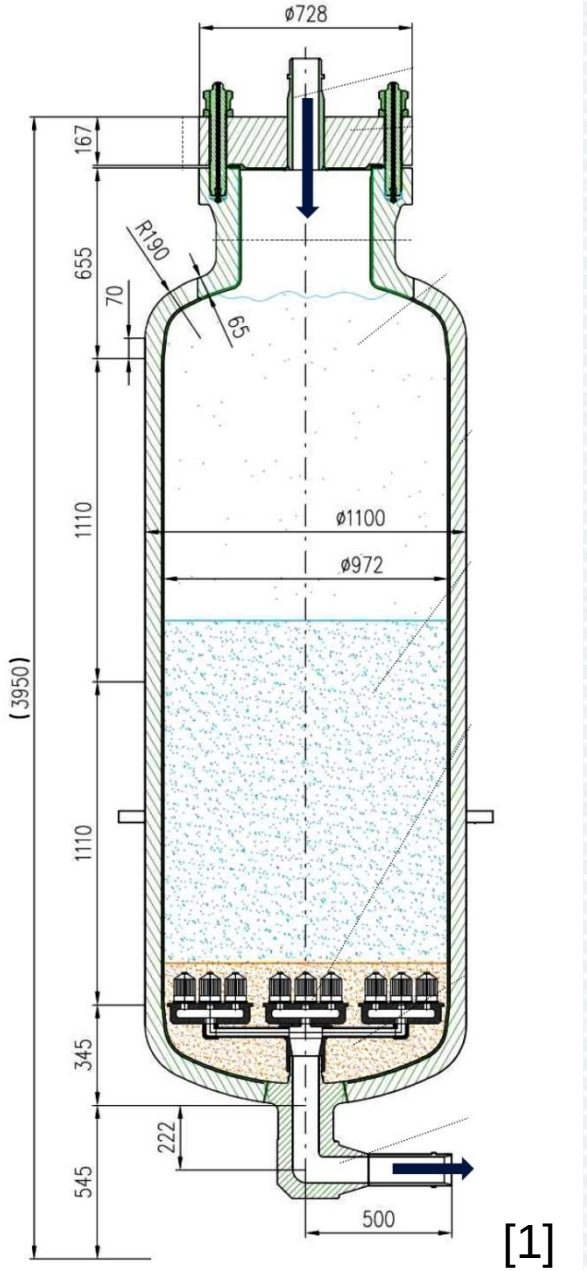
cc BY NC SA

Iontoměniče PO u VVER440



BY NC SA

Kolona PO VVER440



[1]

- Shodné pro všechny ionexy
- 3x2 a 3x1 kolon na čerpadlo → celkem 9 kusů/ reaktor
- Objem 2 m^3, hmotnost cca 10 t
- Na rozdíl od jiných kolon pouze vstup a výstup
- Ostatní přípoje až mimo kolonu
- Scezovací tryskový rošt zasypaný keramzitem

cc BY NC SA

Iontoměniče okruhu 1

- V provozu za normálních pracovních podmínek během kampaně

Katex:

- Náplň silného katexu v H^+ formě v množství 1,2 m^3, teplota 60 °C
- Před spuštěním převeden do NH_4^+ a K^+ formy (1:1) prevence záchytu čpavku (protikozní)
- Funkce: filtrace pevných nečistot, záchyt korozních produktů a jejich aktivovaných forem vzniklých účinkem neutronového záření: ^{51}Cr, ^{63}Ni, ^{60}Co, ^{56}Mn, ^{59}Fe, ^{54}Mn, ^{58}Co, ^{95}Zr
- Záchyt štěpných produktů ^{90}Sr, ^{91}Sr, ^{92}Sr, ^{131}Ba, ^{131}Cs

Anex:

- Náplň silného anexu v OH^- formě v množství 1,2 m^3
- Před uvedením do provozu převeden do $H_2BO_3^-$
- Výměna obsažených aniontů I^-, JO_3^-, MoO_4^{2-}, Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, CrO_4^{2-} za boritanové ($H_2BO_3^-$)
- Udržování zásaditého pH v okruhu
- Výměna boritanů za OH^- při kompenzaci poklesu reaktivity paliva

BY NC SA

Regenerace ionexů PO

Katex:

- Souproudá regenerace
- 1x za 3 měsíce je katex nakypřen a promyt odspoda vodou a vzduchem
- 1x během pracovní kampaně (1 rok) regenerace 4-6 % HNO_3 a promytí
- Vzniklé regenerační roztoky vedeny do úpravny RO
- Náplň se mění obvykle po třech letech provozu spolu s anexem

Anex:

- Souproudá regenerace
- 1x za 3 měsíce je katex nakypřen a promyt odspoda vodou a vzduchem
- 2x během kampaně regenerace 4 % H_3BO_3
- V druhé polovině životnosti paliva 4-6 % roztokem KOH (záchyt kyseliny borité)
- NaOH se v aktivní části nepoužívá pro možnou aktivaci $^{23}Na\ (n,\gamma) \rightarrow {}^{24}Na$

cc BY NC SA

Mixbed iontoměniče 2

- Použitý mixbed složený se silného katexu a anexu
- Má stejnou funkcionalitu jako okruh 1 a je využit při:

  Poruše na okruhu 1

  Při snižování koncentrace KOH

  Vyrovnání koncentrace H_3BO_3

  Čištění vody PO před vypouštěním a při napouštění nové vody
- Katex mixbedu je jen v NH_4^+ formě,
- Anex je nasycen H_3BO_3 do výstupní koncentrace 0,5 $g.dm^{-3}$
- Mixbed se neregeneruje ale přeplavuje na zpracování RA odpadů

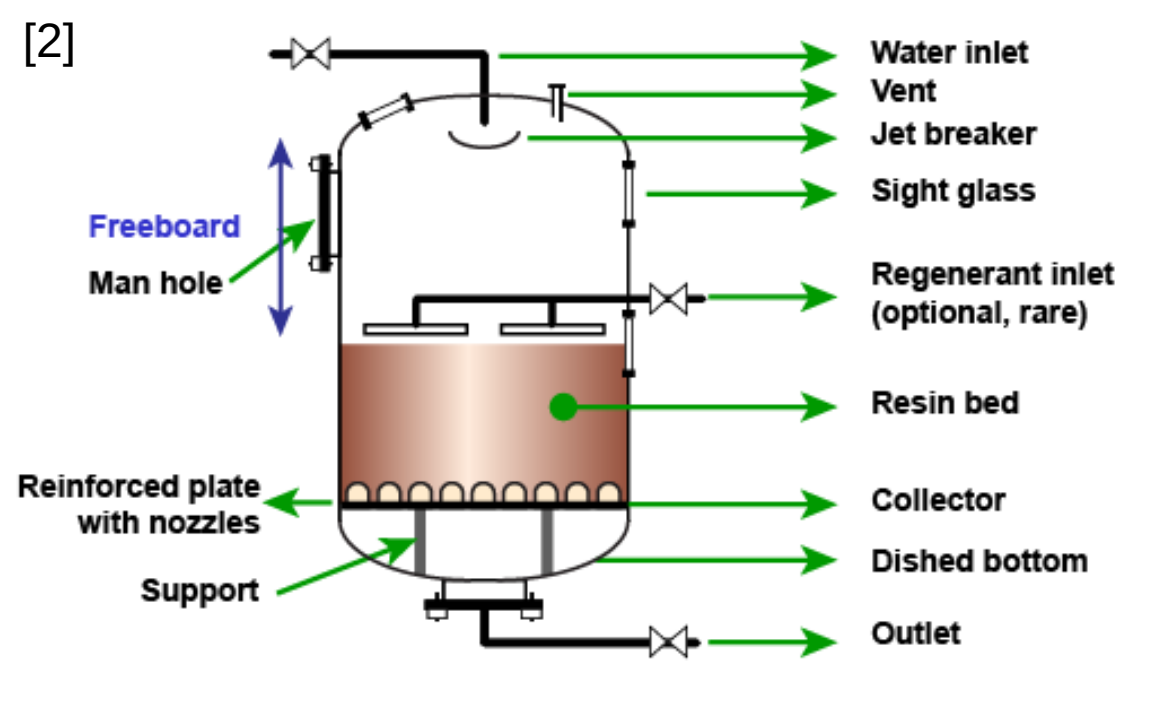
cc BY NC SA

Bórový režim PO

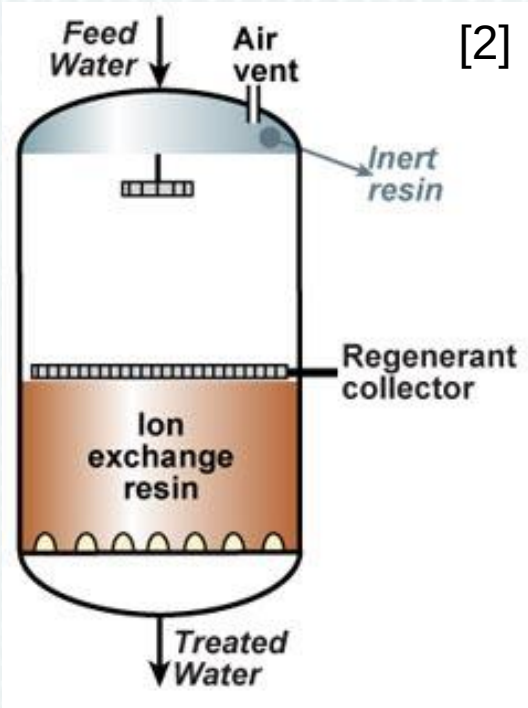
- Během kampaně se ve vodě nachází **0 až 12 g dm^{-3}** kyseliny borité (pH= 6-10,5)
- Kyselina boritá (chová se jako jednosytná) **kompenzuje pokles reaktivity paliva**
- Ve vodě přídavek NH_4OH a KOH → vzniká (částečně) $NH_4H_2BO_3$ a KH_2BO_3 (nastavení pH)
- Dávkuje se směs KOH a NH_4OH (amoniak zvyšuje pH a současně zpomaluje radiolýzu vody, draslík podléhá aktivaci na ^{42}K, je žádoucí aby jej bylo ve vodě málo →kombinace hydroxidů)
- Ionexy jsou v této formě aby **nedocházelo ke změně obsahu těchto iontů** průchodem ionexu
- Normální funkci ionexu při záchytu jiných kationtů umožňuje jejich větší selektivita
- Bór podléhá jaderné reakci: **$^{10}B\ (n,\gamma) \rightarrow\ ^{7}Li + {}^{4}He$**
- Kde vzniklé (stabilní) lithium přechází do formy **hydroxidu lithného LiOH**
- Vzniklé lithium tak **zvyšuje pH chladiva** stejně jako **KOH** → jeho koncentraci je třeba průběžně snižovat o množství vzniklého lithia
- Tuto regulaci v zajišťuje katex, který **má k K^+ iontu větší afinitu** – je z vody odstraňován více než přítomné lithium → **lithium pomalu přebírá funkci draslíku**

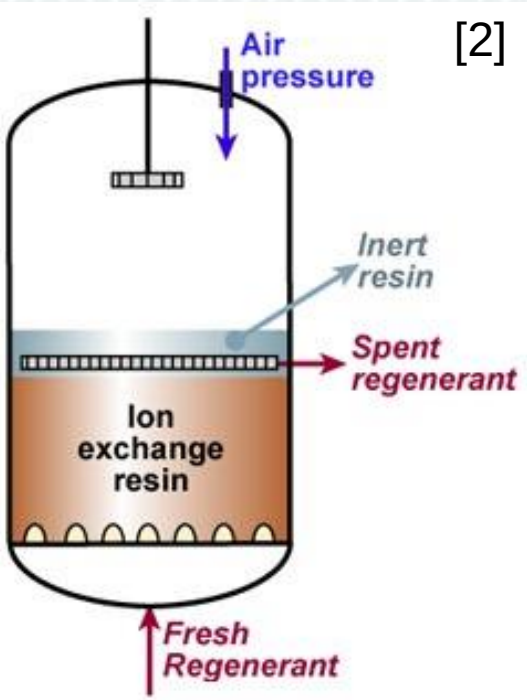
CC BY NC SA

Iontoměničové pratelné kolony



Kolona pro souproudou regeneraci



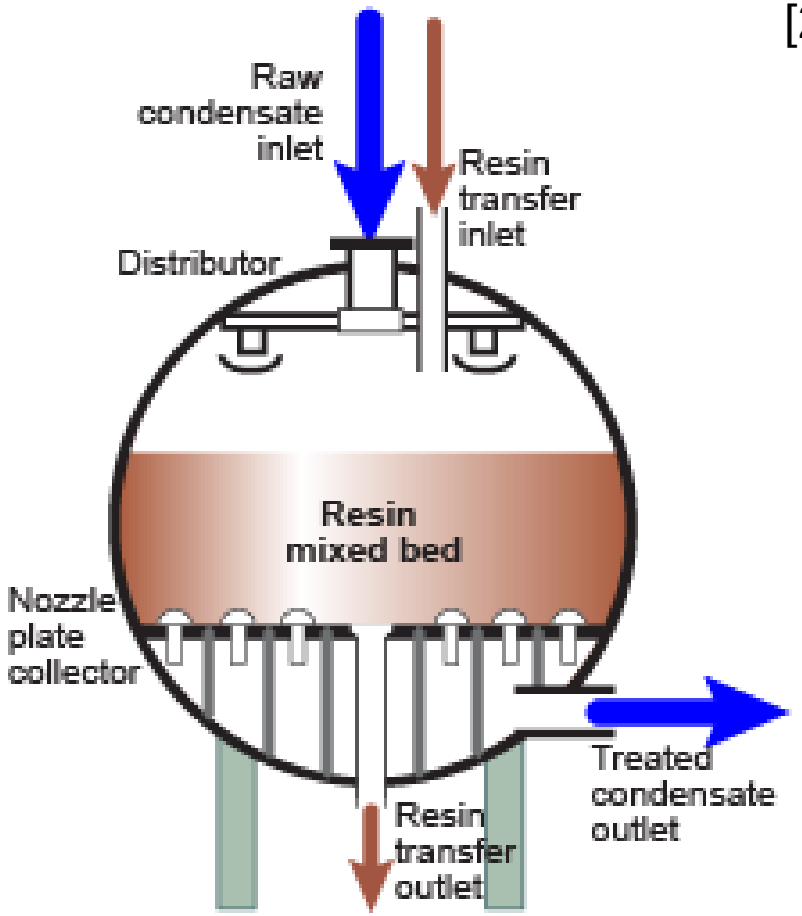


Protiproudá regenerace se vzduchovým přítlakem

BY NC SA

Kulové tlakové kolony – čištění kondenzátu

[2]

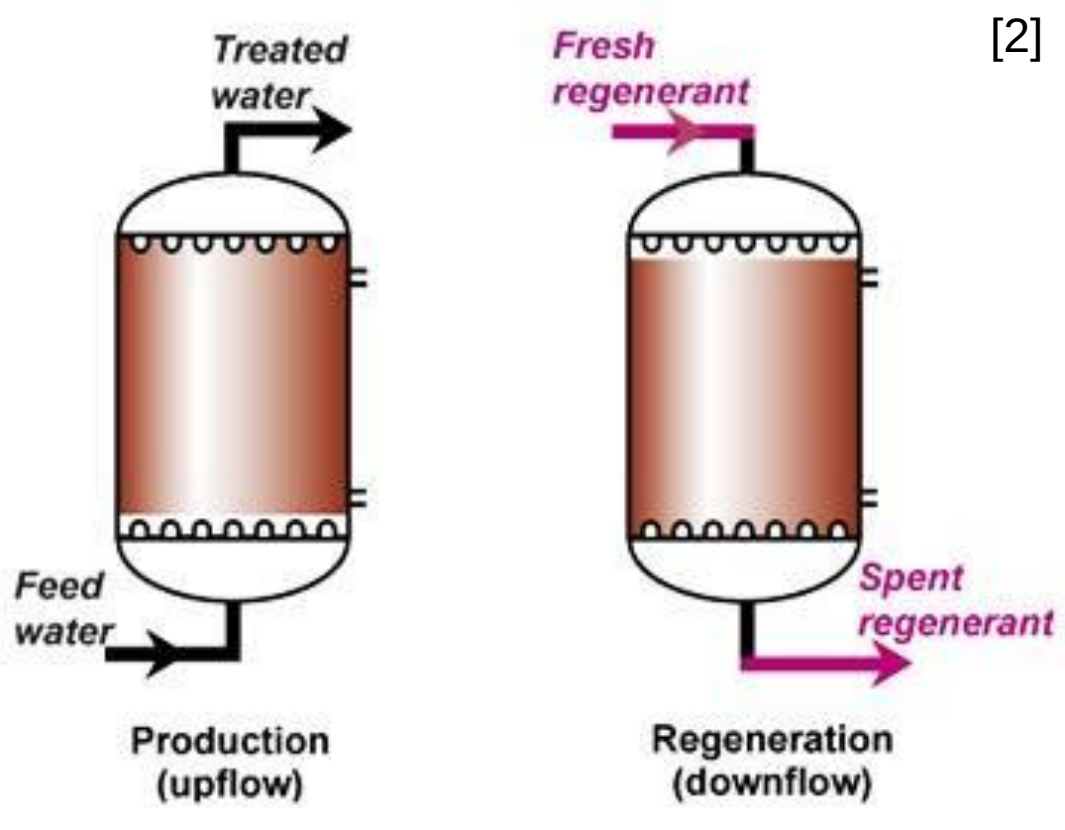


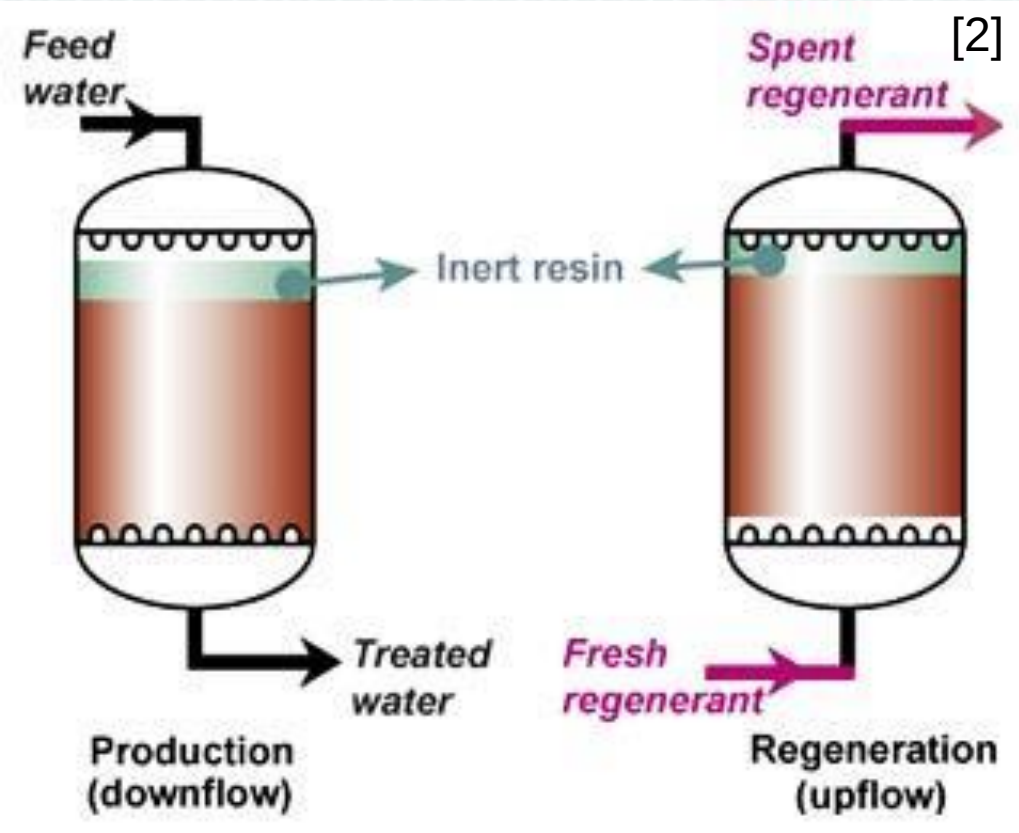
[3]



BY NC SA

Plné iontoměničové kolony



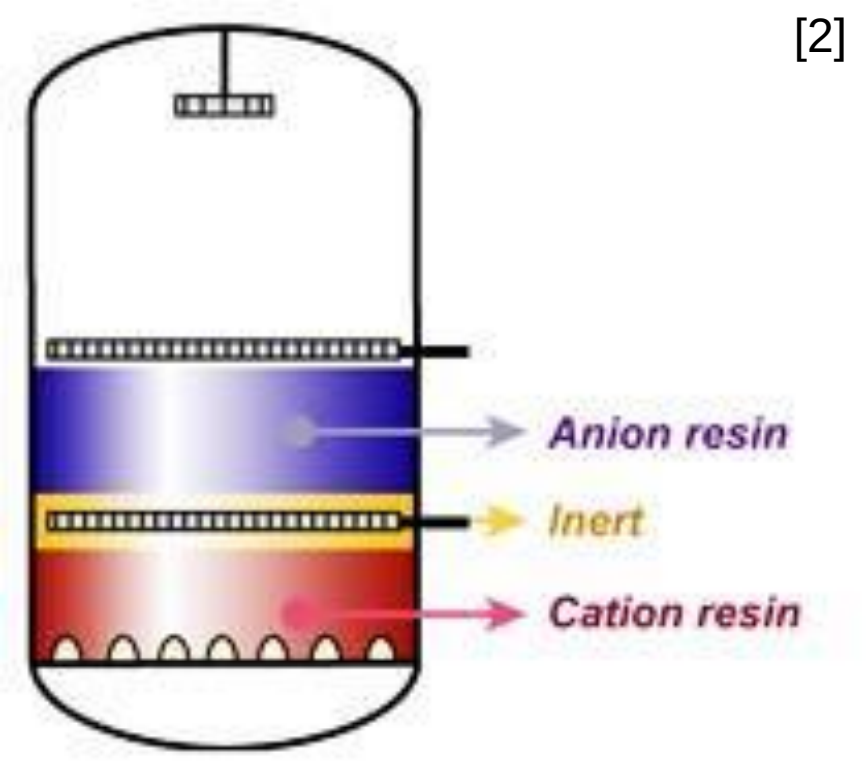


Kolona typu UFD (Up-Flow-Degremont) protékaná zespoda

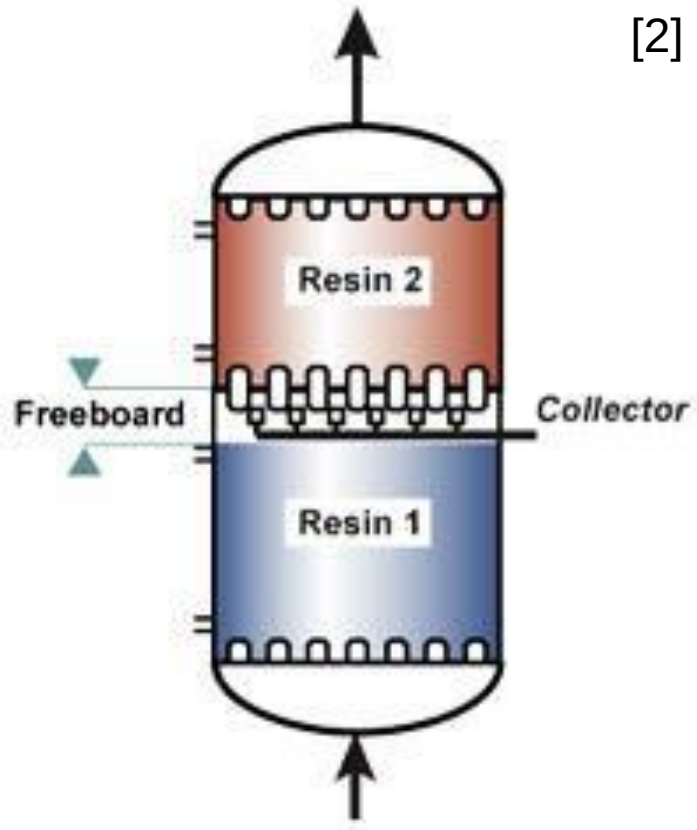
cc BY NC SA

Vrstvené kolony Triobed a Amberpack

[2]



[2]

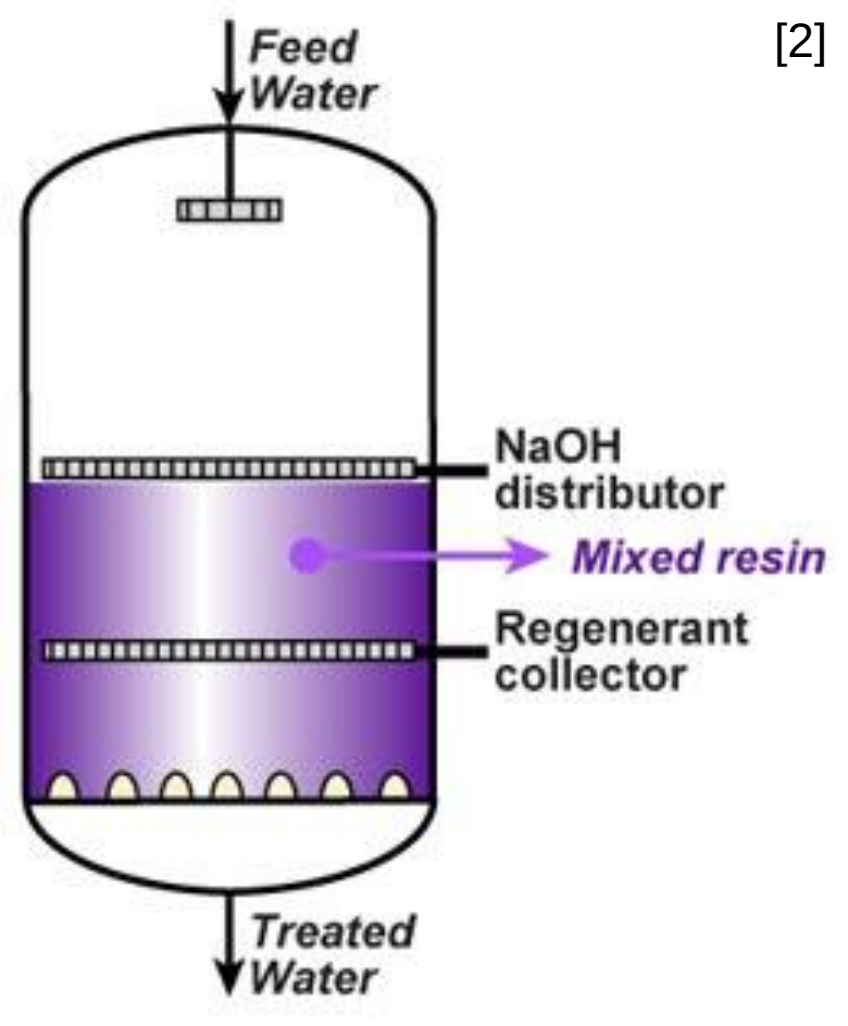


[4]



BY NC SA

Mixbed kolona – interní regenerace





cc BY NC SA

Zdroje

1. ŠNAJDÁREK, L. *Modifikace utěsnění víka iontového filtru TC SVO1 v JE s VVER 440.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011. 131 s.
2. DE DARDEL, François. *Ion Exchange*. Online. 2023. Dostupné z: http://dardel.info/IX/index.html. [cit. 2023-12-31].
3. GRAVER. *DEEP BED CONDENSATE POLISHERS* [online]. 2023 [cit. 2023-12-31]. Dostupné z: https://graver.com/condensate-polishers/deepbed/
4. NEWTERRA. *Ion Exchange Vessels*. Online. 2023. Dostupné z: https://www.newterra.com/technology/ion-exchange-vessels/. [cit. 2023-12-31].
5. MIXED BED ION EXCHANGE. *LIAN TADBIR* [online]. 2023 [cit. 2023-12-31]. Dostupné z: https://liantadbir.com/en/process/mixed-bed-ion-exchange-ix/

CC BY NC SA

Magisterský studijní program JADERNÁ ENERGETIKA vznikl za přispění



Financováno Evropskou unií
NextGenerationEU



NÁRODNÍ PLÁN OBNOVY



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

NPO_VUT_MSMT-16609_2022

CC BY NC SA


VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ
V BRNĚ

Financováno Evropskou unií
NextGenerationEU

NÁRODNÍ PLÁN OBNOVY

MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FAKULTA CHEMICKÁ

FAKULTA STAVEBNÍ

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

Přednáška magisterského studijního programu JADERNÁ ENERGETIKA

Technologie a analýza vody

11. Čištění odpadních vod

Fakulta chemická

Silvestr Figalla

8.4.2024

CC BY NC SA

Odpadní vody

Podle zdroje vzniku na: **komunální a průmyslové**

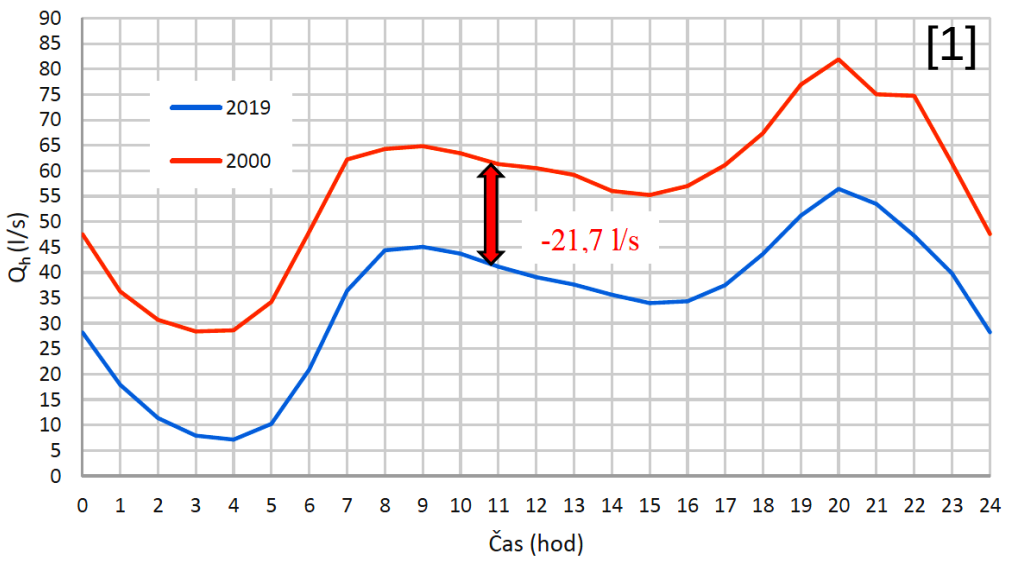
- **Průmyslové vody**: specifické znečištění i způsoby čištění – technologie čištění na míru
- Za odpadní vody jsou považovány i vody oteplené nad **29 °C bez ohledu na znečištění**

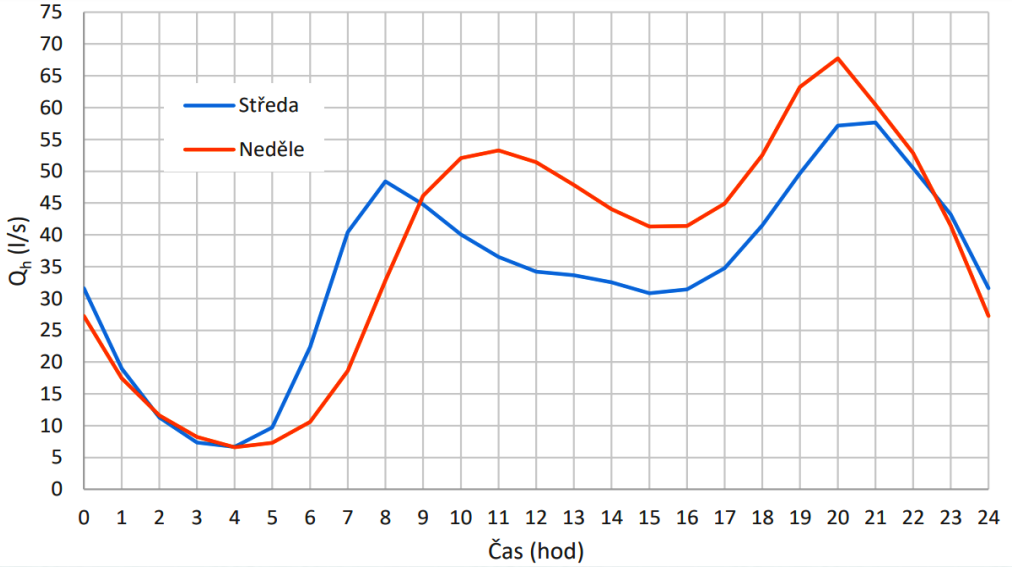
  → **častý problém chladících průtočných systémů v létě, negativní vliv na recipient**
- **Komunální odpadní vody:** splaškové a dešťové, složení zhruba stejné na celém území
- Objem znečištění za den je udáván jednotkou **ekvivalentní obyvatel** (EO)
- Počítá se **150 dm^3** vody denně obsahující:

  $CHSK_{Cr}$ = 120 g, BSK_5= 60 g, N_{celk}=12 g, P_{celk}= 1,6 g, Nerozpuštěné látky 55 g
- Objem i složení vody se během dne – **proměnlivost průtoku a složení** nutno počítat s hodnotou průměrnou a maximální
- Rozdílná teplota vody zima léto – návrh procesu čištění dle **letních a zimních teplot vody**

CC BY NC SA

Množství a složení komunální odpadní vody





[1] Ukazatel znečistění	Koncentrace c [mg/l] v roce 2000	Koncentrace c [mg/l] v roce 2019	Změna koncentrace	Limity dle kanalizačního řádu ÚČOV Praha pro směsné vzorky [mg/l]
BSK_5	177	376	112%	400
$CHSK_{Cr}$	495	977	97%	1200
RAS	335	373	11%	
NL	225	403	79%	500
P_{celk}	7.8	10.2	31%	9
$N\text{-}NH_4^+$	32.3	71.3	121%	40
N_{celk}	52.0	103	98%	70
tuky	36.0	50.3	40%	70
tenzidy anio.	4.8	14.9	214%	5
tenzidy neiot.	1.7	2.8	68%	1.5

Příklad uveden pro část sídliště Praha Chodov

Rok: 2000: 25613 EO

2019: 27436 EO → nárůst o 7,1 %

Je patrné snížení spotřeby vody a růst jejího znečištění

CC BY NC SA

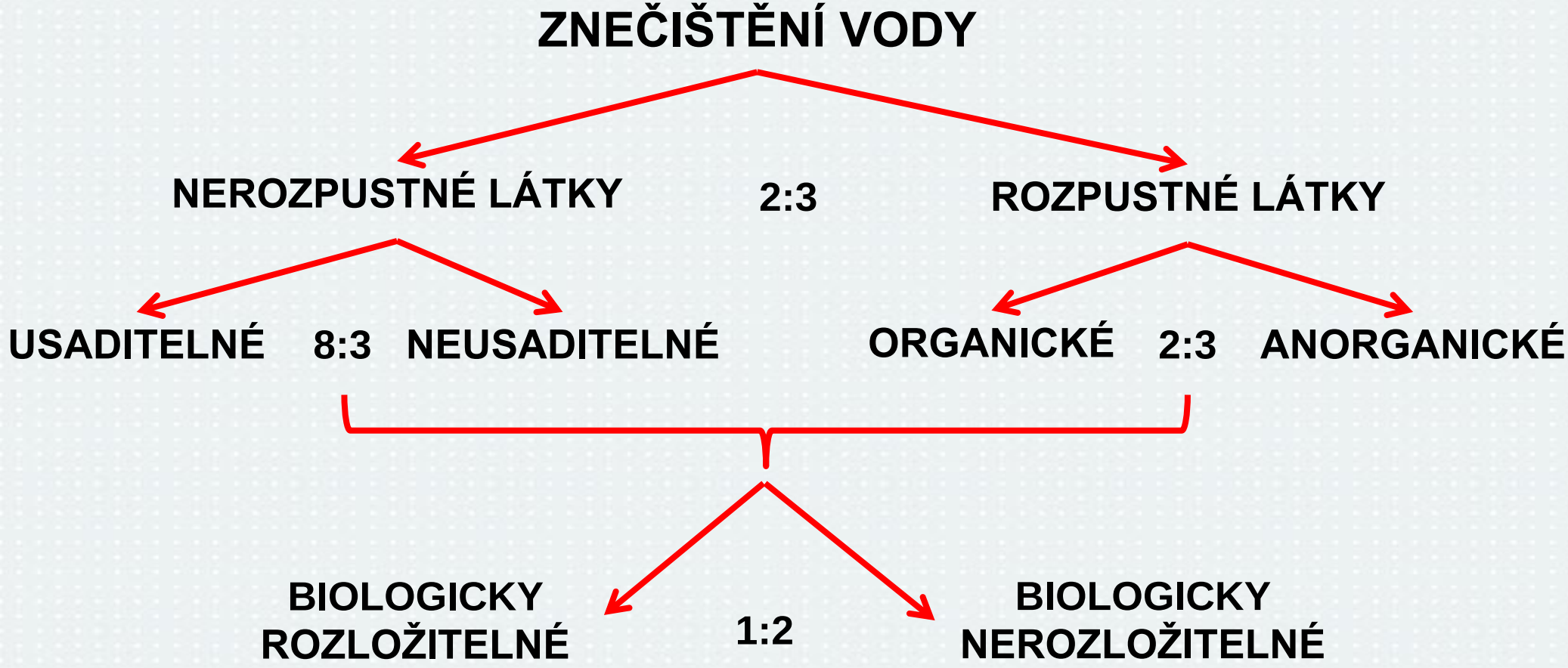
Složení komunálních odpadních vod

Ukazatel znečistění	Specifická produkce znečištění m na 1EO za den v roce 2000 [g/d]	Specifická produkce znečištění m na 1EO za den v roce 2019[g/d]	Změna specifické produkce znečištění	Specifická produkce znečištění dle ČSN 756401 [g/d]
BSK5	34	41	21%	60
CHSKCr	94	106	12%	120
RAS	64	40	-37%	
NL	43	44	2%	55
Pcelk	1.5	1.1	-26%	2.5
N-NH4+	6.1	7.7	25%	
Ncelk	9.9	11.1	13%	11
tuky	6.8	5.4	-21%	
tenzidy anio.	0.9	1.6	78%	
tenzidy neiot.	0.3	0.3	-5%	

[1]

- Reálně jsou hodnoty pro výpočet EO nadhodnoceny co do složení i objemu
- Složení vod se liší dle **velikosti obce**, u malých obcí odpadá voda z vybavenosti i průmyslu
- Data o složení OV mohou být zdrojem socioekonomických informací, návyků populace, trendů

CC BY NC SA



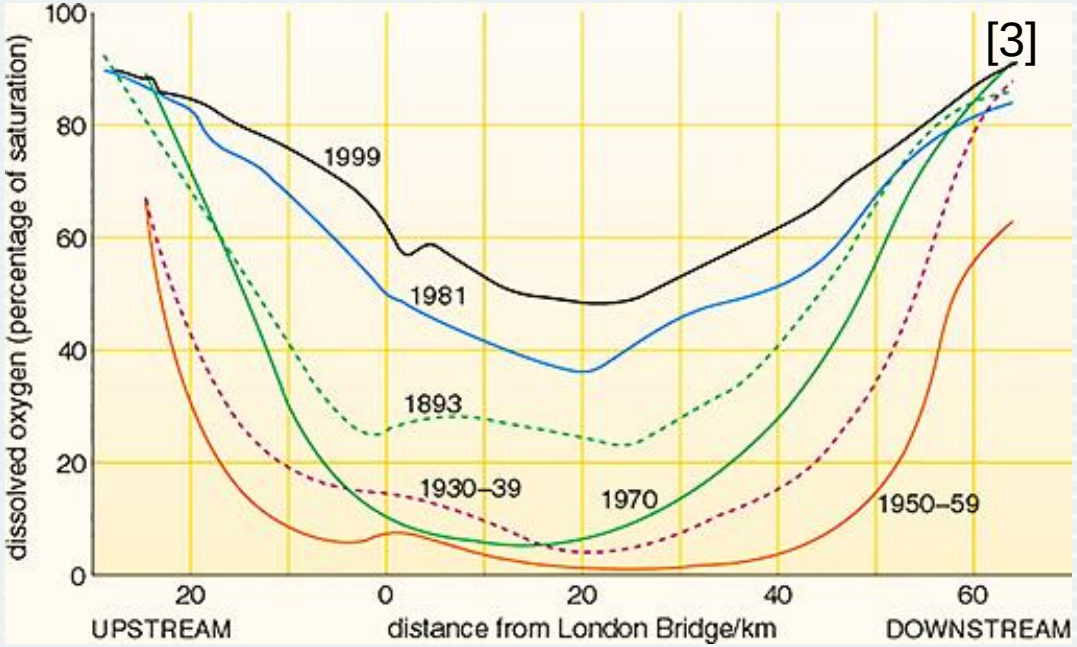
Proces čištění OV založen na:

- Odstranění nerozpustných látek sedimentací
- Převedením neusaditelných nerozpustných látek na usaditelné
- Rozkladu veškerých biologicky rozložitelných látek bez ohledu na skupenství
  → **ve vodě zůstanou pouze nerozložitelné rozpustné látky (sole, perzistentní organika)**

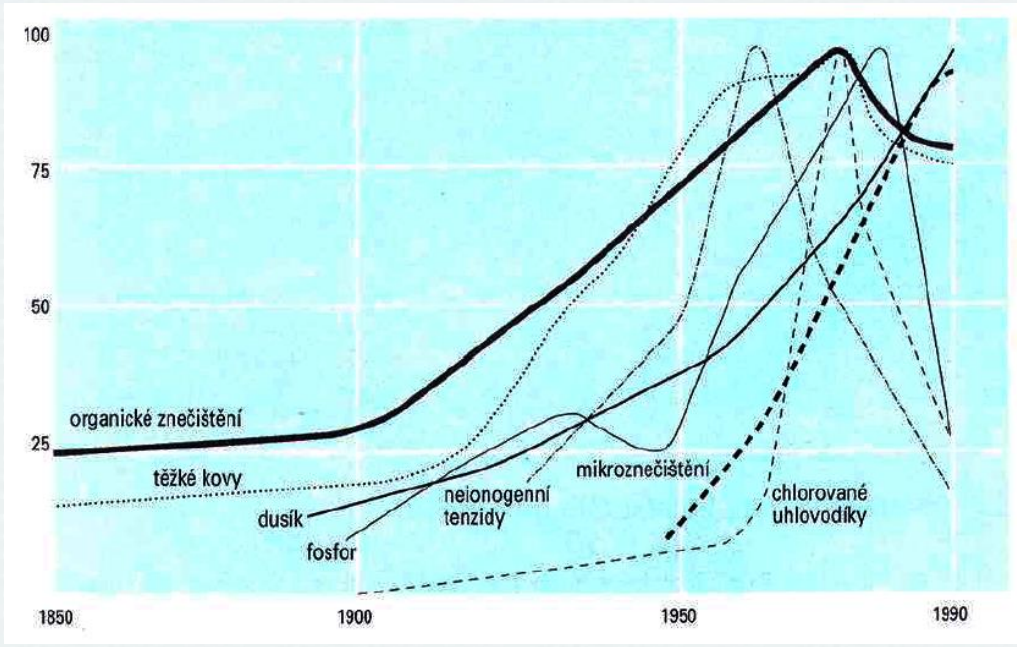
BY NC SA

Stokování a kanalizace

- V ČR napojeno na veřejnou kanalizaci 87,3 % obyvatel
- Růst obliby decentralizovaného čištění OV – domovní čistírny
- Povinnost kanalizace zakončené čistírnou OV pro obce nad **500 EO**
- První plánovaný kanalizační systém v Brně 1892
- Stokování předcházelo výstavbě čistíren mnohdy až o 100 let → rozvoj kanalizační sítě vedl paradoxně k prudkému zhoršení kvality vod v řekách.



[3]



[2]

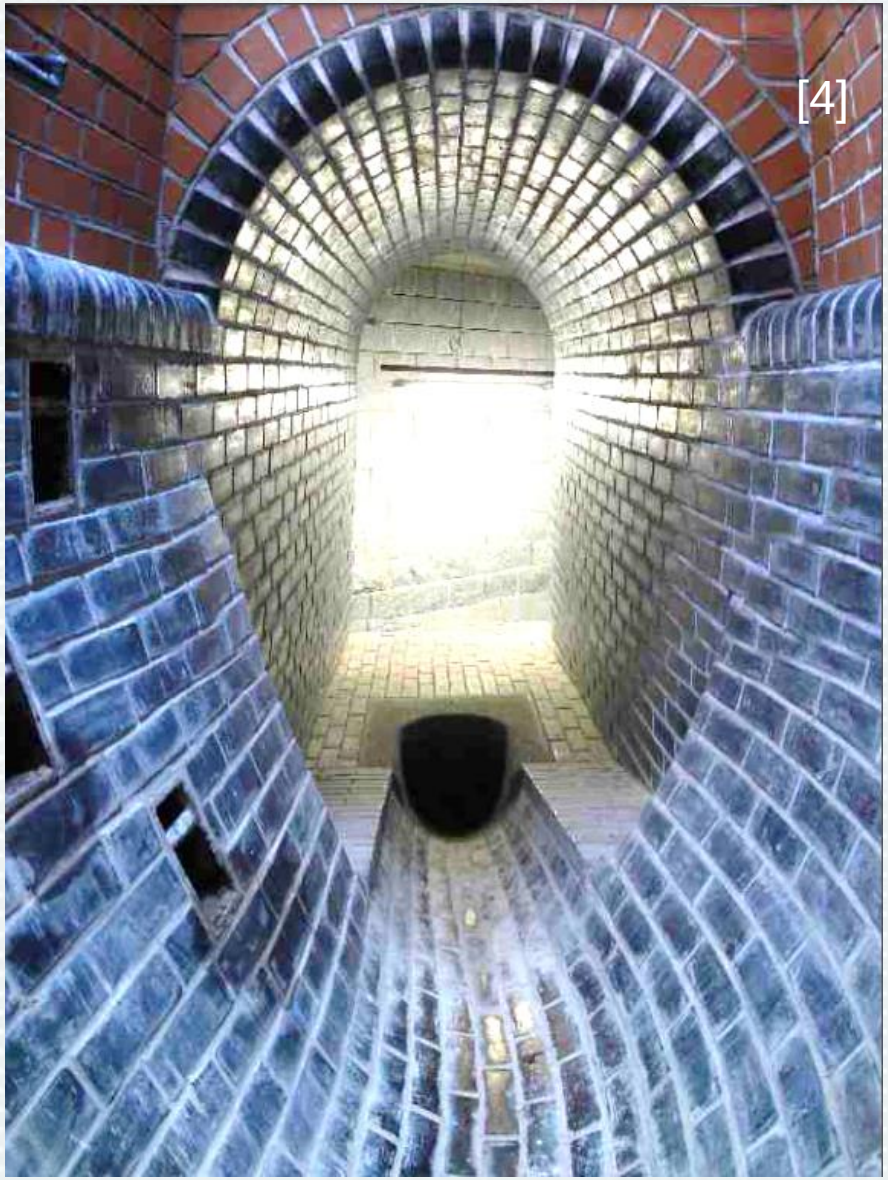
cc BY NC SA

Kanalizační síť

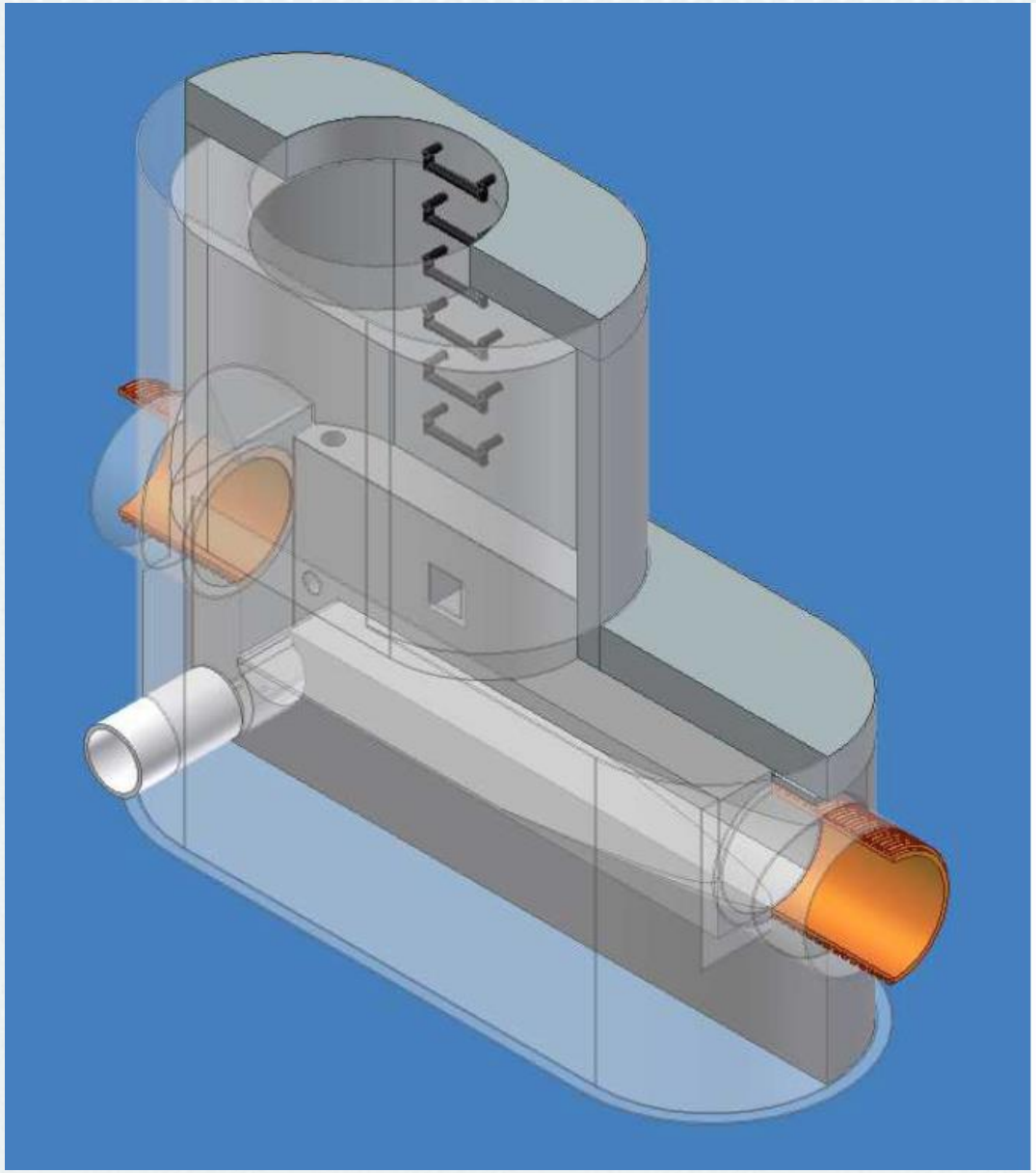
- Architekturu kanalizační sítě lze rozdělit dle likvidace srážkových vod na:
- **Sdružená kanalizační síť:** odvádí splašky i dešťovou vodu společnou stokou
- **Dělená (oddílná) síť:** dešťová voda vedena zvlášť mimo ČOV – dnes preferovaný způsob
- Dešťové srážky (zvláště přívalové) neúměrně **navyšují dimenzování objemu ČOV**
- Systém je většinou dán historicky, jeho změna je spojená s rozkopáním celého města
- Je nereálné, aby ČOV byla navržena na průtok přívalových srážkových vod → u jednotné stokové sítě se voda při deštích **vypouští by-pasem bez čištění** do recipientu
- Pro odklonění velkého objemu srážkových vod mimo stoku slouží tzv. **odlehčovací komory**
- Na ČOV bývá **dešťová nádrž** schopná pojmout srážkové průtoky po dobu 20 minut, poté voda teče obtokem mimo ČOV
- Nádrž zachytí největší znečištění (výplach) z kanalizace během přetížení, obsah se poté postupně zpracuje na ČOV v období beze srážek

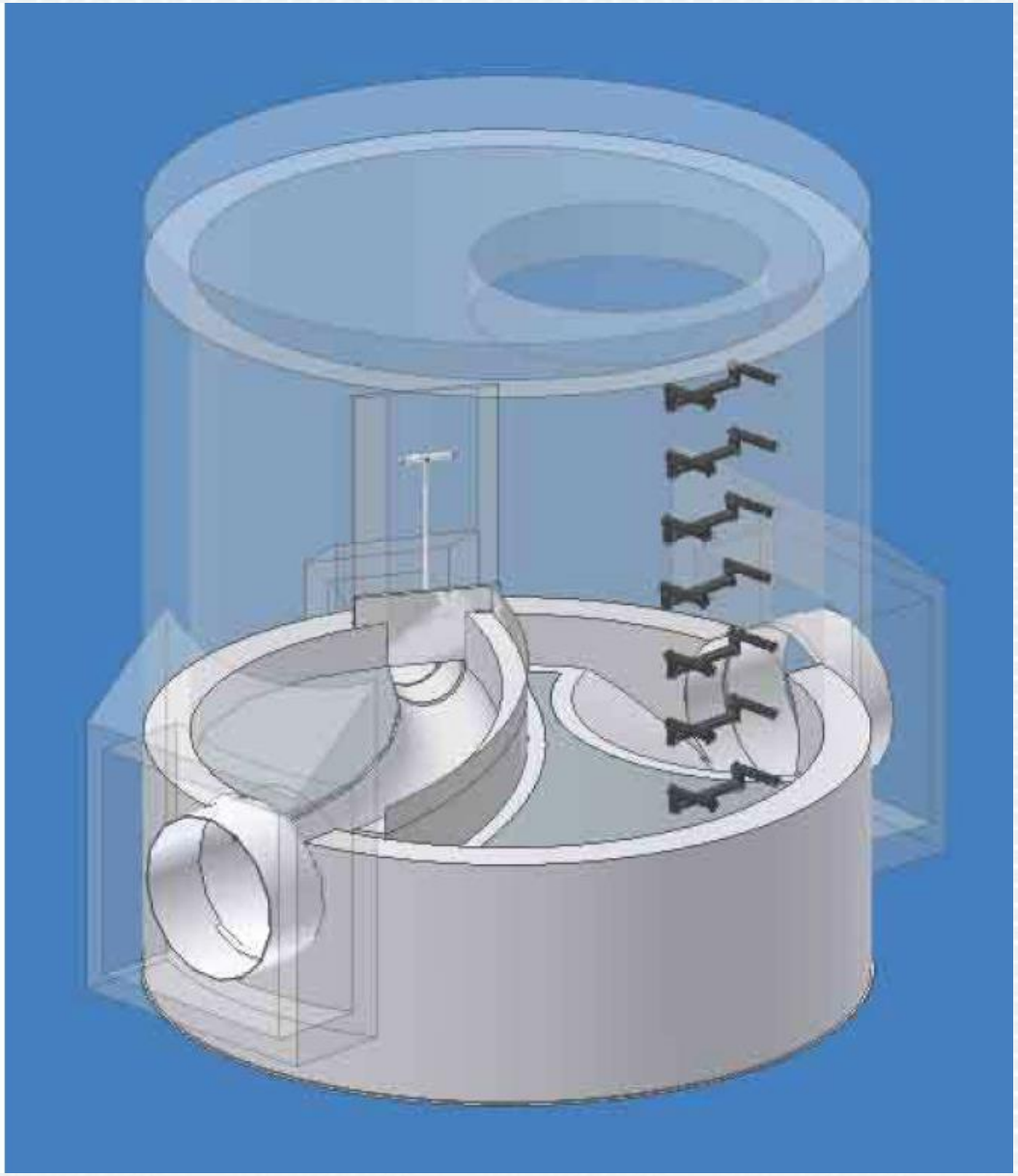
CC BY NC SA


[5]


[4]

cc BY NC SA

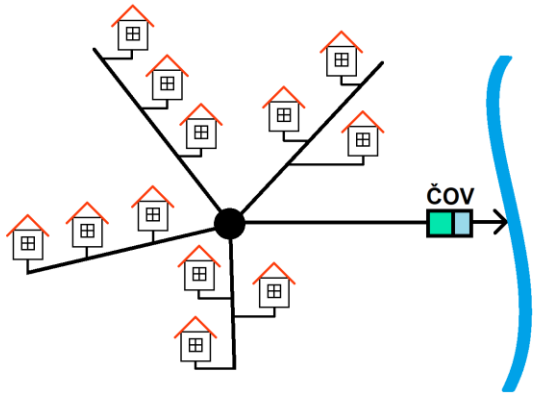




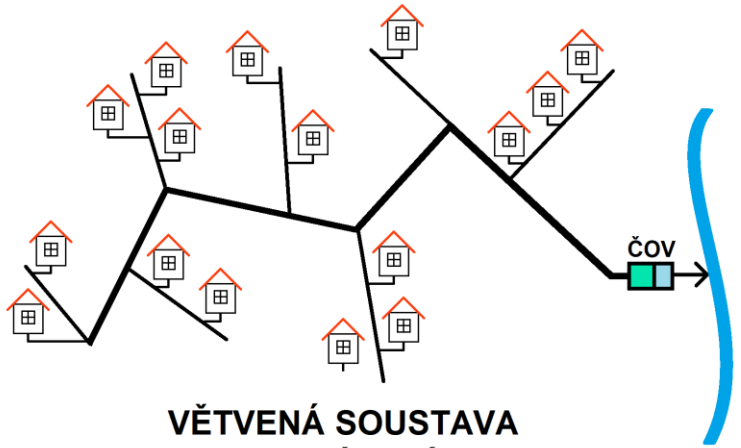
[6]

cc BY NC SA

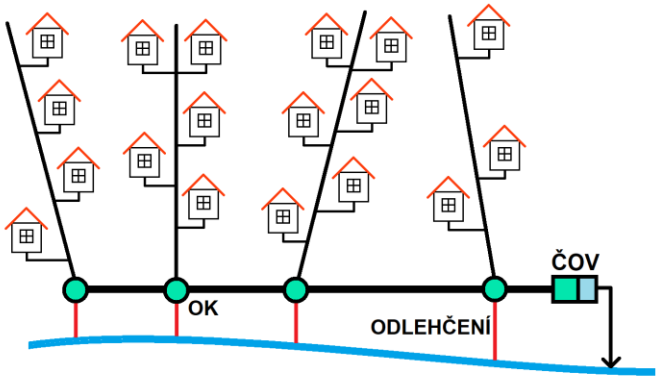
Kanalizační síť



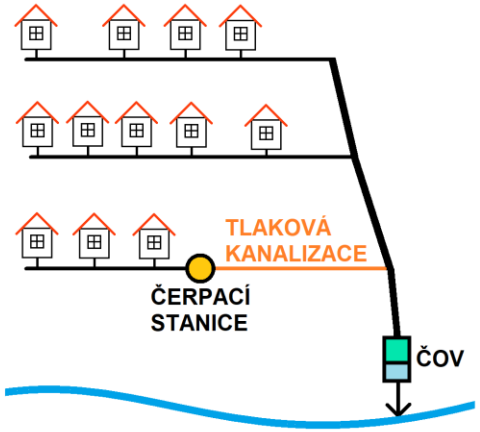
RADIÁLNÍ SOUSTAVA
(OBCE V DOLINÁCH)



VĚTVENÁ SOUSTAVA
(OBCE V ÚDOLÍCH)



ÚCHYTNÁ SOUSTAVA
(OBCE NA SVAZÍCH KOLEM ŘEKY)



PÁSMOVÁ SOUSTAVA
(OBCE V ČLENITÉM TERÉNU S VELKÝM PŘEVÝŠENÍM)

BY NC SA

Speciální typy kanalizace

- Klasická kanalizace je gravitační, beztlaká.
- Profil potrubí musí odpovídat velmi velké proměnlivosti průtoku
- Potřebný spád pro zabránění tvorby usazenin je **20 až 50 m na km** → i na rovině je při velkých vzdálenostech problém s dosažením spádu, kanalizace musí být mnohdy uložena velmi hluboko
- Ve složitém terénu a odkanalizování velkých měst obsahuje kanalizace i **čerpací stanice**
- Výtlačné úseky pracují s přetlakem – **tlaková kanalizace**
- Typicky potrubí malého průřezu podobně jako vodovody, tlak až 3 MPa (v čerpací stanici jsou odděleny hrubé mechanické nečistoty a srážkové vody)
- Obdobně existuje také **podtlaková kanalizace** → v místě vzniku jímka odpadní vody, účastnický ventil připojující jímku a vývěvy na konci kanalizace → **řešení pro rovinatý terén**
- Oba systémy **závislé na dodávce elektrické energie, velký problém při blackoutu**

CC BY NC SA



[7]

Domovní čerpací stanice OV



Tlaková kanalizace v PE trubkách DN100



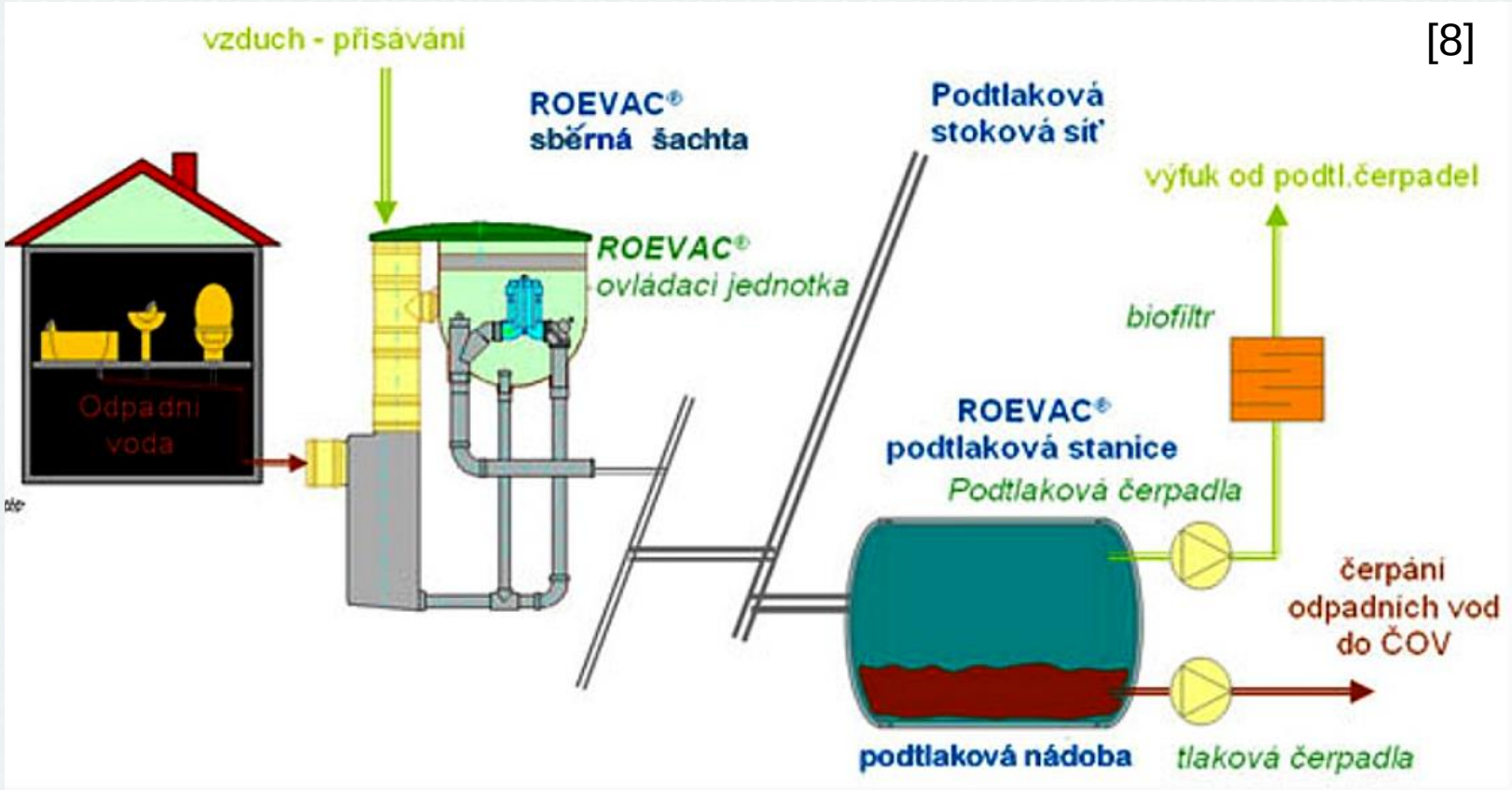




cc BY NC SA

Podtlaková kanalizace

[8]





cc BY NC SA

Mechanicko-biologické čištění odpadních vod

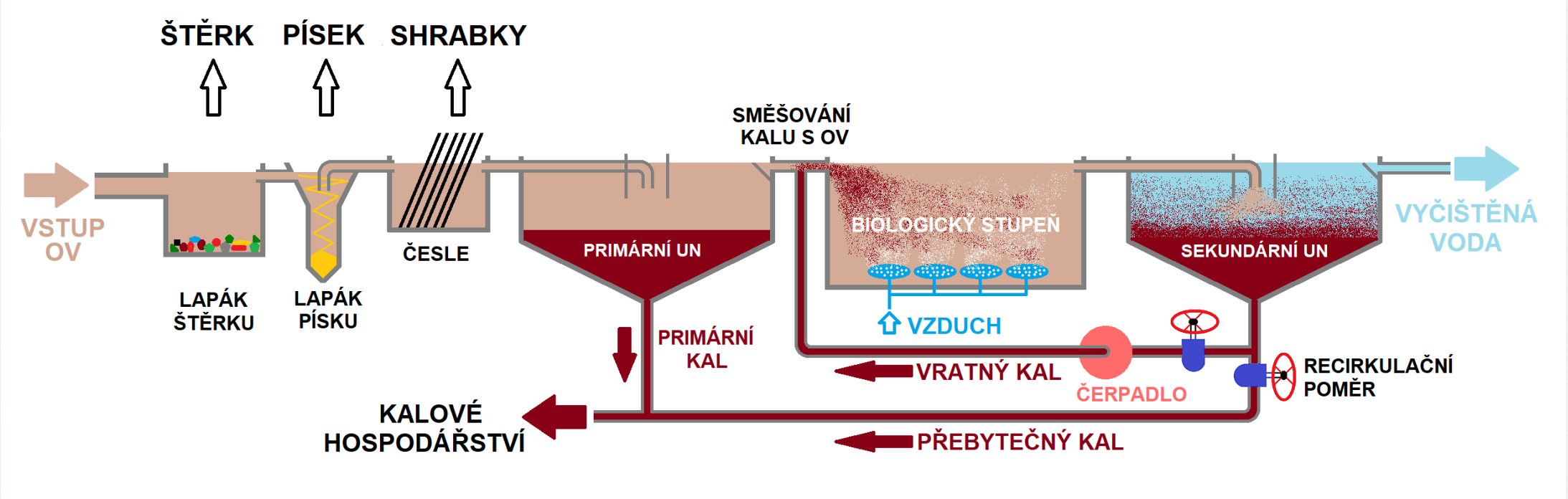
- Většina čistíren založena na mechanicko- biologickém principu
- Technologie napodobují a intenzifikují **samočistící procesy** v přírodě
- **Mechanický stupeň odstraňuje nerozpuštěné látky**: kal, štěrk, písek, shrabky, plovoucí kusy
- Mechanický stupeň stejný jako předúprava surové vody tj. lapáky štěrku, písku, hrubé a jemné česle alternativně mikrosíta a pásové filtry
- Odstranění sedimentovatelných kalů v na **primární sedimentační nádrži**
- Prochází **nesedimentovatelné látky** (pod cca 1μm) a **rozpuštěné látky** (hlavně organické)
- Organické látky odstraňovány na **biologickém stupni působením živých organismů**
- Na biologickém stupni dochází také k odstranění **dusíkatých látek a částečně fosforu**
- Může následovat **chemické srážení fosforu**
- Oddělení biologického kalu od vyčištěné vody na **sekundární sedimentační nádrži**
- Kalové hospodářství, **hygienizace a dehydratace kalu**

cc BY NC SA

Mechanický stupeň ČOV

1. **Lapák štěrku** tj. rychle sedimentujícího znečištění – posyp z cest, sklo... Realizován jako betonová jímka s možností strojní těžby štěrku ze dna
2. **Hrubé a jemné česle** (jemné většinou strojní) záchyt plovoucího odpadu, hygienické potřeby produktem jsou tzv. shrabky
3. **Lapák písku**, průtočné žlaby nebo cyklony s rychlostí volenou tak, aby sedimentoval hlavně anorganický podíl na základe vyšší hustoty
4. **Primární sedimentační nádrž**: odstranění jemného anorganického a části organického znečištění ve formě sedimentujících látek (zbytky jídel, nerozpadlé fekálie, papírovina). Zdržná doba zpravidla cca 2 h. Odstraní se **cca 20-30 % rozložitelných látek** → možnost zmenšit biologický stupeň. Vzniká **primární kal**, vhodný pro výrobu **bioplynu** vyhníváním. Primární stupeň sedimentace **u malých ČOV bez bioplynové stanice chybí** nebo je dnes nahrazován filtračním mikrosítem.

Základní uspořádání M-B ČOV



- Biologický stupeň bývá nazýván **AKTIVACE** →proces naočkování odpadní vody mikroorganismy pomocí recyklu části kalu přivyklým na podmínky v nádrži → výrazně urychluje rozklad znečištění
- Nastavením recirkulačního poměru mezi vratným a odváděným přebytečným kalem se reguluje **doba zdržení** tzv. **stáří kalu** v systému
- Přebytečný kal se odvádí na další zpracování (stabilizace, hygienizace, bioplynová stanice aj.)

BY NC SA

Biologický stupeň

Biologický stupeň – **bioreaktor** s řízenými podmínkami k intenzifikaci rozkladných procesů:

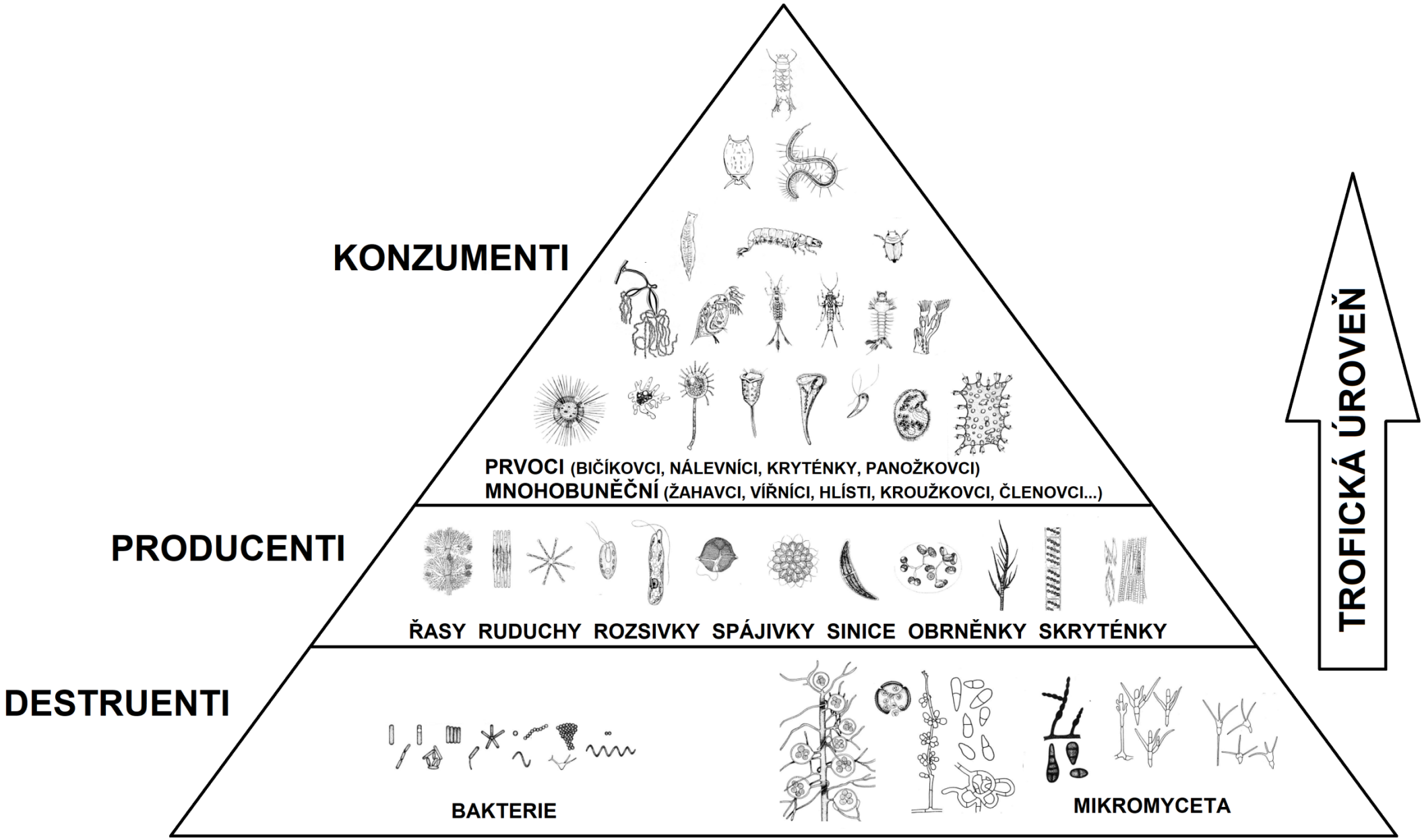
1. Odstranění organického uhlíku, **rozložitelné organické látky jsou substrátem** (potravou) pro směsnou kulturu mikroorganismů tvořící tzv. **aktivovaný čistírenský kal**
2. Rozklad organických látek probíhá až na **CO_2** → redukce objemu znečištění
3. Dochází k tvorbě dobře sedimentovatelných vloček kalu – **bioflokulaci,** do kalu se současně sráží nesedimentovatelné látky – voda se vyčeří
4. Část obsaženého dusíku a fosforu se stane součástí biomasy (těl) mikroorganismů tvořící kal, dochází tak k jejich odstranění s odváděným přebytečným kalem
5. Složité organické látky se rozkládají **působením enzymů** prostředí je velmi agresivní. Dochází tak např. k rozkladu léčiv, bytové chemie, barviv, polymerů…
6. Přítomné **nitrifikační mikroorganismy** mohou oxidovat **amoniakální dusík NH_4^+ na dusičnany**, jiné denitrifikační využít vzniklé dusičnany jako zdroj energie a převést je na **plynný N_2** tzv. **denitrifikovat → odstraňování dusíku**

BY NC SA

Aktivovaný kal

- Tvořen polykulturou mikroorganismů – jednobuněčných bakterií až po mnohobuněčné
- Organismy koexistují vzájemné symbióze ale i kompetici
- Zastoupení druhů je dáno podmínkami jako **pH, teplota, průměrné stáří kalu, zatížení kalu, obsahu některých látek, množství rozpuštěného kyslíku a solí**
- Většina organismů v kalu jsou **destruenti 90 %,** živí se rozkladem organických látek ve vodě
- Nízkomolekulární látky jsou vstřebávány přímo do MO, k štěpení složitějších vypouštějí do svého okolí exocelulární enzymy jako lipázy, esterázy, proteázy… Skupinu tvoří hlavně **bakterie**
- **5 % producenti** – Vytváří biomasu, fotosyntetyzující řasy a sinice, vyšší rostliny
- **5% konzumenti** živí se těly destruentů a producentů i jiným **dendritem** jedno i mnohobuněční jako: **bičíkovci, měňavky, kryténky, nálevníci, roztoči, želvušky, vířníci, žahavci…**
- Po zapracování kalu dochází spontánně k shlukování těchto organismů do vloček kalu
- V kalu jsou přítomny vláknité **houby, plísně, řasy** (pomáhají svými vlákny držet kal pohromadě)
- Vločka kalu funguje jako „malý bioreaktor“ zpracovávající organické látky ze svého okolí i odumřelé organismy

CC BY NC SA

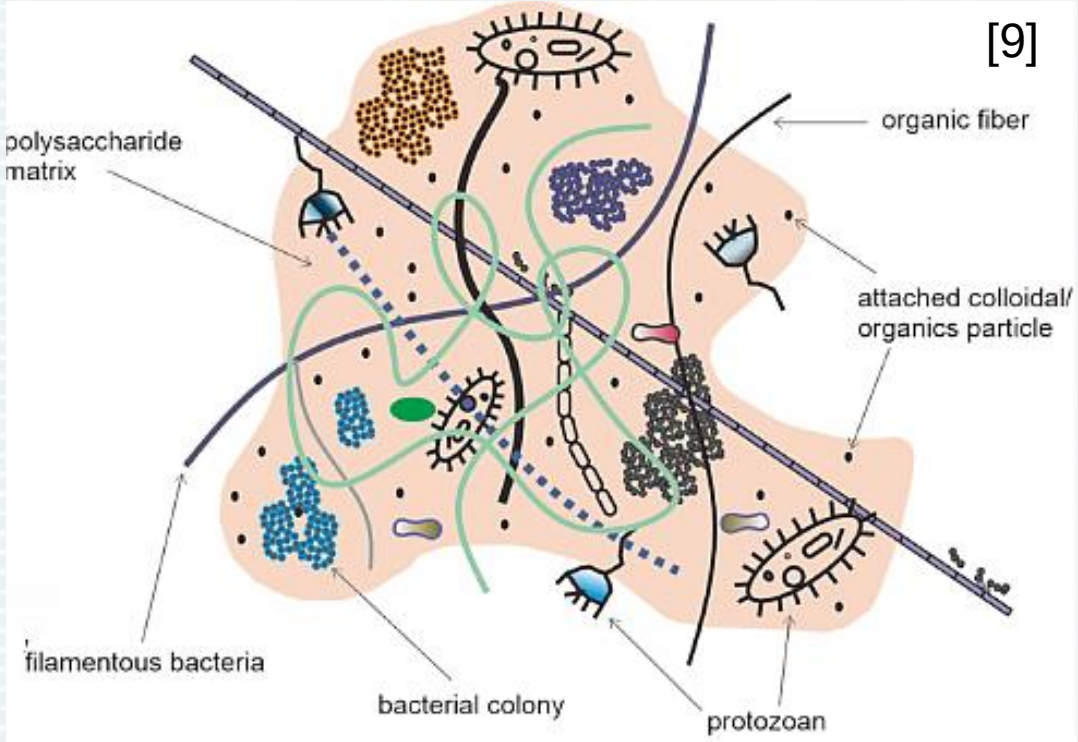

KONZUMENTI
PRVOCI (BIČÍKOVCI, NÁLEVNÍCI, KRYTÉNKY, PANOŽKOVCI)
MNOHOBUNĚČNÍ (ŽAHAVCI, VÍŘNÍCI, HLÍSTI, KROUŽKOVCI, ČLENOVCI...)
PRODUCENTI
ŘASY RUDUCHY ROZSIVKY SPÁJIVKY SINICE OBRNĚNKY SKRYTÉNKY
DESTRUENTI
BAKTERIE
MIKROMYCETA
TROFICKÁ ÚROVEŇ

BY NC SA

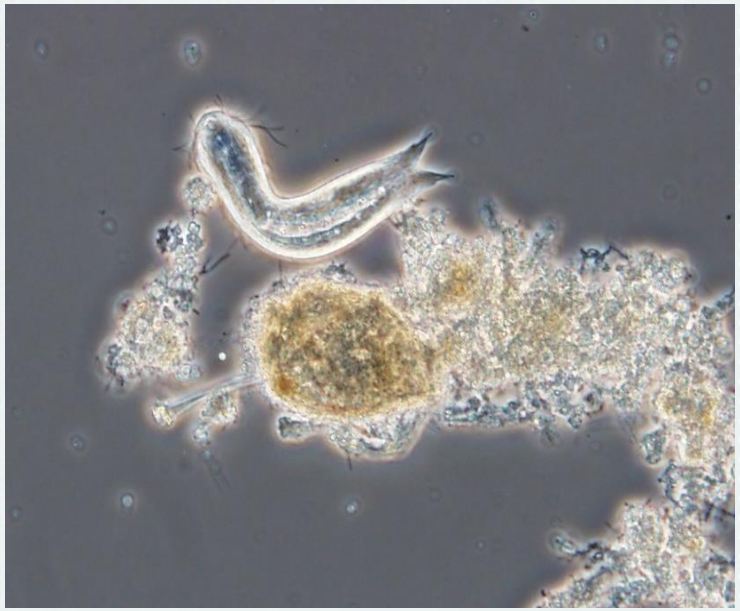
Aktivovaný kal

- Relativní zastoupení organismů závisí na stáří kalu → organismy se množí různou rychlostí
- Poměr mezi destruenty a konzumenty závisí na množství a povaze organických látek ve vodě
- Charakterizuje veličina **zatížení kalu: $kg.kg^{-1}.d^{-1}$**
- Množství odstranitelných organických látek vyjádřených jako **BSK_5** na kg sušiny kalu za den
- Dle zatížení rozděleno na nízce (0,1), středně (0,4) a vysoce zatížený kal (1,5)
- Největší druhová diverzita organismů u středního zatížení cca **0,3-0,5 $kg.kg^{-1}.d^{-1}$**
- Koncentrace kalu v biologickém stupni je **2-5 $kg.m^3$** → potřebný objem cca 0,8 m^3 na 1 kg BSK_5 za den

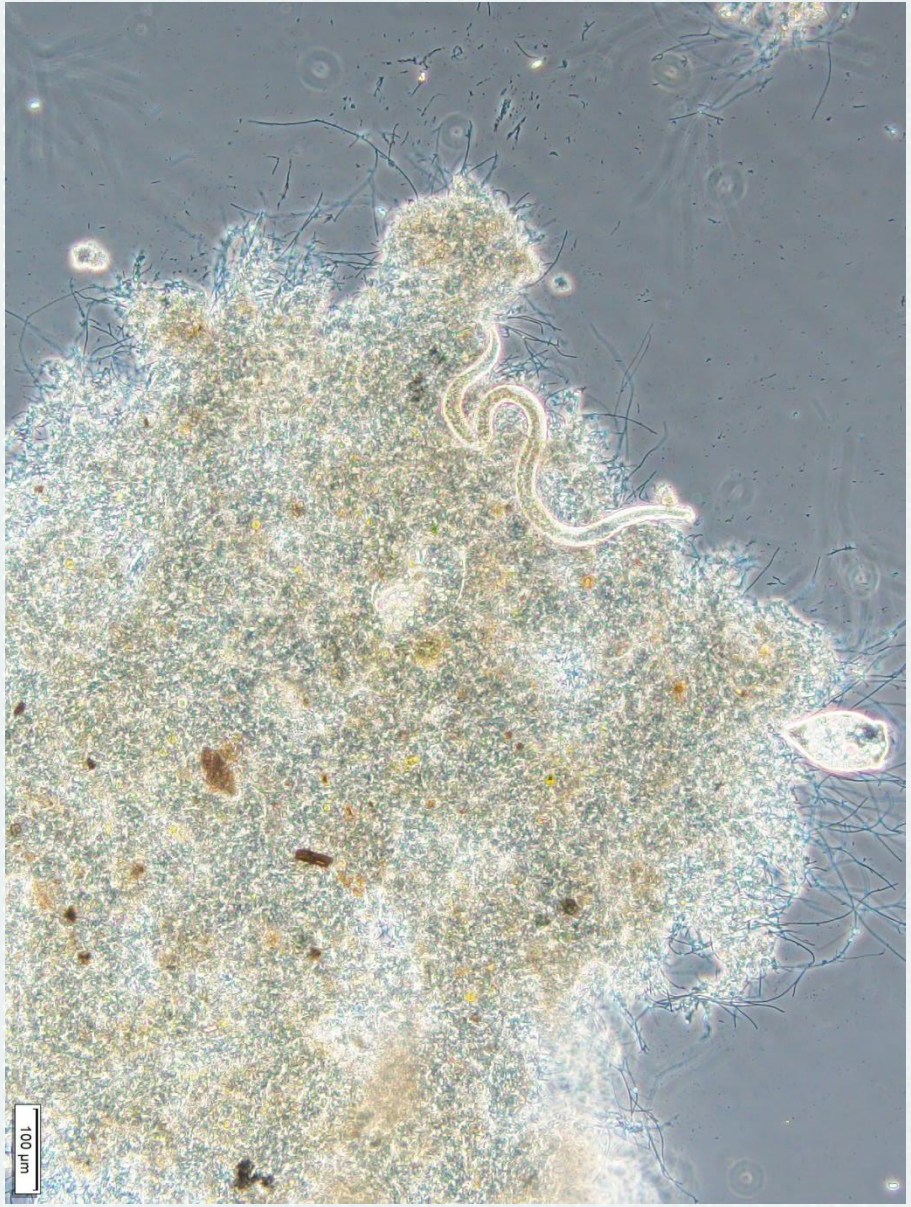
[9]



BY NC SA









[10
]

BY NC SA

Kalový index

- Při nesprávném nastavení podmínek v biologickém stupni dochází k přemnožení některých organismů a vzniku závad jako **rozpad vloček, zbytnění kalu, vnik pěny, flotace kalu, velká distribuce velikosti částic, pomalá sedimentace, zákal v odsazené vodě**.

- Jednoduchou provozní zkouškou chování kalu je stanovení **kalového indexu**:
- Objem kalu, který se usadí z 1000 ml směsi po 30 min, vztažený na sušinu kalu ve směsi → jednotka **g.ml^{-1}**
- **Dobře sedimentující kal KI < 100g.ml^{-1}**
- Zkouška současně ukáže **zákal vody,** rychlost sedimentace a obsah sušiny kalu
- Sedimentovatelnost vloček kalu je klíčová pro jeho oddělení od vyčištěné vody
- Koncentrace (sušina) sedimentací zahuštěného kalu po další nakládání s kalem





CC BY NC SA

Odstraňování znečišťujících látek

- Většina organismů v aktivaci je chemotrofní tj. využívají organický uhlík jako zdroj k syntéze biomasy a pro potřeby metabolismu.
- Žasy a sinice fotosyntetizují při spotřebě **anorganickéh**o uhlíku ve formě CO_2 **fotolitotrofie**
- MO jsou hlavně **aerobní organismy** potřebují **kyslík** rozpuštěný ve vodě
- Přítomné také **fakultativně aerobní denitrifikační bakterie** využívající místo kyslíku dusičnany a **anaerobní** metanové, sirné bakterie, manganaté a železnaté bakterie
- Mikroorganismy – destruenti vykazují **exocelulární metabolismus** - trávení složitých látek vně buňky vylučovanými enzymy a vstřebávání vzniklých degradačních produktů
- Některé organismy současně také intracelulární metabolismus – tvorba zásobních látek uvnitř → v období přebytku si tvoří zásoby (cukry, polyhydroxyalkanoáty, polyfosfáty)
- K růstu organismů musí být přítomné také další **nutrienty a stopové** prvky v OV nebývá problém
- Hlavní je obsah dusíku a fosforu ideálně v poměru **BSK_5:N:P = 100:5:1**
- Poměr vychází z průměrného zastoupení těchto prvků v tělech živočichů

cc BY NC SA

Potřeba kyslíku

Kyslík je potřeba k: Oxidaci organického uhlíku (dýchání) MO

Syntéze nové biomasy (asimilace uhlíku a nutrientů)

Nitrifikaci amoniaku

Spotřebu kyslíku na oxidaci organických látek vyjadřuje průměrné oxidační číslo uhlíku **AOX**

$$\mathrm{AOX} = 4 - 2\frac{\text{počet atomů kyslíku}}{\text{počet atomu uhlíku}}$$

Substrátem je metanol: $\mathbf{CH_3OH + 1{,}5O_2 \rightarrow 5CO_2 + 4H_2O}$ AOX=4-2*3/1 = **-2**

Substrátem je glukóza: $\mathbf{C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O}$ AOX= 4-2*12/6 = **0**

Záporná hodnota kyslík se spotřebovává, metabolismus látky je na kyslíku nezávislý, kladná kyslík vzniká (u sloučenin obsahujících více atomů kyslíku než uhlíku např. u kyseliny citronové)

U běžných komunálních vod je potřeba cca **0,5 kg kyslíku na oxidaci 1 kg uhlíku jako BSK_5** → **množství v 1,7 m^3 vzduchu**

CC BY NC SA

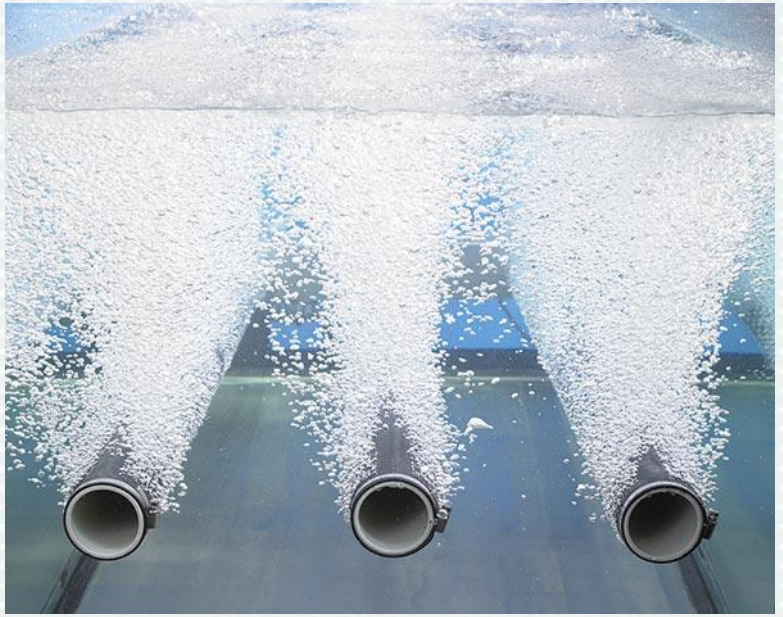
Aerace

- Obsah kyslíku ve vodě je **limitujícím faktorem rychlosti odstraňování organického znečištění**
- Intenzita provzdušňování a účinnost přestupu kyslíku je důležitý parametr aktivační nádrže
- Rychlost přestupu závisí na **velikosti bublin** a současně vytváření menších bublin je energeticky náročnější → intenzita aerace je kompromis mezi rychlostí odstraňování znečištění a náklady
- Běžně se dosahuje energetické náročnosti aerace cca **0,5-1 kWh na kg rozpuštěného O_2**
- Závisí na teplotě, hloubce nádrže a účinnosti aeračního elementu -**oxygenační kapacitě**
- Aerace navrhována na letní teplotu, kdy je rozpustnost kyslíku menší
- Účinnost rozpouštění kyslíku z bublin dosahuje **10-30 %** z teoretického množství
- Aerační systém zajišťuje také míchání aktivační nádrže
- Unikající bubliny stripují z vody metabolismem vznikající CO_2 (pomáhá udržet pH)
- Problematický je vznik infekčních a korozivních aerosolů nad hladinou, unikají také pachy

cc BY NC SA



[11]



[12]



[12]



cc BY NC SA

Odstraňování dusíku

- Vyplývá z potřeby omezení eutrofizace recipientu, limit pro vypouštění: **10-20 mg.dm^{-3}**
- Konentrace celkového dusíku na přítoku OV obvykle **50-70 mg.dm^{-3}**
- Dusík je obsažen částečně v organické jako aminokyseliny, proteiny i anorganické formě hlavně jako amoniakální ve formě **NH_4^+**
- Rozkladem složitějších látek v aktivaci je postupně prakticky veškerý dusík ve formě NH_4^+
- Během aerace, kdy je prostředí aerobní **bohaté na kyslík** probíhá také **mikrobiální oxidace amoniaku na dusitany** (nitritační bakterie *Nitrosomonas) probíhá reakce:*

$$2NH_4^+ + 3O_2 \rightarrow 2NO_2^- + 4H^+ + 2H_2O$$

- A dále prostřednictvím nitratačních bakterií z **dusitanů na dusičnany** (bakterie *Nitrobacter*):

$$2NO_2^- + O_2 \rightarrow 2NO_3^-$$

- Celkově:

$$NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + H_2O$$

BY NC SA

Denitrifikace

- Proces redukce dusičnanového dusíku na molekulární nebo oxid dusný
- Probíhá za **anoxických podmínek** (kyslík ve vodě pod 0,5 mg.dm^{-3}) tj**. bez aerace vody**
- Musí být přítomen organický substrát v **dostatečné koncentraci** (může být limitující)
- Zprostředkovávají denitrifikační bakterie, probíhá reakce:

Redukovaný substrát + NO_3^- → N_2 + oxidovaný substrát + energie

- Substrátem je v praxi např. metanol (příkrm):

3 CH_3OH + 6 NO_2^- → 3 CO_2 + 3 H_2O + 6 OH^- + 3 N_2 (dusík opouští aktivaci v plynné formě)

- Při denitrifikaci dochází k růstu alkality vody: $CO_2 + OH^- \rightarrow HCO3^-$
- Vliv má i pH, které při denitrifikaci roste
- Při nedodržení podmínek hrozí pouze redukce na **dusitany – toxické**
- Problém s mícháním pokud je řešeno pouze aerátory

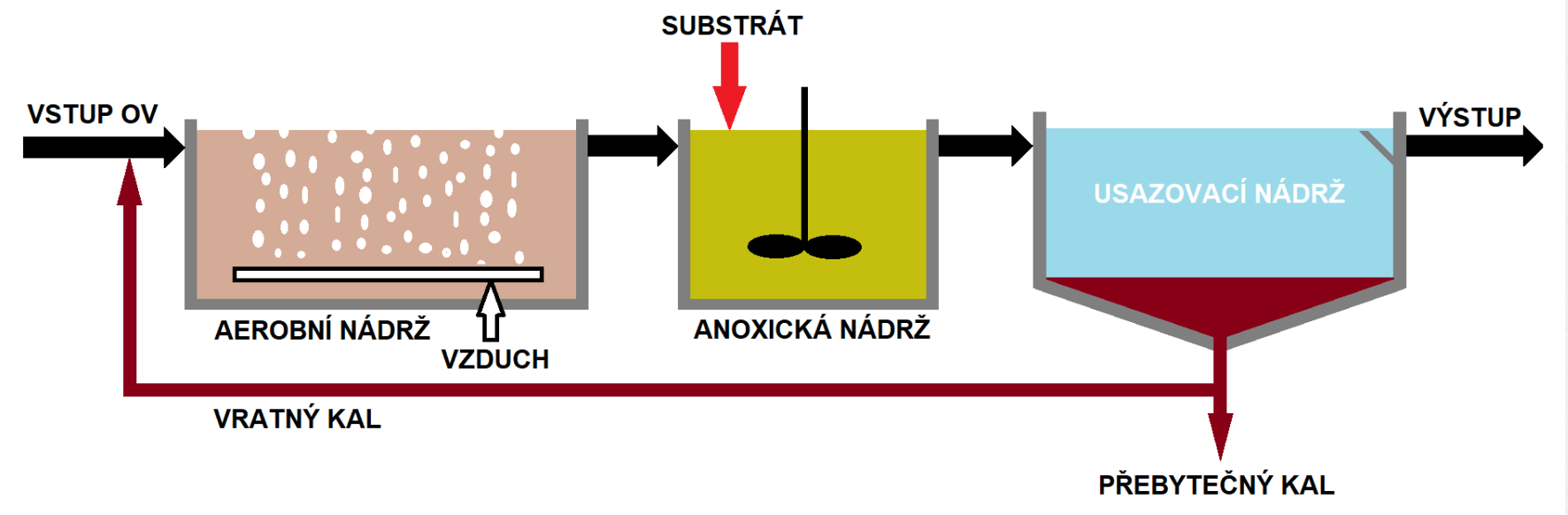
cc BY NC SA

Technologie odstraňování dusíku

- Schéma běžné ČOV se zařazením odstraňování dusíku komplikuje, mnoho možných řešení
- Nitrifikační bakterie se rozmnožují pomaleji, vyžadují **velké stáří kalu v řádu dní**
- Značný vliv teploty vody na jejich růst, v zimě je potřeba 2-3x větší stáří kalu
- Denitrifikační anoxický stupeň před nebo za aktivační nádrž (predenitrifikace, postdenitrifikace)
- Dle způsobu toku rozeznáváme systémy míchané, s postupným a pístovým tokem
- Velké čistírny OV pracují kontinuálně, jsou průtočné, se stálou rovnovážnou koncentrací látek, tzv. **prostorově segregované**, každý proces má své místo - nádrž
- Malé čistírny i diskontinuální provoz **časově segregované** procesy – vše v jedné nádrži, ale v různý čas

CC BY NC SA

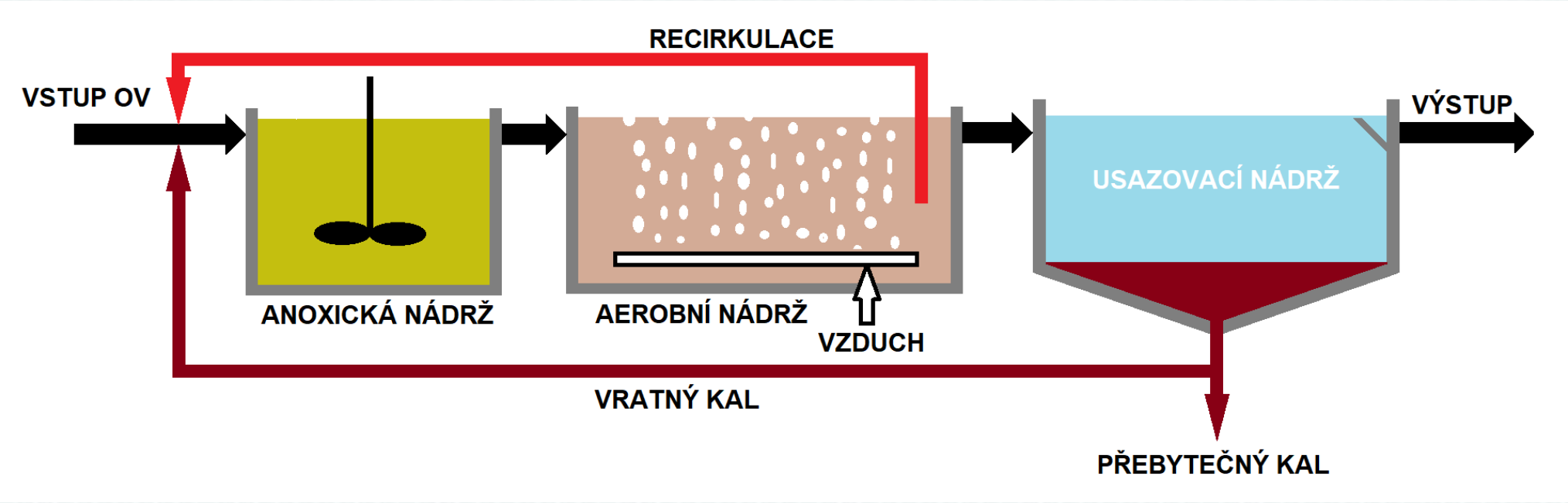
Postdenitrifikace



- OV prochází aerobním provzdušňovaným stupněm – aktivací, jsou odstraněny organické látky, proběhne nitrifikace amoniakálního dusíku na dusičnanový
- Voda i s kalem prochází do anoxické nádrže – bez provzdušňování, koncentrace kyslíku rychle klesne díky probíhajícímu metabolismu MO, **denitrifikační bakterie dále zpracovávají organický substrát, k oxidaci využívají dusičnany namísto kyslíku**, redukují se na plynný N_2
- Substrát je třeba dodávat externě (metanol, primární kal) většina využitelného uhlíku byla odstraněna již v aktivaci

cc BY NC SA

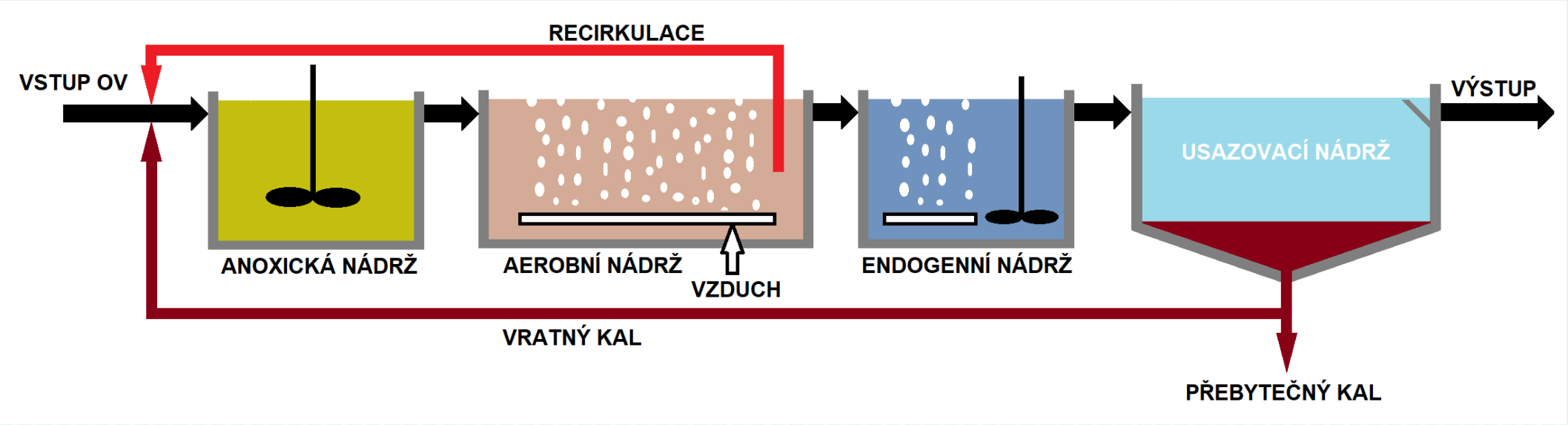
Predenitrifikace



- Časté uspořádání větších ČOV, k denitrifikaci se využívají organické látky ze vstupní OV, dusičnany vznikají až v následném stupni spolu s odstraněním organického znečištění
- Pro účinné odstranění amoniaku je nutný recirkulační poměr odpovídající 3-5 násobku průtoku OV systémem, proces nitrifikace a denitrifikace se virtuálně několikrát opakuje.
- Roste i průměrné stáří kalu, což pomáhá udržet nitrifikační bakterie v dostatečné koncentraci
- Nevýhodou je nutnost neustálého přečerpávání velkého objemu vody

cc BY NC SA

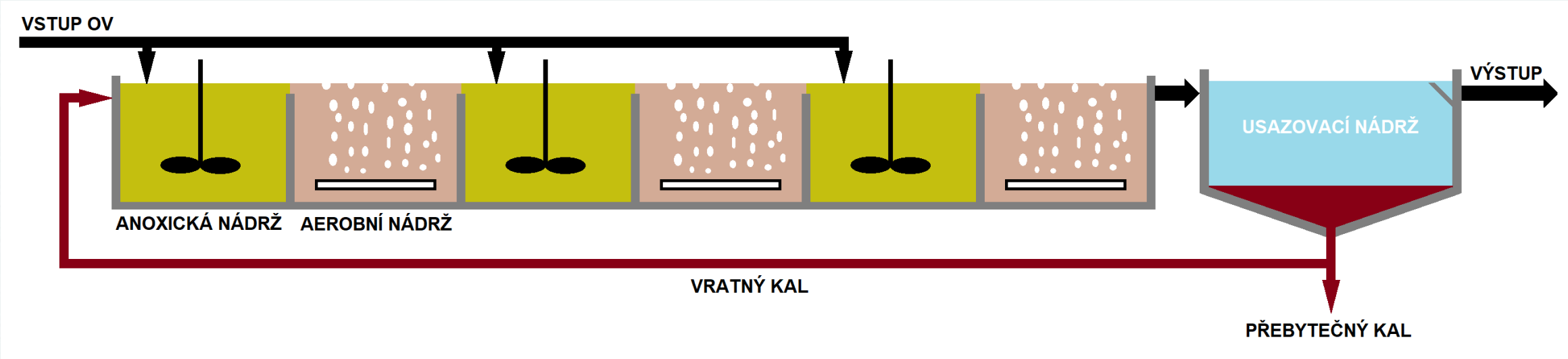
Třízónové uspořádání



- Stejný princip jako prenitrifikace, ale je zařazena třetí tzv. **endogenní nádrž**
- Nádrž je přerušovaně provzdušňována – cyklování oxyckých a anoxických podmínek
- Probíhá zde endogenní metabolismus MO, tj. spotřebovávání zásobních látek uvnitř MO
- Ve vodě je jich za aktivací nedostatek, ale obsažený kyslík a dusičnany umožňují dále respiraci zásobních látek. Ty suplují potřebu přídavného substrátu a redukují potřebu recirkulace
- MO zbavené zásobních látek po kontaktu s čerstvou OV zásobu obnovují → intenzifikace odstraňování organického znečištění

cc BY NC SA

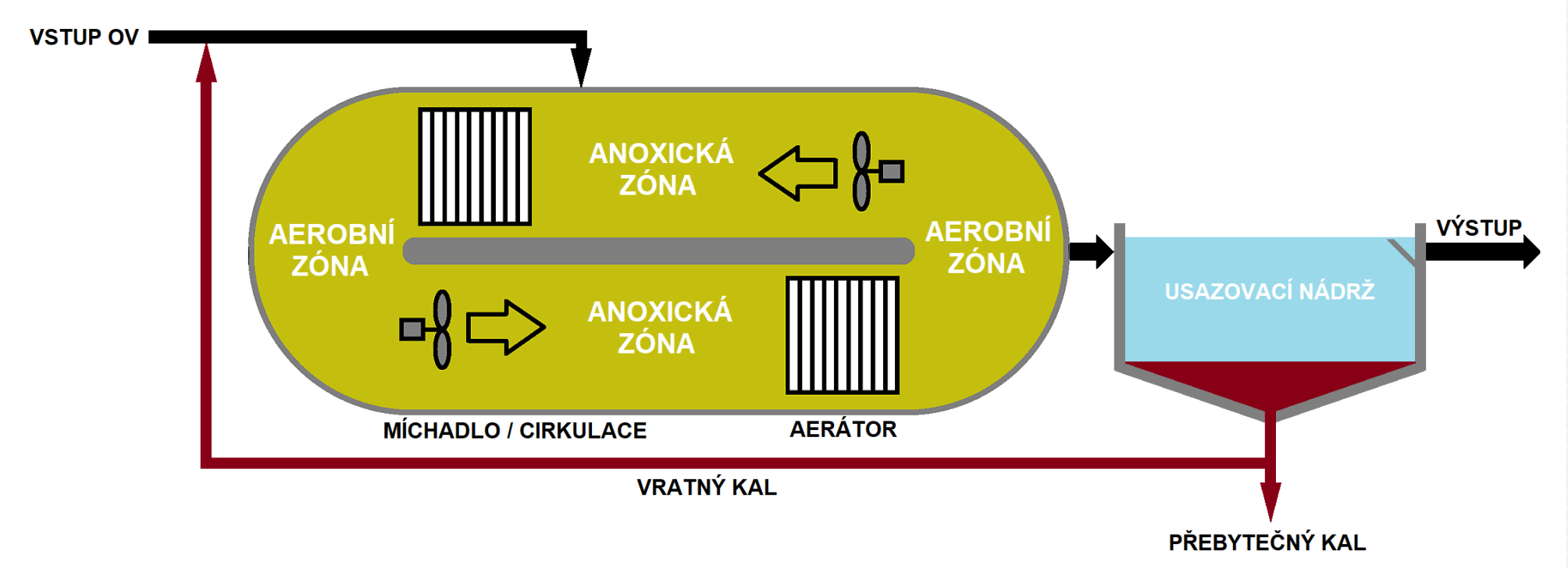
Multikomorové uspořádání



- Systém s postupným tokem, nahrazuje recirkulaci, přičemž cyklus nitrifikace a denitrifikace také proběhne opakovaně, s velkou účinností, používá se u velkých ČOV
- Substrátem je OV přiváděná do anoxických stupňů
- Objem nádrží může být stejný nebo se postupně zmenšuje stejně jako přívod OV
- Na výstupu z ČOV dusičnany jen z poslední nitrifikace naředěné vodou z předchozích stupňů, denitrifikace dobíhá během odsazování kalu
- Podmínky se v jednotlivých oddílech mohou lišit dle zdržné doby a množství substrátu
- Systém má značný objem což zajišťuje potřebné stáří kalu

cc BY NC SA

Oxidační příkop



- Voda v systému cirkuluje kolem aerátorů – aerobní podmínky, kyslík se rychle vyčerpá a voda přejde do anoxických podmínek – denitrifikace → mnoho opakování cyklu
- Typická je velká zdržná doba, systém je zřeďovací → dosažitelné výsledky závisí na poměru objemu cirkulující vody a průtoku OV, navrhováno pro nízké zatížení kalu – **umělá řeka**
- Princip podobný jako u předřazené denitrifikace, cirkulace celého objemu nahrazuje vnitřní cirkulaci pomocí čerpadla

BY NC SA



[13]

cc BY NC SA

Diskontinuální proces

- Označováno jako **SBR** (Sequencing Batch Reactor)
- Pro nejmenší (domovní ČOV od 2 EO do několika tisíc EO)
- Jedna nádrž je současně: **jímka na odpadní vodu, aerobním stupněm, anoxickým stupněm, sedimentační nádrží popř. i kalojemem**
- Fáze čištění OV nastávají v **různém čase**, zpravidla řízeno pouze činností aerátoru
- Pro omezený objem je tento typ citlivý na otravu organismů i hydraulické přetížení (navrhuje se na trojnásobek běžného průtoku)
- Stáří kalu může být značné, kal je dobře stabilizovaný, jeho objem minimální
- ČOV je málo citlivá na přerušení činnosti a proměnlivost nátoku organických látek
- I přes jednoduchost systém vykazuje velmi dobré výsledky a účinnost odstranění překonává velké čistírny odpadních vod,
- Za běžného provozu lze dosáhnout účinnosti odstranění **BSK_5 > 99 % N_{celk} > 85 % P_{celk} >70 %**
- Systém je současně velmi pružný, jednotlivé fáze mohou být dlouhé dle potřeby

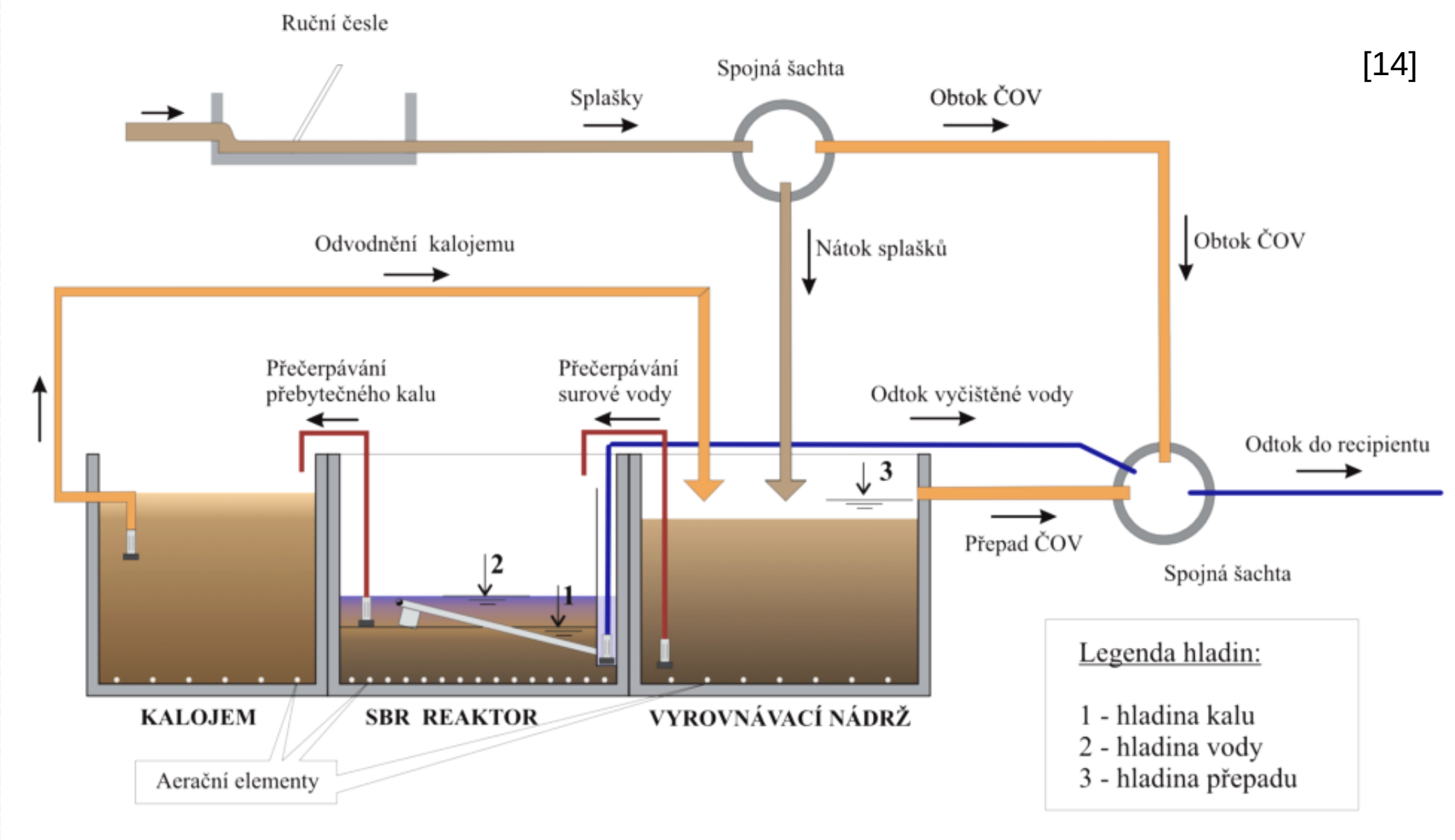
cc BY NC SA

SBR čistírny



- U malých ČOV řízeno jen časovým harmonogramem spouštění vzduchu z rozdělovače
- Přečerpávání vyčištěné vody a kalu řešen mamutkovými vzduchovými čerpadly
- Větší ČOV snímání výšky hladiny vody i kalu, mícháni pro lepší denitrifikaci, opakování cyklů
- Při nedostatku OV, vyčkávací fáze – periodické provzdušnění prevence anaerobnímu hnití kalu

cc BY NC SA

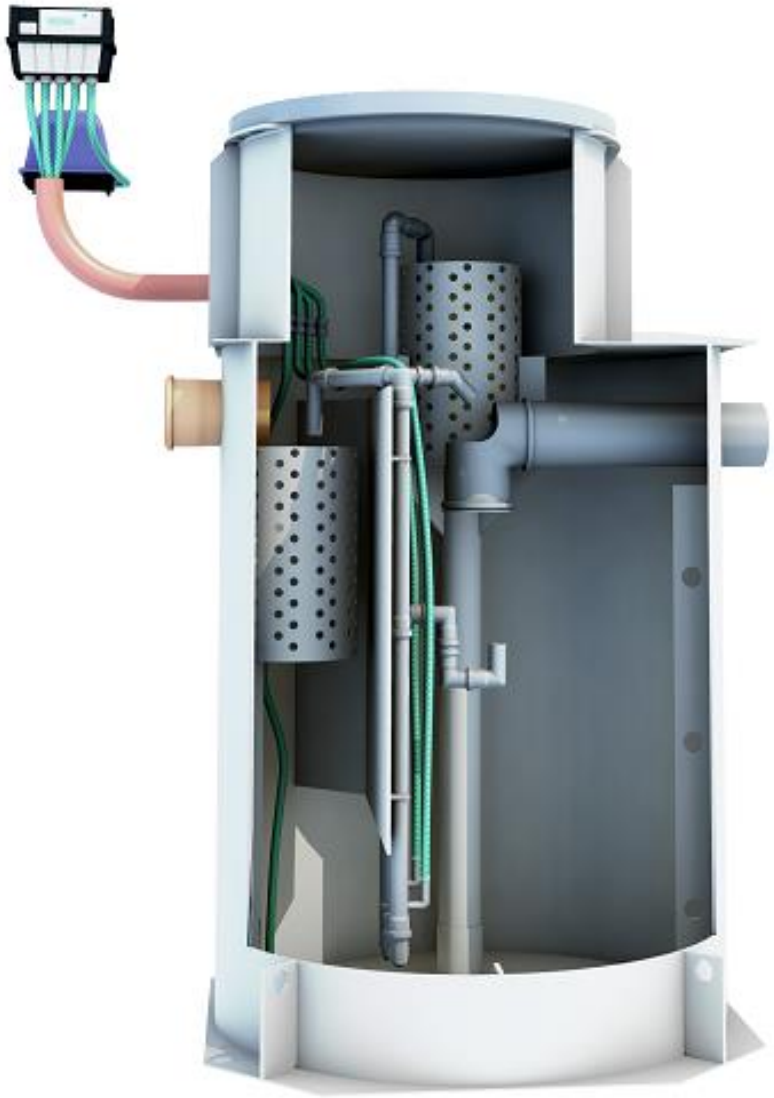


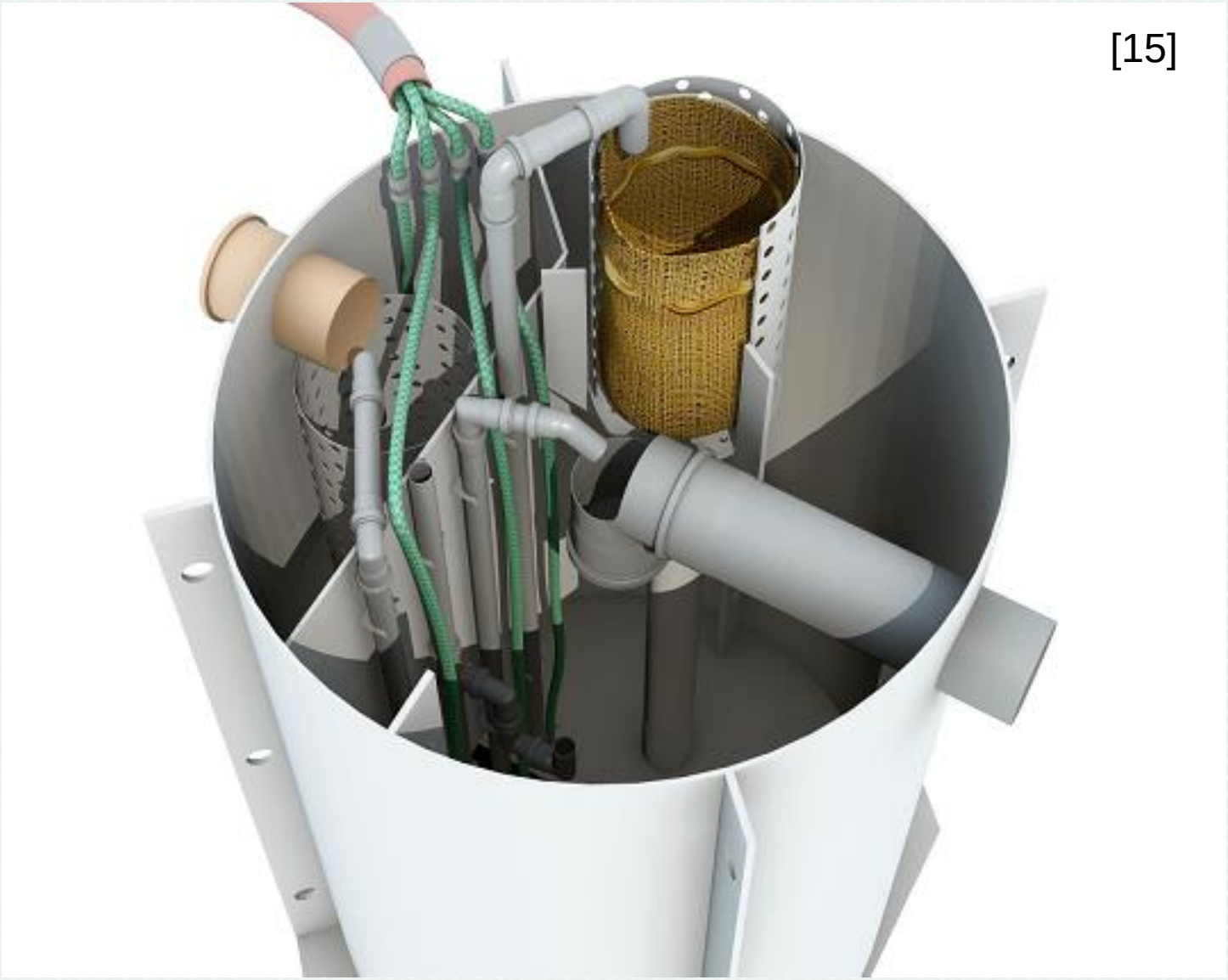
[14]

Uspořádání SBR čistírny pro 500 EO

BY NC SA

Domovní SBR ČOV 3-5 EO





[15]

cc BY NC SA

Odstraňování fosforu

- Fosfor jako významný biogenní prvek musí být z vody odstraňován
- **1 kg fosforu** ve vodním prostředí má potenciál růstu cca **115 kg zelených řas** (eutrofizace)
- Fosfor je **limitujícím prvkem pro rozvoj řas** a sinic ve vodě, limit pro vypouštění **1 mg.dm^{-3}**
- Technologie založena na biochemickém i chemickém principu
- Biochemický způsob intenzifikuje akumulaci fosforu v biomase kalu.
- Zvýšenou akumulaci fosforu umožňuje přítomnost **poly-P bakterií** rodu ***Acinetobacter***, které využívají **poly-fosfát jako zásobní látku**
- Fosfor je odstraněn s přebytečným kalem, stává se jeho součástí
- Vyžaduje zařazení **anaerobního stupně** – další nádrž s minimálním množstvím rozpuštěného i chemicky vázaného (dusičnany) kyslíku
- Substrát musí obsahovat **kyselinu octovou** (vzniká anaerobním rozkladem organických látek)

cc BY NC SA

Biochemické odstraňování fosforu

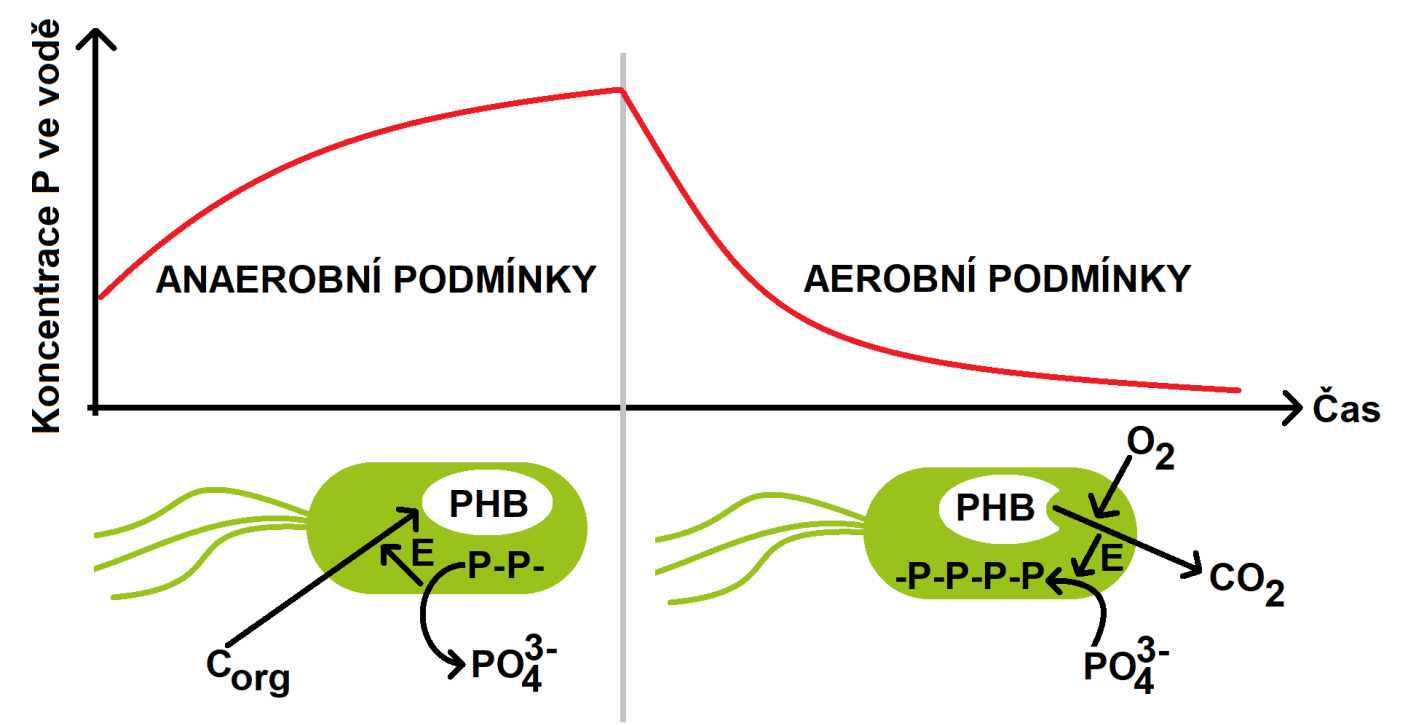
Princip:

- Bakterie za anaerobních podmínek získávají energii štěpením zásobního polyfosfátu a vytváří si zásobní látku – PHB (polyhydroxybutyrát) z organického substrátu obsaženého ve vodě (k. octová)

→Do vody se uvolňují fosforečnany

- Za aerobních podmínek se děj obrátí, PHB je metabolizováno a vzniklá energie je využita na syntézu polyfosfátu z fosforečnanů obsažených ve vodě

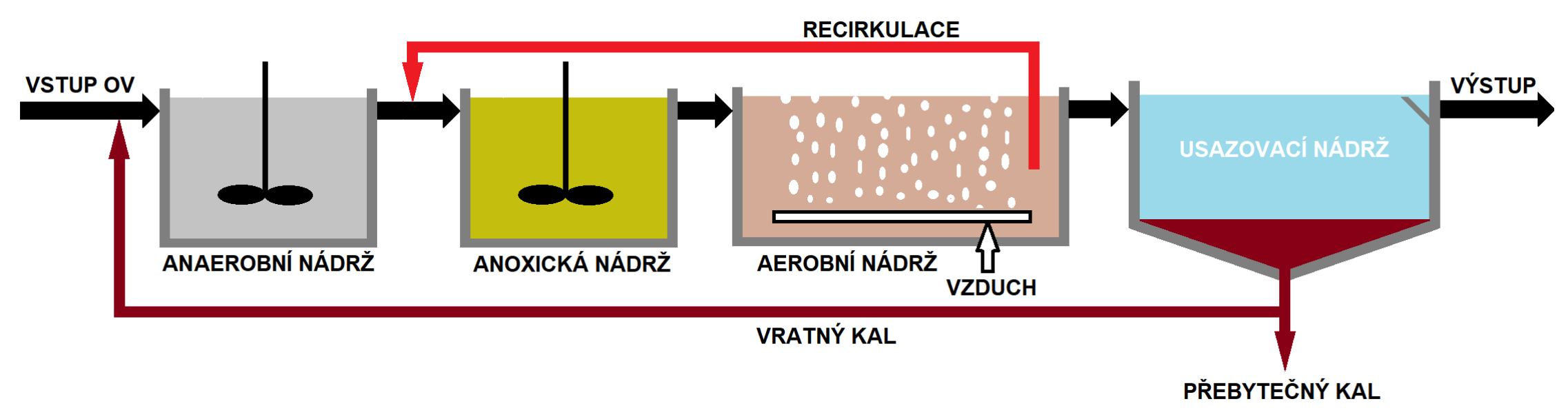
→Fosforečnany jsou z vody odstraňovány



Při vhodných podmínkách je akumulované množství fosforečnanu větší než uvolněné v prvním kroku

BY NC SA

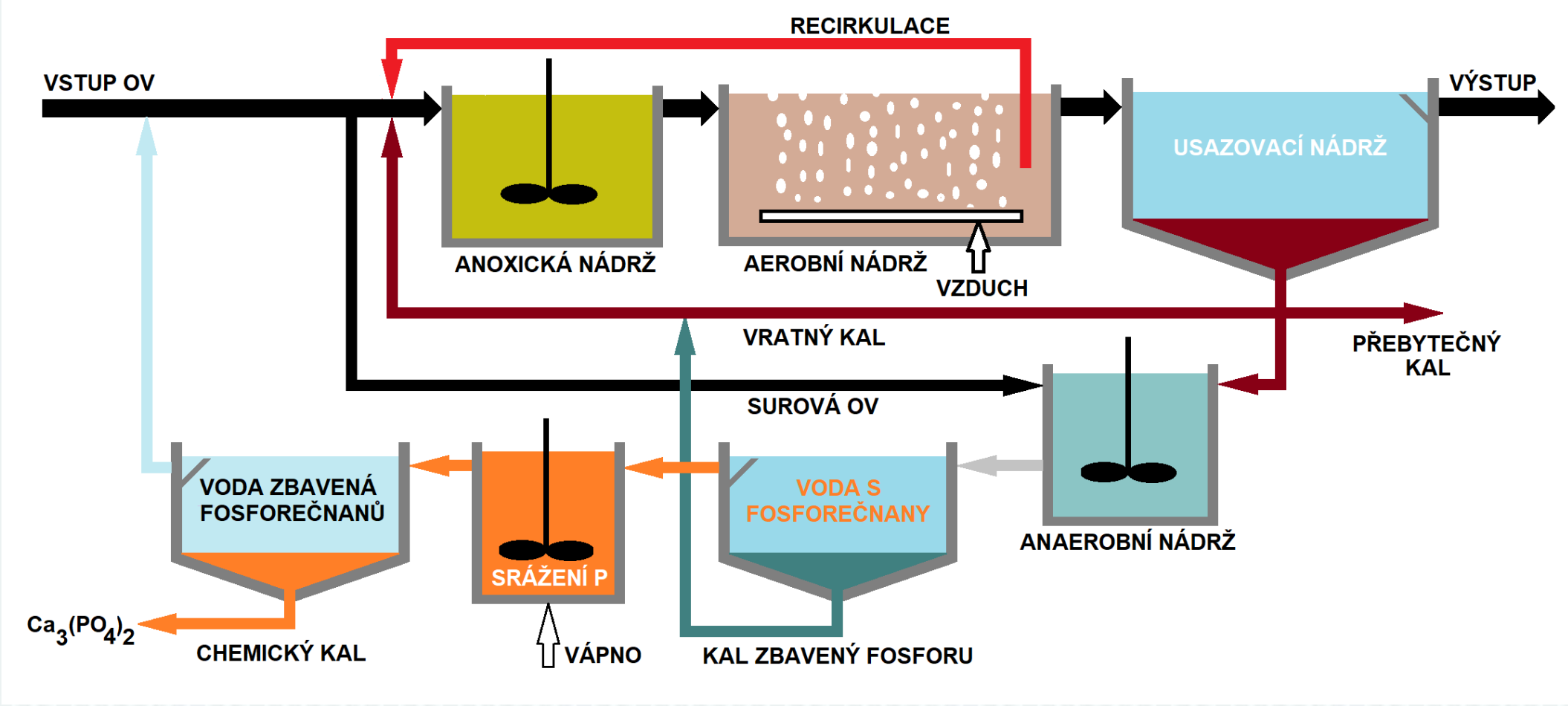
Odstraňován fosforu v hlavní proudu



- Kal bohatý na poly-P bakterie vstupuje do předřazené anaerobní nádrže, koncentrovaný kal již přichází prakticky bez dostupného kyslíku a neruší anaerobní podmínky nádrže
- Potřebný zdroj organického uhlíku přináší vstupní OV, probíhá uvolnění fosfátů z kalu
- Dále je funkce stejná jako u linky s předřazenou denitrifikací s recyklem
- V aerobních podmínkách dochází k akumulaci polyfosfátů, ty jsou odváděny s přebytečným kalem

cc BY NC SA

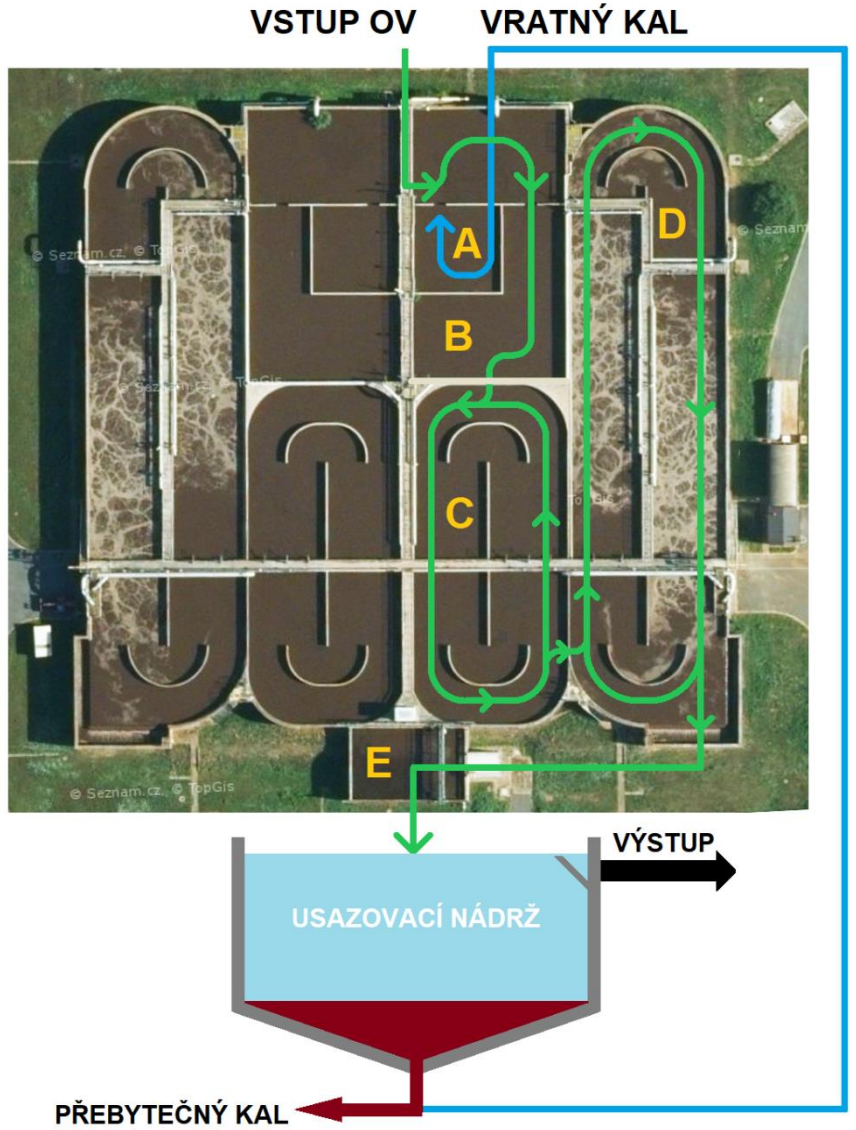
Odstranění fosforu ve vedlejším proudu



Fosforečnany jsou uvolněny přímo z kalu (koncentrát) kal bez fosforečnanů vrácen, fosforečnanový koncentrát je srážen vápnem na **fosforečnan vápenatý** a oddělen → **recyklace P z OV na hnojiva**

cc BY NC SA

Aktivace velké ČOV - BRNO MODŘICE



A: PREANOXICKÁ ZÓNA - REGENERACE KALU

B- ANAEROBNÍ ZÓNA - DEFOSFATACE

C- CIRKULAČNÍ ANOXICKÁ ZÓNA

D- CIRKULAČNÍ AEROBNÍ ZÓNA

E- ODPLYNĚNÍ



BY NC SA

Chemické srážení fosforu

- Technologie na biochemické odstranění fosforu je složitá a mnohdy nedosahuje potřebné účinnosti nad **80 %**
- Limit na vypouštění fosforu u velkých ČOV je **<1 mg.dm^{-3}**, v **OV běžně 5-10 mg.dm^{-3}**
- Potřebného účinku lze dosáhnout srážením fosforečnanů na nerozpustné sloučeniny
- Srážedlem je zpravidla **$FeCl_3$** nebo **$Fe_2(SO_4)_3$** pro praktickou **nerozpustnost $FePO_4$** ve vodě
- Srážedlo může být dávkováno přímo **na vstupu aktivace** (větší dávka) funguje také jako koagulant látek obsažených v OV
- Častěji je dávkováno **na výstupu aktivace** před vstupem na sekundární sedimentační nádrž
- Vysrážené fosforečnany se v obou případech **stanou součástí kalu** se kterým jsou odstraněny
- Použití je spolehlivé a univerzální od domovních po velké ČOV
- Kal se zvýšeným obsahem fosforečnanů **je surovinou** pro těžbu fosforu budoucnosti, pro kritický nedostatek fosforu pro přípravu minerálních hnojiv na Zemi

cc BY NC SA

Čistírenské kaly

- Konečný produkt odstraňování znečištění, tvořen anorganickou složkou, živými i mrtvými těly MO a nerozložitelným organickým znečištěním
- Produkce kalu je cca **50-60 g na EO za den** resp. 18-24 kg na EO ročně (sušina)
- Kal opouští ČOV po sedimentaci v sekundární sedimentační nádrži se sušinou cca 5 %
- Složení kalu z komunálních čistíren je na celé Zemi zhruba stejné
- Obsah organických látek dosahuje 70 %, anorganické látky (popel z kalu) má složení:

Složka	Praha	Plzeň	Brno	Složka	Praha	Plzeň	Brno
	(%)				(mg/kg)		
Al_2O_3	16,7	24,6	16	Ba	1 970	2 110	1 930
CaO	15,4	9	14	Co	193	175	234
Fe_2O_3	14,1	6,8	13,9	Cu	1 870	1 040	1 600
K_2O	1,35	1,58	1,64	Cr	52	378	540
MgO	2,37	3,05	2,64	Ga	21	46	36
MnO	0,124	0,156	0,083	Ni	165	190	292
NaO	0,523	0,701	0,756	Pb	271	275	257
P_2O_5	18,3	16,6	18,2	Rb	PMD	127	58
SO_3	3,66	3,37	2,68	Sr	1 480	780	1 200
SiO_2	25,9	32,4	28,5	V	235	290	189
TiO_2	0,831	0,796	0,78	Zn	5 270	8 740	6 780

[16]

cc BY NC SA

Zpracování kalů

- Kaly mohou ale nemusí být na ČOV tzv. **stabilizovány a hygienizovany**
- Stabilizací se rozumí odstranění všech rozložitelných látek tj. kal již dále není potravou pro MO
- **Aerobní stabilizace**→ proces aerobního odstranění organických doběhne až do konce, v provzdušňovaném kalojemu, **stabilizační nádrži (odstranění cca 65 % organiky)**
- Alternativou je **anaerobní stabilizace neboli vyhnívání**, na bioplynové stanici, jsou odstraněny prakticky veškeré organické látky v kalu (90 % i více), vzniká využitelný **bioplyn**
- Hygienizací se rozumí snížení **počtu patogenů v kalu** (kal je infekční materiál)
- U malých ČOV se kal buď nehygienizuje a odváží se na větší čov ke zpracování nebo se míchá s vápnem → pH stoupne na 13 a současně se kal zahřeje
- Na velkých ČOV hygienizace: **teplem (pasterizace), sušením, termofilní anaerobní digescí**
- Za hygienizační metodu se považuje i **průmyslové kompostování** (v reálu sporné)
- Raritně **termofilní aerobní astabilizace** – intenzivní oxidace vedoucí až k samozářevu kalu na pasterizační teplotu (nutný přívod čistého kyslíku) ČOV Bílovice nad Svitanou

BY NC SA

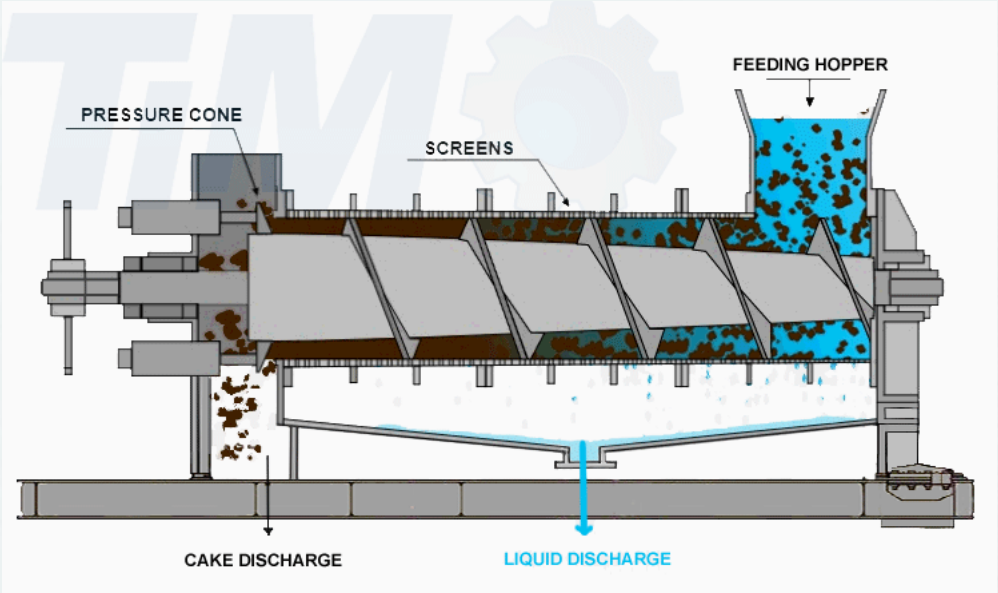
Odvodňování kalu

- Pro další manipulaci s kalem i jeho využití je nutné odvodnění ideálně na sušinu nad 20 %, poté je kal v **pastovitém netekutém stavu** a nemusí být skladován v nádržích
- Samotížné odvodňování nevede k vyšším sušinám než 8 %
- Pro účinné odvodnění se přidávají **flokulanty** (organické polymery)
- Kal je poté možné dehydratovat mechanickým vymačkáváním na **šnekových a sítopásových lisech a kalolisech**, sušina stoupá obvykle **do 20-25 %** → objem 5x klesne
- Spotřeba energie na dehydrataci kolem 0,3-0,5 $kWh.m^{-3}$ oddělené vody
- Další snížení obsahu vody vyžaduje **sušení kalu**
- **Sušení energeticky neúnosné**, při počáteční sušině 20 % spotřeba cca 3,7 $MWh.\ t^{-1}$ kalu)
- **Příklad:** k zisku **1t** suchého kalu v elektrické sušárně je potřeba v elektrárně spálit cca 2,2 t hnědého uhlí (vznikne 220 kg popela a 4,2 t CO_2), přičemž vzniklý kal má výhřevnost hnědého uhlí

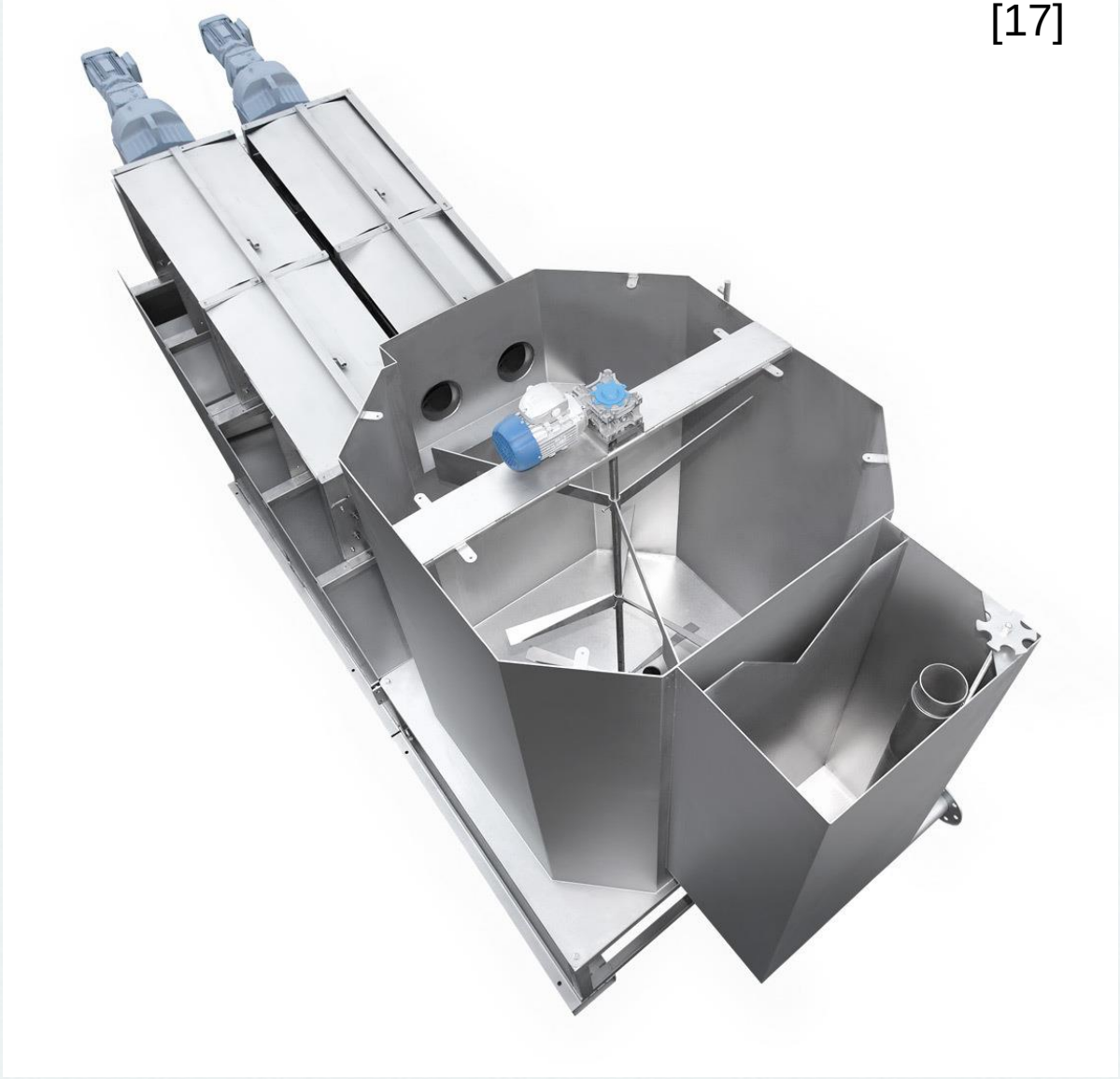
  → **mokré ale mnohdy i suché kaly nejsou palivem jejich energetický obsah je záporný**
- Výjimkou je **solární sušení kalů** – energie je zdarma, energetický obsah se může uplatnit

CC BY NC SA





[17]



Šnekový dehydrátor kalu s flokulací kalu

BY NC SA

Solární sušení kalů

- Nejstarší způsob sušení kalů (sušené kravince jako palivo v Pákistánu a Indii již tisíce let)
- Dnes **znovuoběvený způsob sušení** (po konstrukci desítek typů sušáren na elektřinu a plyn)
- V českých klimatických podmínkách je **roční úhrn solární energie 1100 kWh.m^2**
- **Z 1 m^2 lze solárně odpařit cca 650 dm^3 vody** (s vyloučením srážek)
- Solární sušárna kalů je konstrukčně shodná se skleníkem (jen má betonovou podlahu)
- Navrhováno na 8-15 EO na m^2 plochy → skleník **10x30m stačí pro cca 3000 obyvatel**
- Kal po usušení nad 90 % sušiny je považován za **hygienizovaný**, pomáhá také UV složka záření
- Prostor lze současně využít ke skladování sušeného kalu
- Spotřeba energie jen na strojní obraceč kalu cca 20-30 kWh.t^{-1} sušiny kalu
- **40-50 x méně energeticky náročné** než konvenční sušárny
- Kal se několikrát denně obrací a současně posune, **sušárna je průběžná**, na konci je kal suchý
- V ČR nově na ČOV Litovel (40 000 EO) plocha 2800 m^2 tj 14,5 EO na m^2

cc BY NC SA

[18]











BY NC SA

Využití kalů

- Využití komplikuje infekčnost a obsah těžkých kovů, léčiv, hormonů, proměnné složení
- Uplatnění v zemědělství jako hnojivo (legislativně pro malého zemědělce nezvladatelné)
- Jako součást kompostů/ vyráběných substrátů
- Suchý jako palivo, v Brně spalování (likvidace) v cementárně Mokrá-Horákov
- Jako zdroj uhlíku pro bioplynové stanice (spolu s primárním kalem na velkých čov)
- Jako zdroj fosforu – na vzestupu, v některých zemích (Německo) získávání fosforu již povinné
- Teoreticky jako zdroj polyhydroxybutyrátů pro plastikářské využití
- Počítá se se zřízením regionálních kalových center – krajských a centralizované zpracování

CC BY NC SA

Zdroje

1. NOVOTNÁ, Ivana. *STUDIE VÝVOJE PRODUKCE ODPADNÍCH VOD V URBANIZOVANÉM POVODÍ*. Diplomová práce. Praha: ČVUT, 2020.
2. THE OPEN UNIVERISTYY. *Understanding water quality*. Online. 2024. Dostupné z: https://www.open.edu/openlearn/nature-environment/environmental-studies/understanding-water-quality/content-section-0?active-tab=description-tab. [cit. 2024-04-13].
3. VÍTĚZ, Tomáš. *TECHNIKA PRO ZPRACOVÁNÍ ODPADŮ: Čistírny odpadních vod*. Brno, 2015. Výuková prezentace. Mendelova univerzita v Brne.
4. SEDLÁČEK, Michal. Koncová odlehčovací komora kmenové stoky C v Praze – Bubenči. *Stavebnictví* [online]. Praha, 2012, (47), 1-4 [cit. 2024-04-13]. Dostupné z: https://ko-ka.cz/wp-content/uploads/2019/03/2012_06_STAVEBNICTV%C3%8D-Koncov%C3%A1-odleh%C4%8Dovac%C3%AD-komora-stoky-C.pdf
5. DRUHÉ BRNO. *Odlehčovací komora Dalimilova*. Online. 2016. Dostupné z: https://druhebrno.cz/Tema/Odleh%C4%8Dovac%C3%AD%20komora%20Dalimilova. [cit. 2024-04-13].
6. ASIO A.S. *ODLEHČOVACÍ KOMORY AS-ŠOK, AS-BALOK*. Online. 2024. Dostupné z: https://www.asio.cz/cz/p/49.sterbinove-odlehcovaci-komory-as-sok. [cit. 2024-04-13].
7. SIGMA PUMPY HRANICE, S.R.O. *SIGMA - PRESS kompletní (plastová nádoba, litinové čerpadlo EFRU, automatizace, armatury)*. Online. 2024. Dostupné z: https://www.sigmashop.cz/sigma-press-kompletni-plastova-nadoba-litinove-cerpadlo-efru-automatizace-armatury. [cit. 2024-04-13].
8. VACUUM GLOBAL. *RoeVac- venkovní podtlakové systémy*. Online. 2024. Dostupné z: https://vg-podtlak.cz/podtlakove-systemy/podtlakove-systemy-roevac/roevac-venkovni-podtlakove-systemy. [cit. 2024-04-13].
9. KHADIR, Ali. *Biological Approaches in Dye-Containing Wastewater* [online]. In: . Springer, 2022, s. 119–153 [cit. 2024-04-13]. Dostupné z: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-981-19-0545-2_5
10. EBS. *Microbiology Gallery*. Online. 2023. Dostupné z: https://www.ebsbiowizard.com/resources/micro-gallery/. [cit. 2024-04-13].
11. CENTROPROJEKT. *Provzdušňovací systém na ČOV Kladno* [online]. 2020 [cit. 2024-04-13]. Dostupné z: https://centroprojekt.cz/reference/invent-provzdusnovaci-system-cov-kladno/
12. SCHÜTH. *Environmental Technology Schüth Aeration Systems*. 2023. Dostupné z: https://schueth.de/en/produkte/umwelttechnik/. [cit. 2024-04-13].
13. JIHOČESKÝ VODÁRENSKÝ SVAZ. *Obnova ČOV dolní dvořiště*. 2010. Dostupné z: https://www.jvs.cz/informujeme/vyznamne-dotovane-stavby/obnova-cov-dolni-dvoriste. [cit. 2024-04-13].
14. TOPOLWATER. *MONOBLOK – T*. 2023. Dostupné z: https://www.topolwater.com/produkty/obecni-cov/monoblok-t/. [cit. 2024-04-13].
15. ASIO A.S. *Čistírna odpadních vod AS-MONOcomp*. 2023. Dostupné z: https://www.asio.cz/cz/p/1.cistirna-odpadnich-vod-as-monocomp. [cit. 2024-04-13].
16. Fuel-energy properties of stabilized sewage sludge. In: Pohořelý, Michael, Tomáš Durda a Jaroslav MOŠKO. Hustopeče: Odpadové fórum, 2015, s. 1-8. ISBN ISBN: 978-80-85990-26- 3.
17. MIVALT. *DEWATERING SCREW PRESS MP-DW*. 2023. Dostupné z: https://www.mivalt.cz/en/machines/dewatering-screw-press-mp-dw. [cit. 2024-04-13].
18. HUBER TECHNOLOGY. *HUBER Solar Active Dryer SRT*. 2024. Dostupné z: http://www.hubersa.com/products/sludge-treatment/sludge-drying/huber-solar-active-dryer-srt.html. [cit. 2024-04-13].

CC BY NC SA

Magisterský studijní program JADERNÁ ENERGETIKA vznikl za přispění



Financováno Evropskou unií
NextGenerationEU



NÁRODNÍ PLÁN OBNOVY



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

NPO_VUT_MSMT-16609_2022

CC BY NC SA


VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ
V BRNĚ

Financováno Evropskou unií
NextGenerationEU

NÁRODNÍ PLÁN OBNOVY

MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FAKULTA CHEMICKÁ

FAKULTA STAVEBNÍ

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

Přednáška magisterského studijního programu JADERNÁ ENERGETIKA

Technologie a analýza vody

12. Koroze ve vodném prostředí

Fakulta chemická

Silvestr Figalla

17.4.2024

CC BY NC SA

Koroze

- Jakákoliv degradace vlastností vlivem vnějšího prostředí
- Ročně na boj s korozí připadá cca 4-5 HDP vyspělých států – vše se neustále pomalu rozpadá
- V technické praxi jde zejména o korozi kovů – oceli, betonu a plastů, památková péče a architektura rovněž ztráta estetických vlastností
- **Podle příčiny rozlišujeme typy koroze:**
  - Chemická
  - Elektrochemická – galvanická
  - Biokoroze
  - Fotokoroze
  - Fyzikální- radiace, teplo
  - Mechanická – abraze





cc BY NC SA

Chemická koroze kovů

- Přírodní vody jsou málo kdy natolik agresivní, aby se kovové materiály přímo rozpouštěly
- **Chemická koroze kovů** ve vodném prostředí **vzácná** je pro ni charakteristické, že probíhá i v nevodivém prostředí a v celé ploše – **plošná koroze**
- Týká se hlavně procesního vybavení v chemickém průmyslu, **spalinovým cestám** vystavených kyselým kondenzátům (SO_2, CO_2, HCl, HF…)
- Běžné je **působení amoniaku na měď** a její slitiny za vniku vodorozpustných měďnatých komplexů (amoniak dávkován jako protikorozní činidlo v I.O), čpavkové chlazení





Kouřovod cihlářské pece spaliny s obsahem SO_2 a HCl

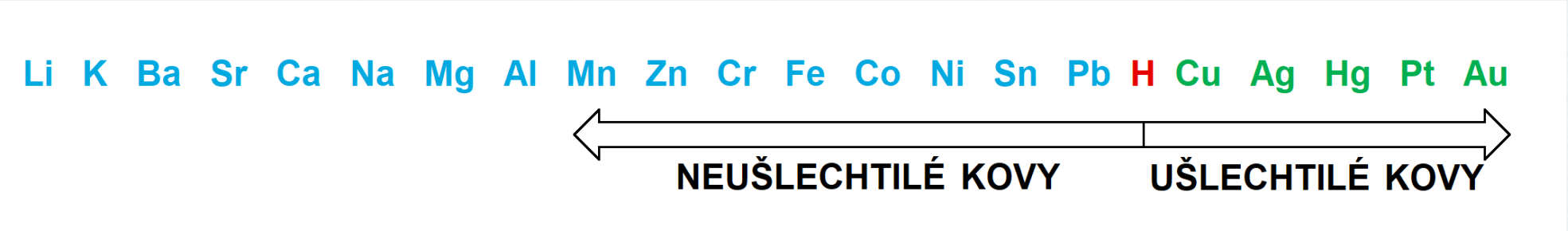
cc BY NC SA

Podmínky pro vznik elektrochemické koroze

- Ve vodném prostředí prakticky vždy kombinace **chemického a elektrochemického vlivu**
- **Vodné prostředí tvoří elektrolyt umožňující elektrochemické děje**
- Přítomnost elektrochemického článku – potenciálový rozdíl → průchod galvanického proudu
- Vodivé spojení mezi částí vystupující jako anoda a katoda
- Přítomnost depolarizátoru – kyslík, vodík
- Vhodné pH, vznik rozpustných nebo nesoudržných korozních produktů
- Vždy se **rozpouští-koroduje část vystupující jako anoda**
- O tom co bude anodou rozhoduje tzv. **ušlechtilost kovu – méně ušlechtilý je anodou**
- Kovy seřazeny v Beketovově řadě redoxních potenciálů:
- Redox **potenciál vodíku zvolen jako nulová hodnota** → kovy s redox potenciálem $E_0<0$ označovány jako neušlechtilé a s $E_0>0$ ušlechtilé

cc BY NC SA

Elektrochemická řada kovů



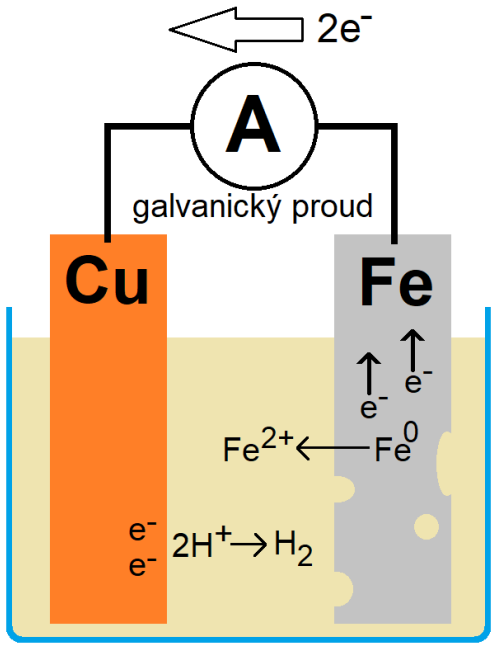
- Méně ušlechtilý kov (více vlevo) ve spojení s ušlechtilejším je **anodou**
- Vzniká **elektrický článek** na každém kovu probíhá **tzv. poloreakce**
- Ušlechtilejší kov je redukován méně ušlechtilým, který se naopak rozpouští např: $Cu^{2+} + Fe \rightarrow Cu + Fe^{2+}$
- Články vznikají u samotné oceli (litině) jako dvojice **železo-uhlík** nebo ve slitinách (kovy mají krystalický charakter, slitiny jsou směsí krystalů)
- Rozhoduje co je elektrolytem, ve vodném a půdním prostředí jde hlavně o roztok kyseliny uhličité (CO_2 rozpuštěné ze vzduchu, vzniklé metabolickou aktivitou organismů)
- Množství kyseliny uhličité je jedním z limitujících faktorů rychlosti koroze

	elektroda:	potenciál (V):
Li	Li/Li^+	- 3,04
K	K/K^+	- 2,92
Ca	Ca/Ca^{2+}	- 2,84
Na	Na/Na^+	- 2,71
Mg	Mg/Mg^{2+}	- 2,36
Al	Al/Al^{3+}	- 1,68
Zn	Zn/Zn^{2+}	- 0,76
Cr	Cr/Cr^{3+}	- 0,74
Fe	Fe/Fe^{2+}	- 0,44
Sn	Sn/Sn^{2+}	- 0,14
Pb	Pb/Pb^{2+}	- 0,13
H_2	H/H^+	0,00
Cu	Cu^{2+}/Cu	+ 0,34
Ag	Ag^+/Ag	+ 0,80
Hg	Hg^{2+}/Hg	+ 0,85
Pt	Pt^{2+}/Pt	+ 1,19
Au	Au^{+3}/Au	+ 1,42

[1]

CC BY NC SA

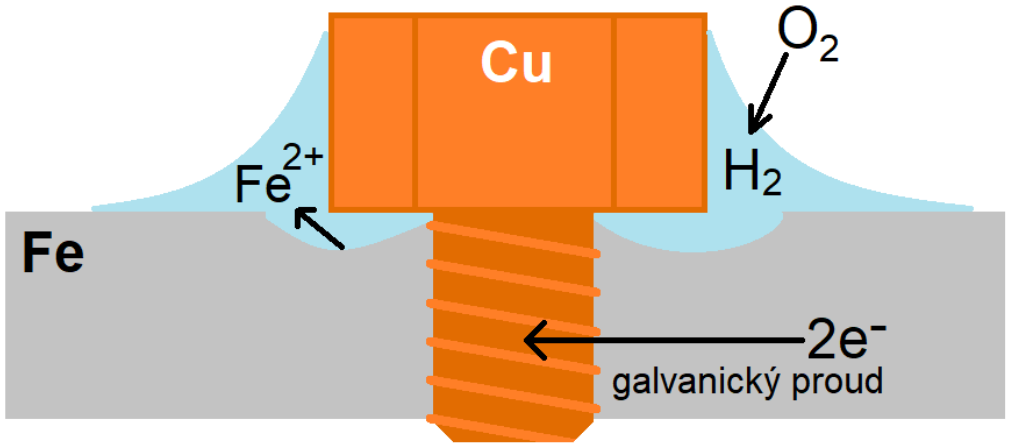
Galvanický článek



Fe je anodou
poločlánková reakce:
$Fe^0 - 2e^- \rightarrow Fe^{2+}$ železo se oxiduje - rozpouští

Cu je katodou
poločlánková reakce:
$2e^- + 2H^+ \rightarrow H2$ vzniká vodík z kyselého elektrolytu

Vznik elektrolytu:
$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 \rightarrow H^+ + HCO_3^-$



- Měděná anoda se pokryje vyloučeným vodíkem → tzv. se polarizuje, dojde ke snížení rozdílů potenciálů (vodík má menší než měď) děj se zpomalí nebo zastaví
- Neplatí pokud je přítomen **depolarizátor** tj. něco co spotřebuje vodík na povrchu
- Depolarizátorem nejčastěji **rozpuštěný kyslík** dle reakce: **$0{,}5O_2 + H_2 \rightarrow H_2O$**
- **Důsledkem je vliv množství kyslíku ve vodě na rychlost elektrochemické koroze**

BY NC SA

Vznik galvanické články a koroze

- Galvanický článek vzniká vždy při spojení dvou různých kovů nebo i stejných kovů odlišného složení např. mosaze s různým obsahem zinku, různé třídy oceli nebo jakosti hliníku
- Vliv má i velikost elektrod
- **Typickým příklady jsou:**


[2]


[3]

Odlišný spojovací materiál

Spojení nerezu s běžnou ocelí

Ocelové šrouby na hliníku

Ocelový spojovací materiál na měď

Mosazné armatury nebo fitinky připojená na ocelové potrubí

Spoje pájené cínem na měděných rozvodech

Měděná těsnění vysokotlakých aparatur na oceli

Sváry obecně, nejvíce vidět na nerezových ocelích – reznou, (odmísení oceli, vstup uhlíku)

cc BY NC SA









BY NC SA

Kompatibilita materiálů

Materiál	Hliník (Al)	Olovo (Pb)	Měď (Cu)	Zinek legován titanem (TiZn)	Korozi-vzdorná ocel (nerez)	Zinkový žárový povlak oceli	Uhlíko-vá ocel
Hliník (Al)	+	O	−	+	+	+	−
Olovo (Pb)	O	+	+	+	+	O	−
Měď (Cu)	−	+	+	−	+	−	−
Zinek legovaný titanem (TiZn)	+	+	−	+	+	+	−
Korozivzdorná ocel (nerez)	+	+	+	+	+	+	+
Zinkový žárový povlak oceli	+	O	−	+	+	+	−
Uhlíková ocel	−	−	−	−	+	−	+

Vysvětlivky:

+ Materiály můžete kombinovat.

O Materiály raději nekombinujte.

− Materiály rozhodně nekombinujte, jejich kontakt za přítomnosti vody povede ke korozi.

[5]

cc BY NC SA

Vznik koncentračních článků

- Ke galvanické korozi dochází i pokud je konstrukce materiálově shodná
- I běžná celoplošná koroze oceli je v principu galvanickou
- Důvodem je existence galvanických **koncentračních poteniálů**
- Rozdíl potenciálů mezi dvěma místy vzniká i při **rozdílné koncentraci elektrolytu, rozdílné ploše elektrod** z téhož kovu nebo **rozdílné koncentraci depolarizátoru**
- Dle mechanismu vzniku koncentračního článku dělíme korozi kovů na:

  Štěrbinovou

  Důlkovou

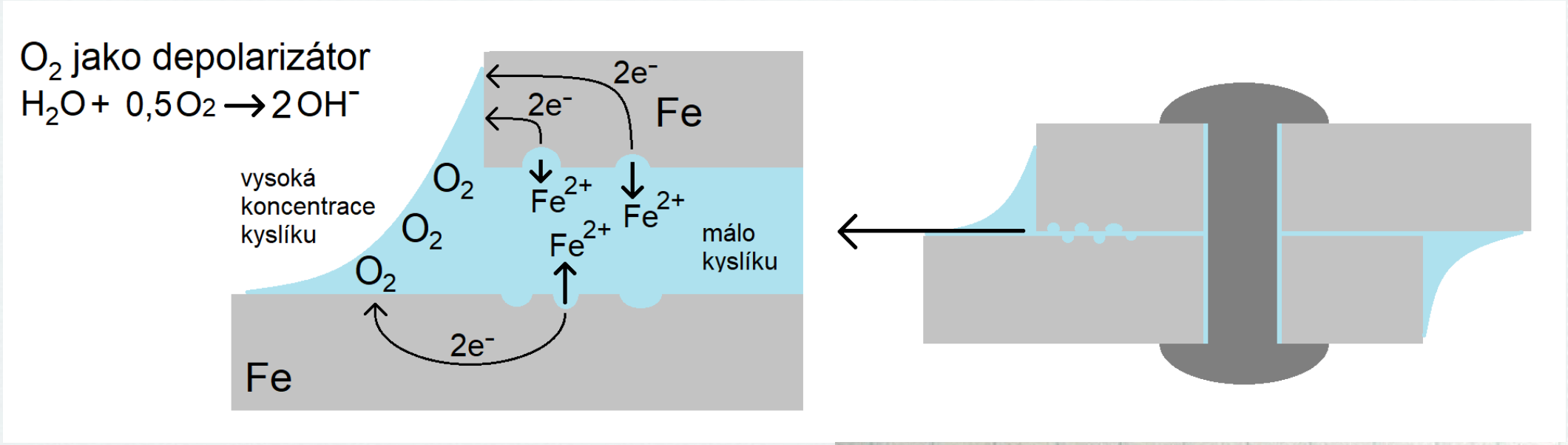
  Mezikrystalickou

  Způsobenou bludnými proudy

CC BY NC SA

Štěrbinová koroze

- Vzniká v úzkých **kapilárách a spárách**, např. u montovaných konstrukcí a **závitových spojích**
- Vzniká díky **rozdílné koncentraci iontů (elektrolytu) i depolarizátoru** ve štěrbině a jejím okolí



$$E = E^o + \frac{R.T}{n.F}.\ln\left[Me^{n+}\right]$$

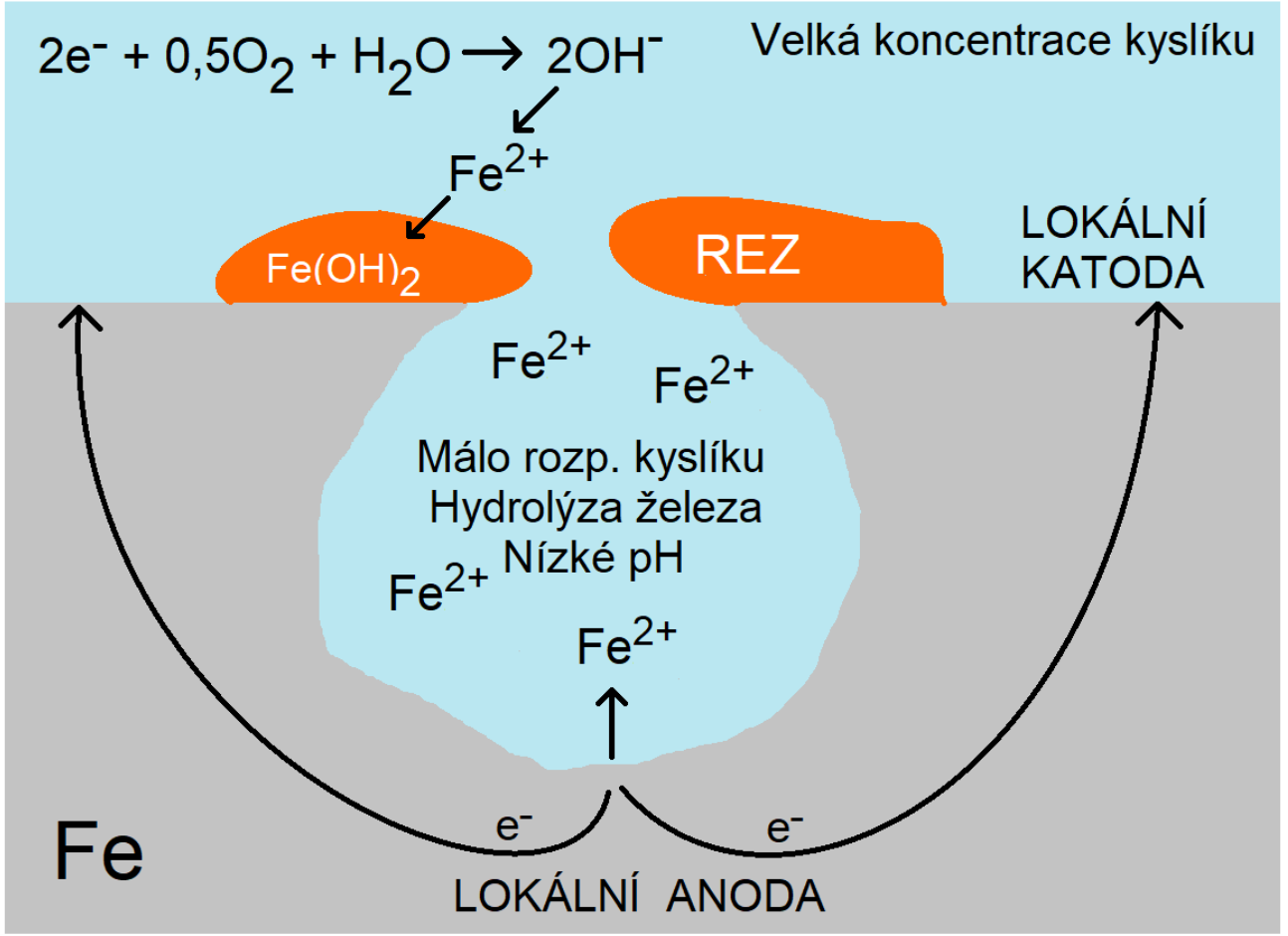
Popis elektrodových potenciálů Nernstova rovnice



BY NC SA

Důlková koroze

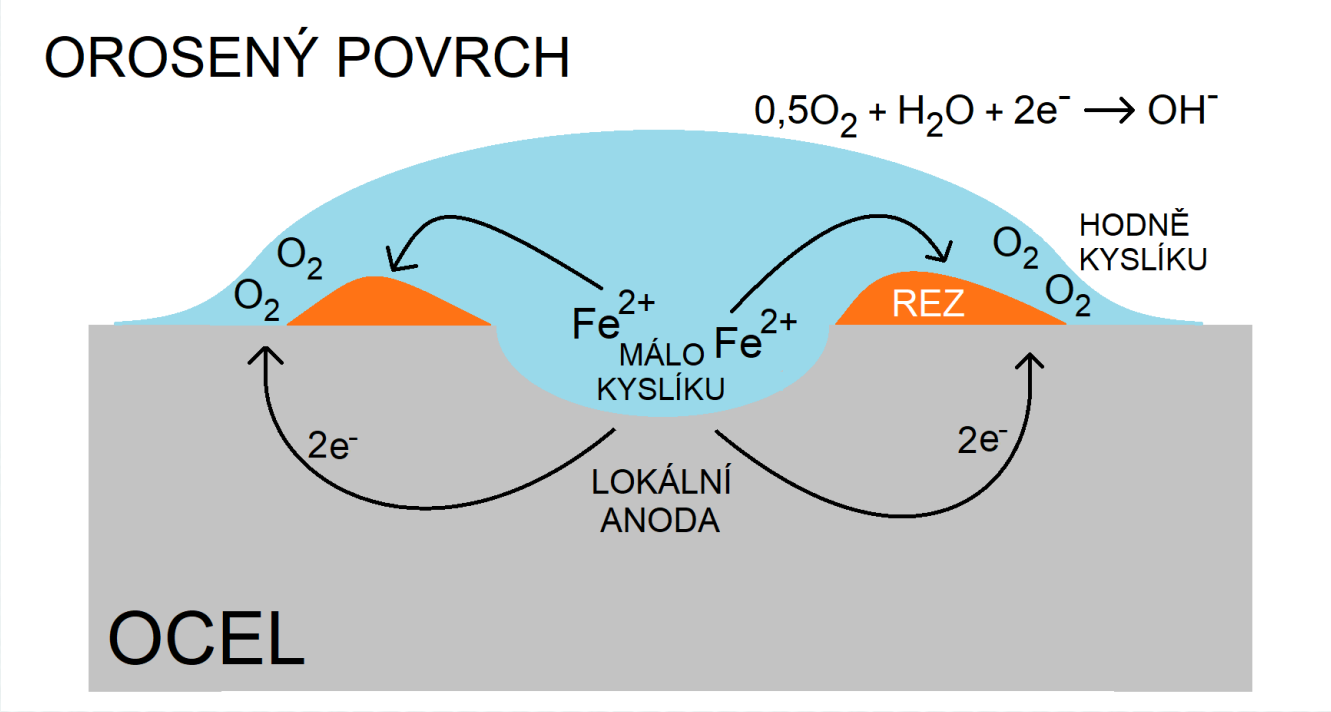
- Stejně jako štěrbinová, vznik bodového defektu na materiálu do jeho hloubky
- Děj začíná **na nehomogenitě povrchu** nebo ochranné vrstvy, mastnotě, sváru, okuji
- Velmi nebezpečné z hlediska možnosti selhání potrubí, které z vnějšku nejeví známky koroze (obvykle děj zevnitř ven)
- Nastává u litiny na mezifázovém rozhraní uhlík- železo (uhlík je ušlechtilejší)
- Na orosených površích pod kapkami (více kyslíku na okraji kapky než uprostřed)



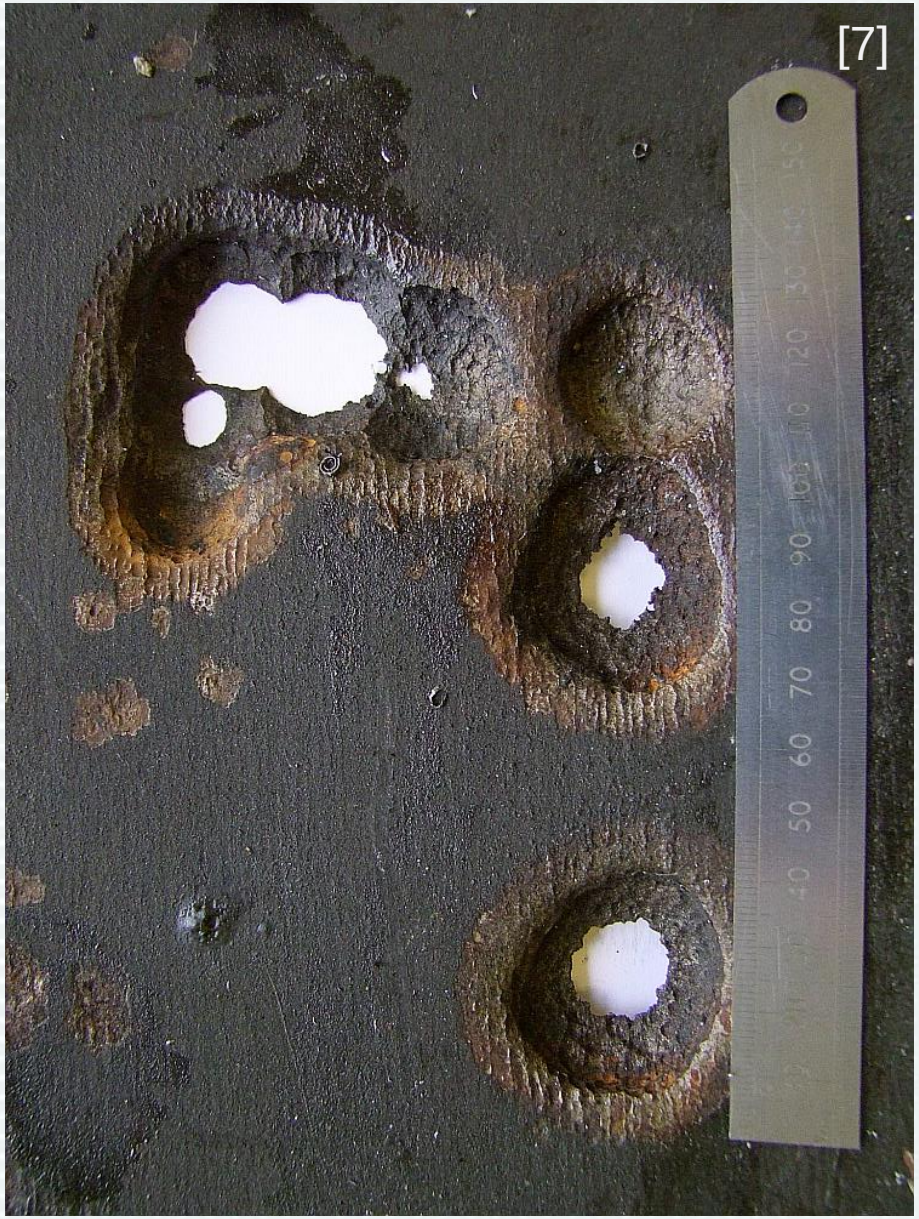
cc BY NC SA

Koroze v kapce vody

- Koroze postupuje **vyšší rychlostí při střídání vlhka a sucha** a v **kapkách vody** – kondenzace
- Na stěnách nádrží, poklopech, v místě vzniku aerosolů a chladných površích (studená voda)
- Důvodem je vznik **tenkého filmu vody** na okraji kapky, kde dobře difunduje vzdušný kyslík
- Okolí místa s vyšší koncentrací kyslíku jsou katodou, uvnitř kapky anoda – koroze → vznik důlku



cc BY NC SA


[7]


[6]

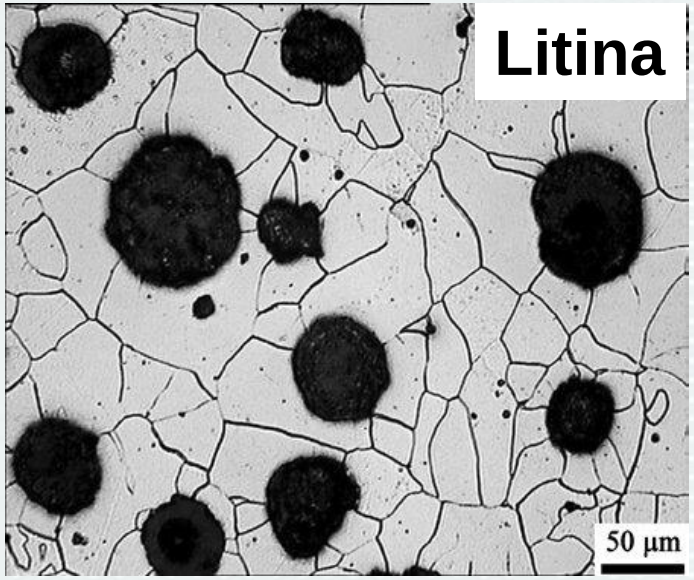
cc BY NC SA

Interkrystalická koroze

- Kovy nejsou homogenními materiály, ale krystalickými látkami
- Žádný krystal není dokonalý, obsahuje příměsi a poruchy → mezi krystaly jiné složení
- Dobře patrné u slitin kovů jako mosaz a bronz, které jsou tvořeny fázemi různého složení
- Krystaly kovů mají rovněž více alotropických modifikací – různé uspořádání atomů
- Uhlíková ocel a litina je slitinou železa a hliníku, struktura tvořená krystaly austenitu a grafitu, perlitu, cementitu, feritu aj..
- Místa s rozdílným složením potenciál koroze → tvorba galvanických a koncentračních článků



Krystal Čistého bismutu



Litina

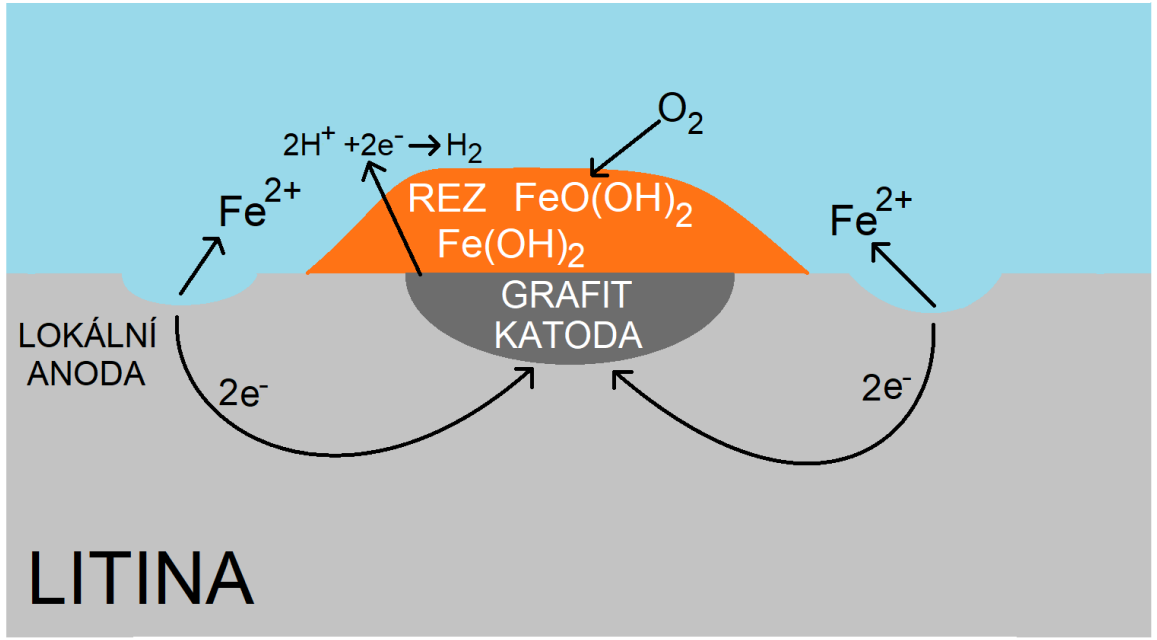


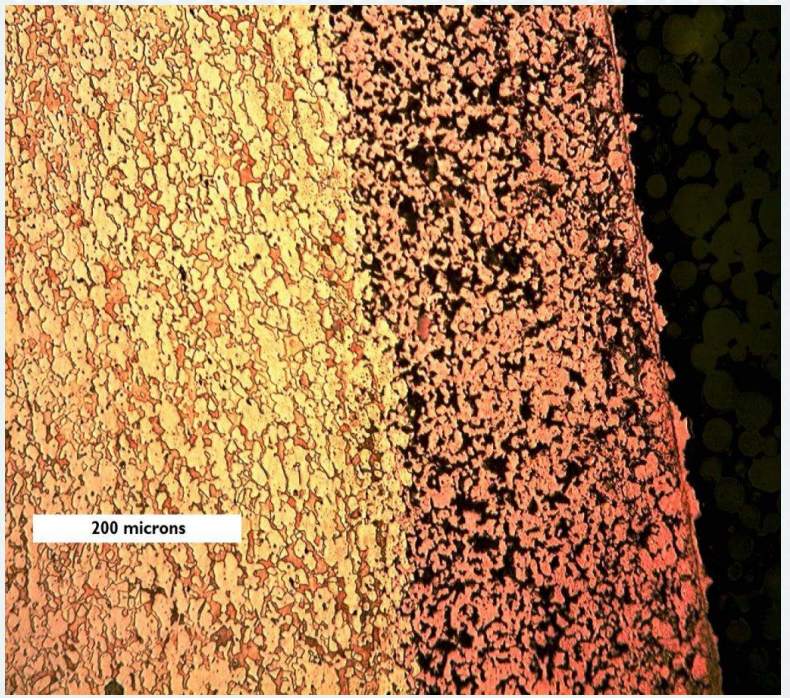
Mosaz [8]

cc BY NC SA

Interkrystalická koroze

- Častý jev u mosazí – tzv. **odzinkování** – selektivní koroze fáze bohaté na zinek, zůstává porézní křehká měď – **spongióza mosazi** (zinek je méně ušlechtilý je anodou a koroduje)
- Koroze litinových dílů, grafitická fáze se chová jako katoda je ušlechtilejší, rozptýlení grafitu je v materiálu homogení, koroze se projevuje jako celoplošná





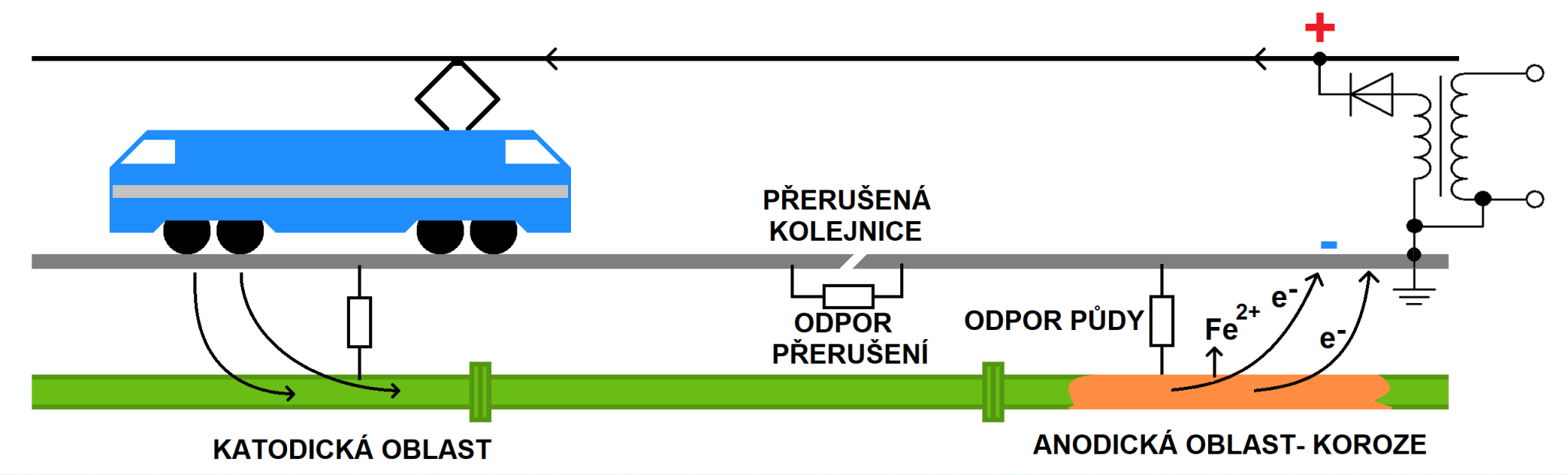


[9]

cc BY NC SA

Koroze bludným proudem

- Galvanické poškození kovů uložených v zemi **působením vnějšího proudu**
- Proud (v zemnící soustavě) se šíří místem nejmenšího odporu, např. potrubím
- **Pouze u stejnosměrného proudu**, střídavý 50 Hz korozi nezpůsobuje
- Typicky pod trakčním vedením DC lokomotiv a tramvají, napadá potrubí mosty, svodidla
- Ochrana spočívá v dokonalé elektrické izolaci potrubí a kvalitní zemnící soustavě kolejiště



cc BY NC SA

Bludné proudy příklad



Přechodový odpor na spojení kolejnic
→ příčina vzniku bludných proudů



Žhnutí na spojení svodidel a koroze
šroubů na souběžné silnici

cc BY NC SA

Faktory ovlivňující rychlost koroze

- Jako u všech chemických a difúzních jevů zvyšování teploty zvyšuje rychlost reakce
- U galvanické a elektrochemické koroze vliv vodivosti roztoku tj. jeho solnosti
- Reakce katodické depolarizace závislé na pH, dva případy:

  V kyselém prostředí depolarizace za vzniku vodíku:

  $$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$ a následná reakce s kyslíkem $$H_2 + 0{,}5O_2 \rightarrow H_2O$$

  V neutrálním a zásaditém prostředí depolarizace kyslíkem:

  $$0{,}5O_2 + 2e^- + H_2O \rightarrow 2OH^-$$

- V obou případech je depolarizace závislá na **obsahu kyslíku**
- Koncentrace každého reagentu může být limitující např. H^+ ve vodě z kyseliny uhličité vzniklé rozpouštěním CO_2 → rychlost koroze závislá na množství CO_2 ve vodě
- Rozpustnost kyslíku ve vodě klesá s teplotou, obsah kyslíku i rychlost koroze je teplotou limitována

cc BY NC SA

Faktory ovlivňující rychlost koroze

U galvanické koroze a koroze bludným proudem závislé na procházejícím proudu:

Hmotnost vyloučeného (rozpuštěného) kovu popisuje Faradayův zákon:

$$m = \frac{M_r \cdot I \cdot t}{\mathrm{F} \cdot z}$$

M_r… molární hmotnost kovu, I… proud, t… čas, F… Faradayova konstanta, z… nábojové číslo kovu

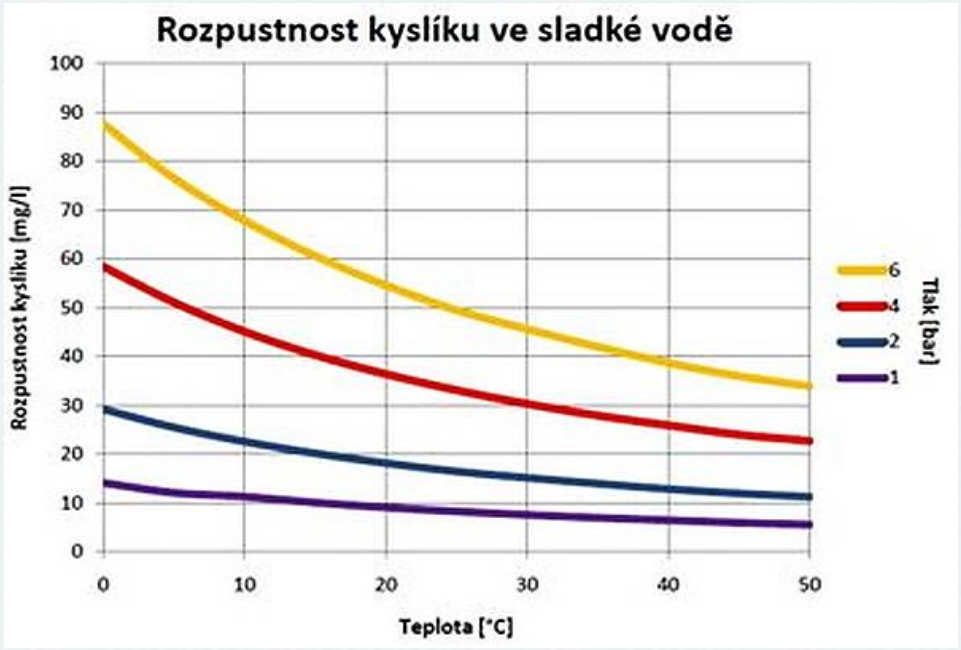
- Příklad: **při proudu 1 A se za rok rozpustí cca 9100 g železa**
- Koroze probíhá rychleji pod mechanickým napětím (tlakové nádoby, šroubové spoje)
- Přítomnost některých iontů umožní rozrušení **pasivační vrstvy** jinak stálých kovů jako je hliník nebo nerezové oceli (chloridy)
- Probíhá rychleji v proudící vodě – vliv přísunu kyslíku a odplavování korozních produktů
- Současně může docházek k erozi (pasivační vrstva se nevytvoří) Hlavně u parovodních směsí při velmi vysoké rychlosti proudění – lopatky a rozdělovače turbín
- Silná eroze při proudění kapalin obsahující abraziva – čerpání surové vody

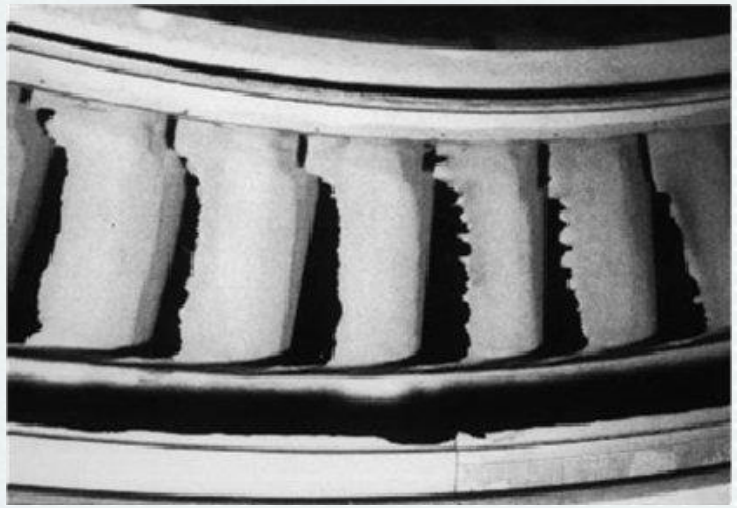
CC BY NC SA





[11]





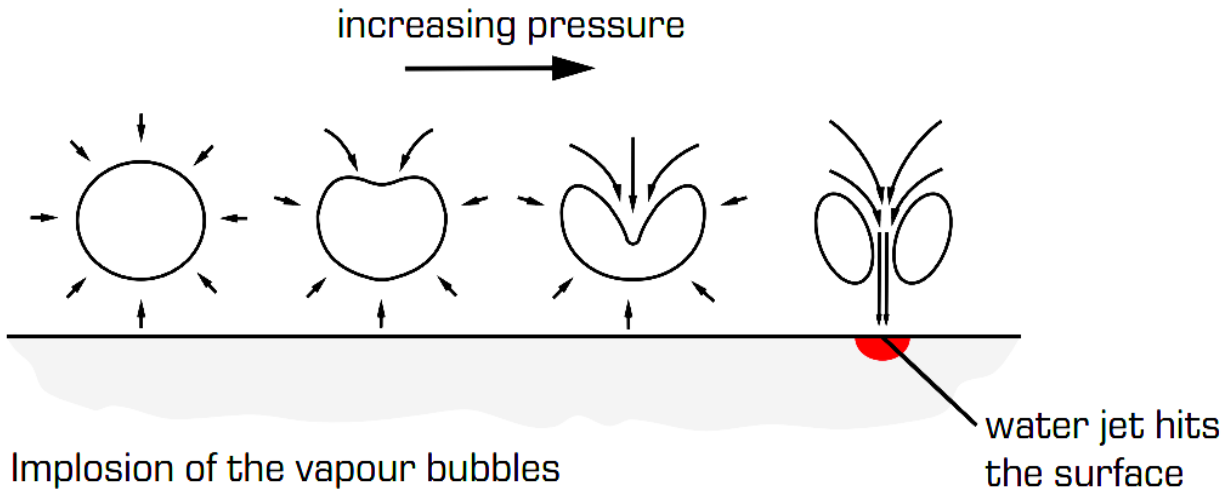
[12]

Eroze lopatek turbíny, na rozdíl od koroze je povrch čistý

CC BY NC SA

Kavitační jevy

- Při rychlém proudění kapalin může dojít k poklesu tlaku natolik, že kapalina přejde do varu
- Vzniká kavitační jev spojený se vznikem prázdných bublinek – vakuol, které později inplodují
- Imploze vyvolávají **rázové vlny** způsobující erozní účinek – stejné jako ultrazvukové čištění
- Příčina zřejmá z Bernouliho rovnice, kdy při zmenšení průřezu kapalina proudí rychleji, ale pod nižším tlakem. Náchylnější na vznik kavitace je proto teplá voda
- Typické je poškození oběžných kol čerpadel, tvarově složitých armatur, kolen na potrubí




[13]

cc BY NC SA

Koroze betonu

- Beton je kompozitním materiálem složeným z matrice – cementové pojivo, plniva – kamenivo a případně ocelové výztuže. Tuhnutí cementu lze vystihnout rovnicí:

$$2\ Ca_3SiO_5 + 7\ H_2O \rightarrow 3\ CaO \cdot 2\ SiO_2 \cdot 4\ H_2O + 3\ Ca(OH)_2 + 173.6\ kJ$$

- **C-S-H složka** (kalcium silikát hydrát) + **Hydroxid vápenatý** → beton je silně alkalický materiál
- Hlavní příčinou nestálosti betonu je pórovitost a propustnost pro vodu i plyny
- K degradaci vedou vlivy: Fyzikální: **vysoká teplota, mráz, otěr, přetížení**

  Chemické: **vyluhování pojiva, síranová koroze, koroze výztuže, koroze kyselinami, alkalickokřemičité reakce**

  Biologické: **plísněm, houby, řasy, sinice**
- Často jde o kombinaci nebo je jeden typ koroze důsledkem druhého např. vyloužení pojiva → ztráta pevnosti + přetížení →popraskání a následné poškození mrazem
- U betonu je typická vysoká pevnost v tlaku a malá v tahu → hodně vadí vznik vnitřního pnutí při zvětšení objemu jedné ze složek betonu

BY NC SA

Chemická koroze betonu

Rozdělena na 3 podtypy: **typ 1- vyluhování pojiva**
typ 2- koroze kyselinami
typ 3- síranová koroze

- **Koroze typu 1**: zjednodušeně voda prosakující betonem vylouží rozpustné složky pojiva
- Nejrozpustnější je hlavní pojivová složka **$Ca(OH)_2$**, rozpustnost 1,8 $g.dm^{-3}$
- Jde o důsledek malé propustnosti betonu pro vodu, problém u přehrad, potrubí voda→ pod tlakem
- Beton vyloužením **ztrácí pevnost a stoupá jeho porozita**
- Vyloužením alkalického $Ca(OH)_2$ se zlepšují podmínky pro **biokorozi**
- Projevem vyloužení je vznik bílých výkvětů nebo i krápníků na betonu (caltemity)
- Na chladících věžích, beton stále vlhký a oteplený, zvenku schne → neustálý tok vody betonem

cc BY NC SA



Uvnitř hráze Brněnské přehrady



cc BY NC SA

Koroze kyselinami (2. typu)

- V běžných povětrnostních podmínkách nenastává, silné kyseliny se přirozeně nevyskytují
- Lze pozorovat v chemických provozech
- Působením kondenzátů spalin – komíny a pece mají kyselinovzdorné vyzdívky
- Jako důsledek biologické aktivity sirných bakterií v kanalizaci a objektech ČOV
- Loužení v HCl se používá ke stanovení vyluhovatelného podílu betonu



Beton po 90 dnech v 3% kyselině sírové

cc BY NC SA

Síranová koroze (3. typu)

- Nastává při vysokém obsahu síranů v půdě v kontaktu s betonem
- Působením SO_3 ze spalin v okolí komínů a komíny samotné
- Z původních pojiv na bázi Ca(OH)2 a hlinitokřemičitanů vzniká další fáze **ettringit**
- Síranové ionty nejdříve reagují v vápenatými v jejich roztoku uvnitř pórů v betonu

$$\mathbf{Ca(OH)_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4.2H_2O + 2NaOH}$$

- Vzniká málo rozpustný sádrovec, má o 17 % větší objem než původní $Ca(OH)_2$
- Sádrovec dále reaguje s C-S-H

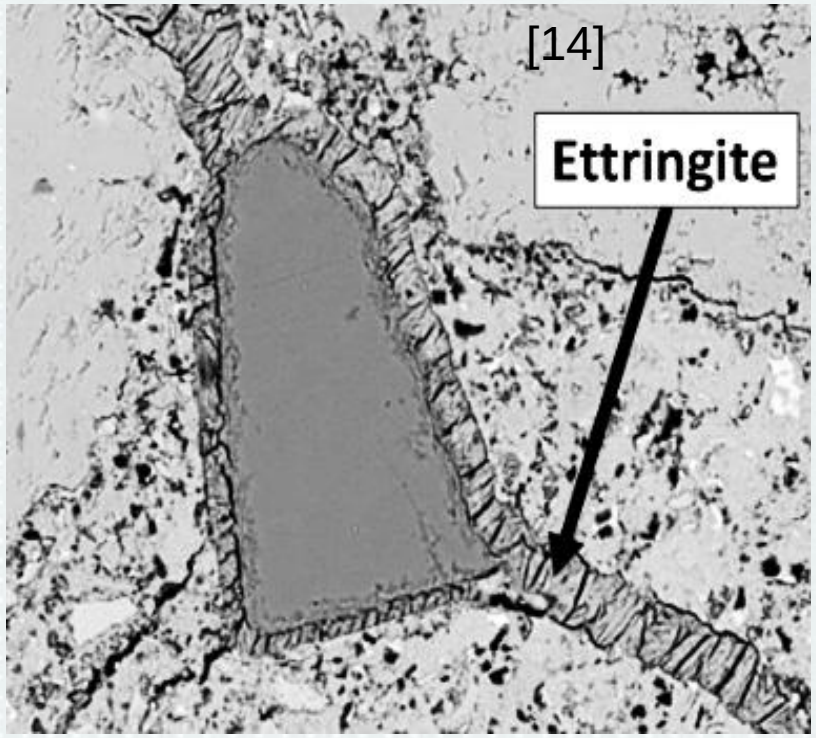
$$\mathbf{3CaO.Al_2O_3.6H_2O + 3(CaSO_4.2H_2O) + 19H_2O \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.31H_2O}$$

- **Vzniklý ettringit má až 11x větší objem než původní $Ca(OH)_2$ → rozpraskání betonu**

cc BY NC SA

Síranová koroze

- Ettringit vzniká přirozeně ze síranů obsažených v cementu, ale již během tuhnutí →objemové změny se kompenzují → přídavkem síranů zle nastavit smrštění (expanzi) betonu při tuhnutí
- Problémem je opožděný nástup této reakce (dny až roky) z důvodu vysoké teploty při tuhnutí → beton rozpraskaný od novoty







BY NC SA

Karbonatace betonu – koroze výztuže

- Přirozený jev, reakce $Ca(OH)_2$ s CO_2 ze vzduchu – stejné jako tuhnutí vápenné malty
- Dle porozity betonu postupuje tempem 0-10 mm ročně
- Probíhá jen za mokra – v pórové vodě nasycené hydroxidem vápenatým → ohroženy trvale vlhké betony jako potrubí, základy, vodní stavby, chladící věže

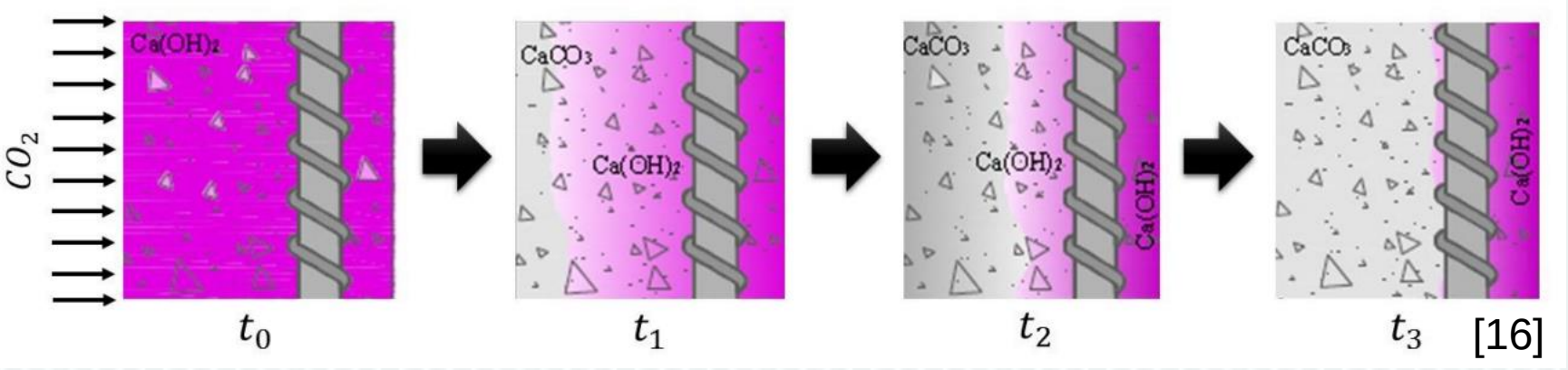
$$\mathbf{Ca(OH)_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2H_2O}$$

- Koroze spočívá v růstu objemu pojiva – pnutí a praskání
- Důležitější je pokles pH pórové vody v betonu a **ztráta pasivační vrstvy ocelové výztuže**
- U zdravého betonu silně alkalické prostředí pórové vody obvykle **pH=12,6**
- Při tomto pH je ocelová výztuž na povrchu **pasivována nerozpustnými hydroxidy železa**
- Při poklesu pH pod 10,5 se pasivační vrstva stává propustnou → **koroze výztuže**
- **Korozní produkty železa mají větší objem než železo** → pnutí a praskání kolem výztuže

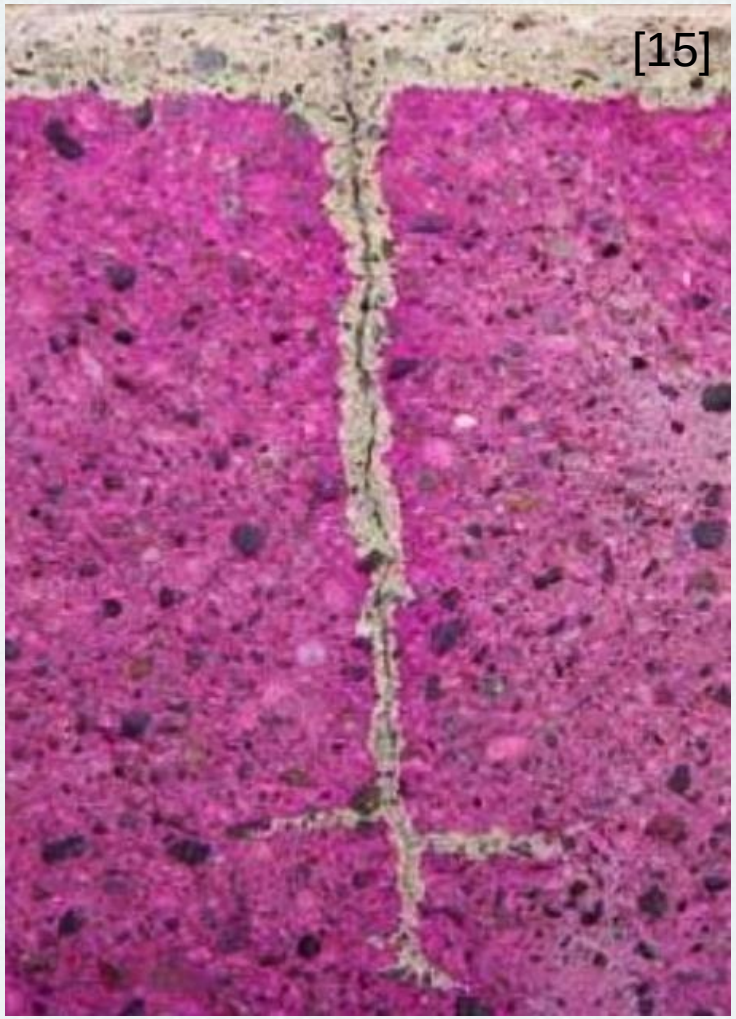
CC BY NC SA

Koroze výztuže





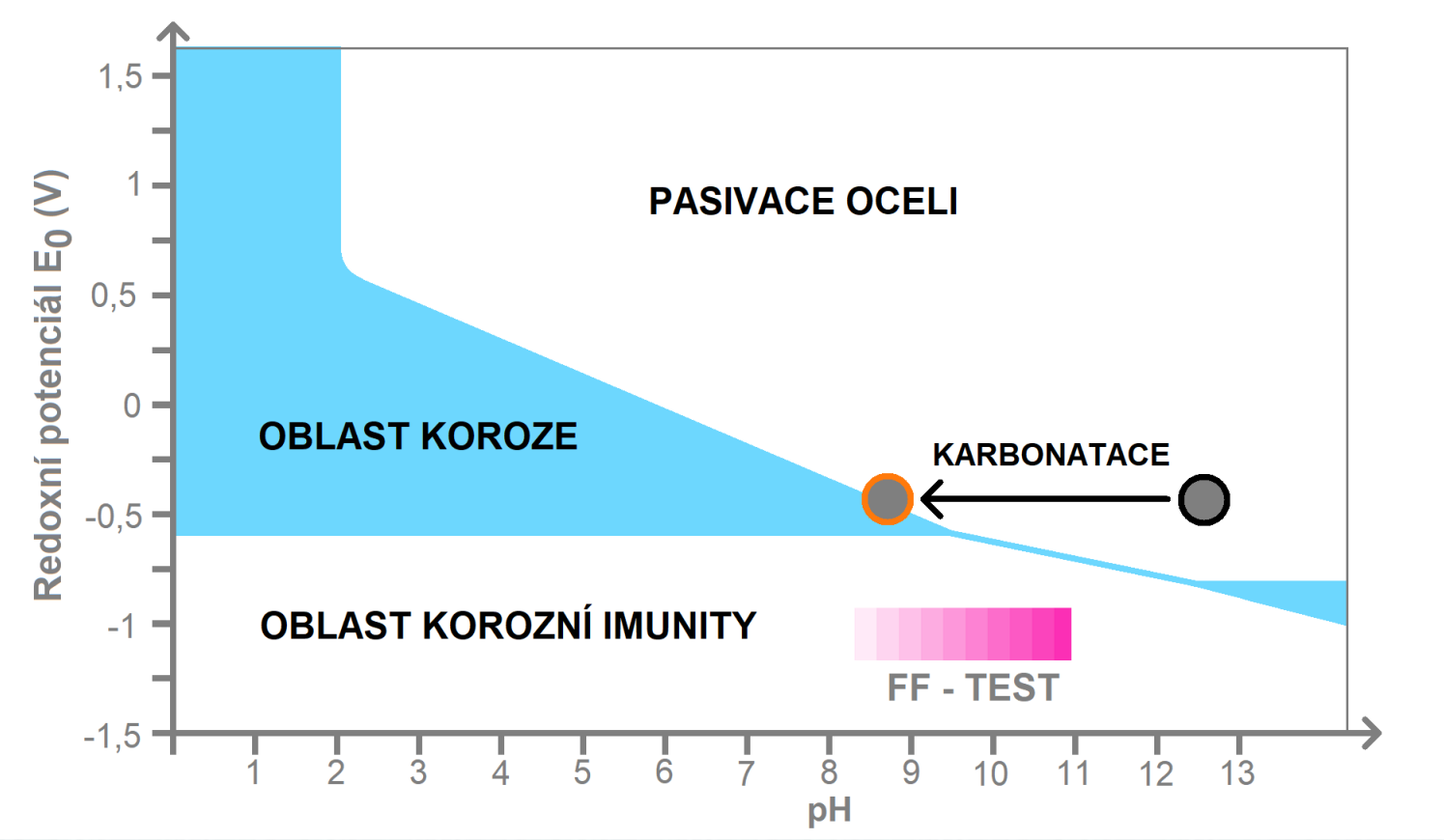
[16]


[15]

Fenolftaleinový test betonu: růžové zbarvení pH>9, bezbarvé karbonatace v pokročilém stádiu)

cc BY NC SA

Koroze výztuže





Pourbaixův diagram koroze oceli, E_0 železa –0,44 V

Oblast imunity – redukční podmínky → nekoroduje ani bez pasivace

cc BY NC SA

Biokoroze betonu

- Povrchová porézní vrstva betonu zbavená alkálií vyluhováním nebo karbonatací je osídlena mikroorganismy
- Jejich přítomnost zrychluje degradační procesy
- Organismy produkují při metabolismu přímo v prasklinách CO_2 v koncentracích řádově vyšších než ve vzduchu → karbonatace postupuje rychleji
- Zelené řasy produkce CO_2 v rámci fotosyntézy na povrchu betonu
- MO vylučují do svého okolí kyseliny a enzymy aby tlumily alkalitu → urychlená koroze 1. typu
- Sirné bakterie mohou přepracovávat síru nebo sulfan na siřičitany → síranová koroze
- Železité bakterie napadají výztuž (zdroj redoxního potenciálu) a urychlují její rozpouštění
- I po odumření MO jejich mrtvá těla absorbují vodu – možnost poškození mrazem
- Estetické a zdravotní závady ve formě tmavých map bakteriálních nánosů, řas, sinic, plísní
- Výskyt vyšších rostlin v puklinách, rozrušování kořeny, mechové porosty aj…

BY NC SA

Biokoroze

- **Asimilační poškození**: materiál je potravou pro organismy (dřevo, plasty)
- **Disimilační poškození:** materiál není potravou, poškození sekundárními efekty přítomnosti
- Přítomnost jednoho organismu umožní život druhého, osídlení betonu probíhá v krocích:

1. Na povrchu jsou deponovány ze vzduchu organické a anorganické nečistoty
2. Voda, světlo a nečistoty umožní život řasám
3. Odumřelá těla řas jsou potravou pro bakterie
4. Bakterie jsou potravou pro plísně
5. Plísně narušují povrch betonu a urychlují loužení
6. Do pukli zatéká voda a beton trhá mráz
7. Obnažení ocelové výztuže a její rychlá koroze
8. V puklinách výskyt vyšších organismů a rostlin
9. Úplná destrukce stavby



cc BY NC SA





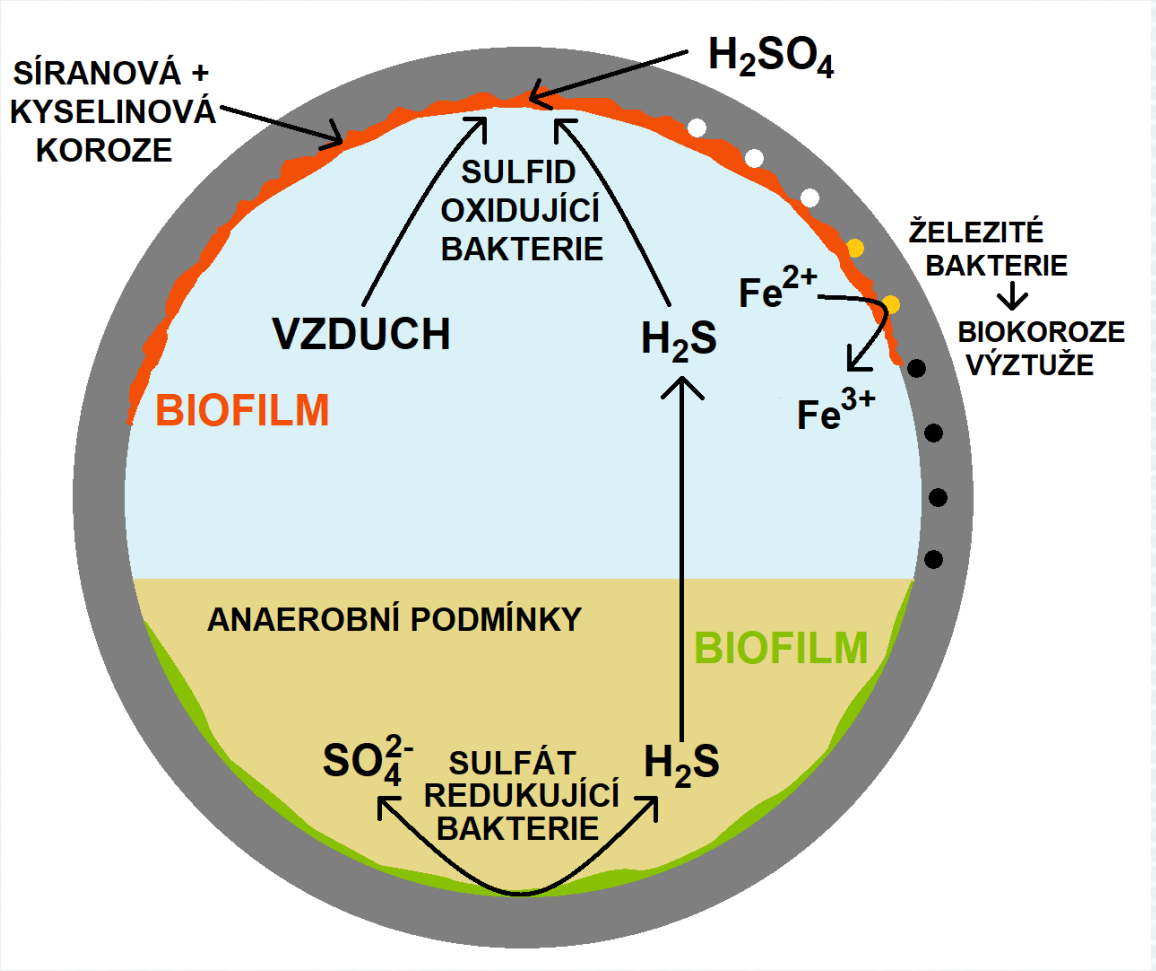


cc BY NC SA

Biokoroze kanalizací

- Prostředí kanalizace bohaté na výskyt **anaerobních a aerobních bakterií** s odlišným způsobem dýchání a metabolismu
- Rozdíl podmínek nad pod vodou
- Sulfid oxidující a redukující baketerie → H_2SO_4
- Železité bakterie urychlují rozpouštění železa
- Současně vysoký obsah CO_2 → rychlá karbonatace
- Nitrifikační bakterie vznik nitrátů
- Vysoká vlhkost, teplo a solnost vody

  →**Výsledkem velmi rychlá koroze betonu**



BY NC SA



[17]

BY NC SA



[17]

BY NC SA

Protikorozní opatření v okruzích JE

- Pro zachování potřebné životnosti, bezpečnosti i funkčnosti a minimalizaci vzniku odpadů jaderných zařízení je I. II. III. okruhu udržováno předepsané prostředí – **chemický režim** zajišťující současně několik funkcí:

1. Minimalizovat korozi všech materiálů ve styku s danou vodou v okruhu
2. Omezit vnášení nebo uvolňování prvků podléhající aktivaci
3. Zajistit stabilitu tohoto prostředí a jeho kontrolovatelnost
4. Omezit dávkování a spotřebu činidel
5. Usnadnit následné nakládání s danou vodou
6. Současně zajistit funkčnost (např. bórová regulace)
7. Požadavky často protichůdné je nutný kompromis

U sekundárního **okruhu spojeno rovněž se změnou skupenství** → musí fungovat i v páře

Terciální okruh **otevřený do atmosféry** + značná vodovýměna

CC BY NC SA

Chemický režim I. okruhu

- Nutnost ochránit zařízení po desetiletí bez významnější koroze
- Korozi urychluje nebo přímo zprostředkovává kyslík a přítomnost elektrolytů
- **V nevodivém prostředí bez kyslíku koroze takřka neprobíhá**
- Vytvoření pasivační vrstvy na legovaných ocelích umožní **neutrální pH a absence chloridů**

  → Voda v I. okruhu kvalitou na úrovni ultra čisté vody, bez kyslíku a CO_2
- Voda označovaná jako **reaktorová**, stejná je i v bazénu s vyhořelým palivem
- Ve vodě **kyselina boritá** k potlačení reaktivity, její kyselost potlačena přídavkem **KOH** z důvodu omezení její korozivity (vnos malého množství sodíku a jeho aktivace $^{23}Na + n \rightarrow {}^{24}Na$)
- Jaderná reakce bóru na tritium $^{10}B + n \rightarrow 2^{4}He + {}^{3}H$ – tritiovaná voda nelze oddělit, výpusť do ŽP
- **Kyslík odstraňován rozkladem amoniaku na vodík** respektive přídavkem hydrazinu jako prekurzoru amoniaku (přímé dávkování amoniaku riziko koroze slitin mědi)
- Hydrazin $3N_2H_4 \rightarrow N_2\uparrow + 4NH_3 \rightarrow 2N_2\uparrow + 6H_2$ vodík reaguje s kyslíkem: $6H_2 + 3O_2 \rightarrow 6H_2O$

Provozní hodnoty vody I.O VVER 440

Veličina	Hodnoty
H_3BO_3	0 – 8 g/kg
H_2	30-60 Nml/kg
O_2	< 10µg/kg
Cl^-	<0.1 mg/kg
$Cl^- + F^-$	<0.1 mg/kg
NH_3	> 5 mg/l
K^+	2 – 16.5 mg/kg
pH (25°C)	> 6
vodivost	nenormováno
$Na^+ + Li^+$	$1*10^{-4}$ mol/kg
Olej	< 0.05 mg/kg
korozní produkty (odp. Fe)	0,2 mg/kg
Aktivita J (nebo sumární)	$3,7*10^7$ Bq/kg
N_2H_4 – hydrazin hydrát [*]	20-30 mg/kg

[18]

cc BY NC SA

Chemický režim II. okruhu

- Voda je neustále destilována v parogenerátoru a kondenzována v kondenzátoru → v různých místech II. okruhu různé složení vody
- Přechod voda-pára spojen se zakoncentrováním solí v PG a oddělením části aditiv udržující chemický režim
- Možnost vylučování nečistot na teplosměnné ploše PG
- Část iontových sloučenin (křemičitany) přechází i do páry a mohou se srážet při poklesu teploty v turbíně
- Úniky z I.O v PG (povoleno 5 $dm^{-3}.h^{-1}$) a vody III. O v kondenzátoru → Odluh a odkal PG nutno upravovat jako radioaktivní odpad (po přečištění na iontoměničích zpět do napaječky)
- **Kritickým místem v II. okruhu je teplosměnná plocha PG** → protikorozní opatření se řídí dle PG, zbylé části II. okruhu jsou kompromisem
- Existuje několik ověřených režimů: kyslíkový – podpora tvorby oxidických pasivačních vrstev nerezových ocelí, bezkyslíkový bazický a vysoce bazický (čpavkový, hydrazinový a kombinace)
- Na našich **JE vysokobazický režim čpavek/hydrazin/levoxin, zcela bez kyslíku**

cc BY NC SA

Vysokobazický bezkyslíkový režim

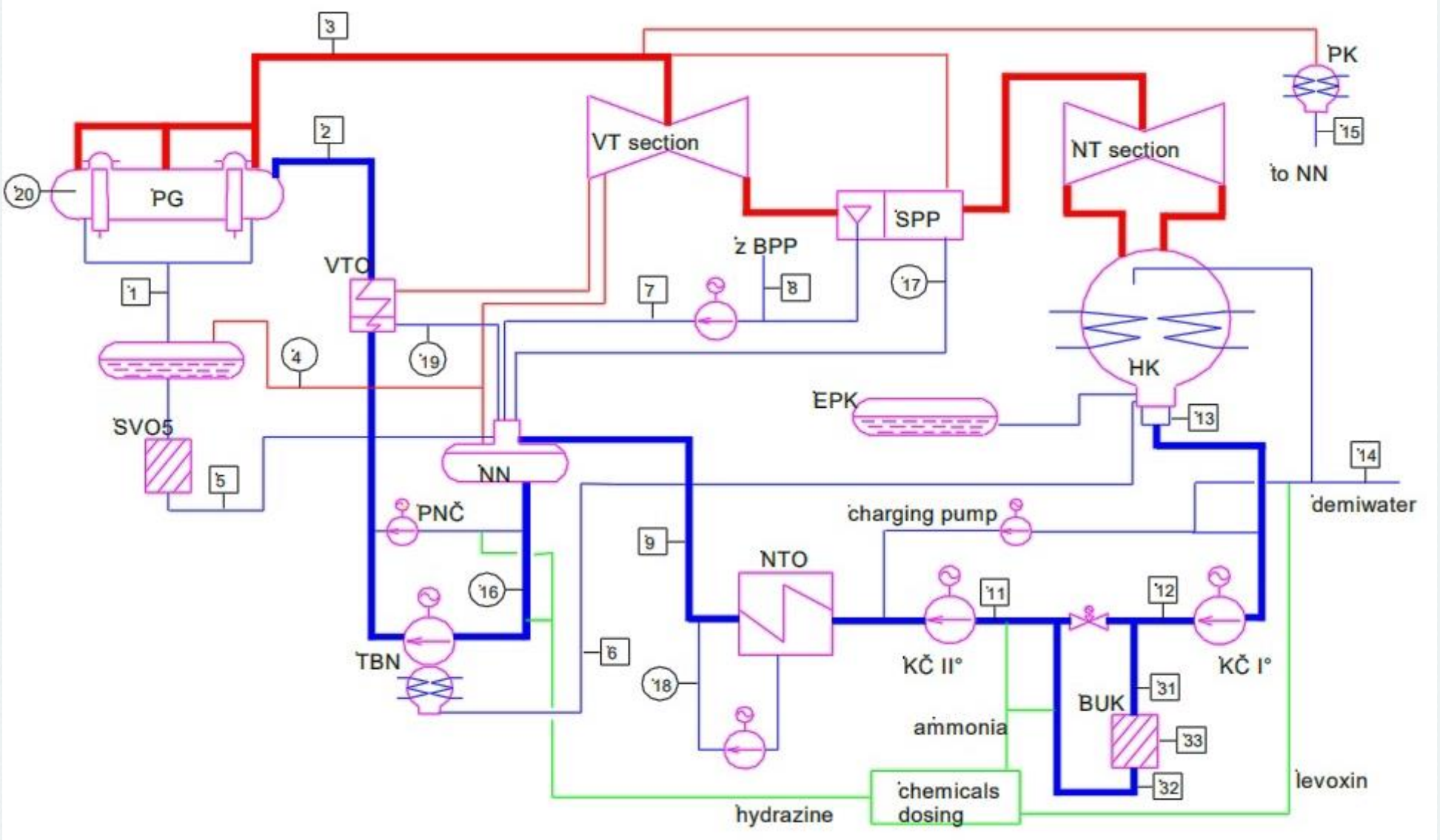
- Jeho použití podmíněno vyloučením slitin mědi z okruhu, dříve na JEDU mosazné trubky v kondenzátoru, nyní zaměněno za titan spojeno se zvýšením pH o stupeň
- **pH udržováno na hodnotě 9,8 přídavkem amoniaku**, vzniká povlak
- Bezkyslíkaté prostředí se udržuje dávkováním hydrazinu
- Hydrazin reaguje pomalu ve studené části okruhu, současné dávkování **Levoxinu**
- Levoxin je hydrazinhydrát aktivovaný organickými modifikátory
- Společná nevýhoda s hydrazinem, vysoká toxicita LD_{50}= 84 $mg.kg^{-1}$
- Bazické prostředí značně zvyšuje odolnost ocelí proti erozní korozi – tvrdé pasivační povlaky magnetitu Fe_3O_4, který má při tomto pH minimum rozpustnosti na úrovní 1 $\mu g.dm^{-3}$
- Velké dávky amoniaku vedou k rychlejšímu vyčerpání katexů v blokové úpravně kondenzátu

  → amoniak dávkován až za úpravnou → část se ho spotřebuje než k ní okruhem dorazí
- Levoxin dávkován před úpravnou (není iontový) katexy jej neabsorbují do doplňovací vody → zbavuje ji kyslíku

cc BY NC SA

Sekundární okruh VVER1000

[19]



BY NC SA

Voda III. Okruhu

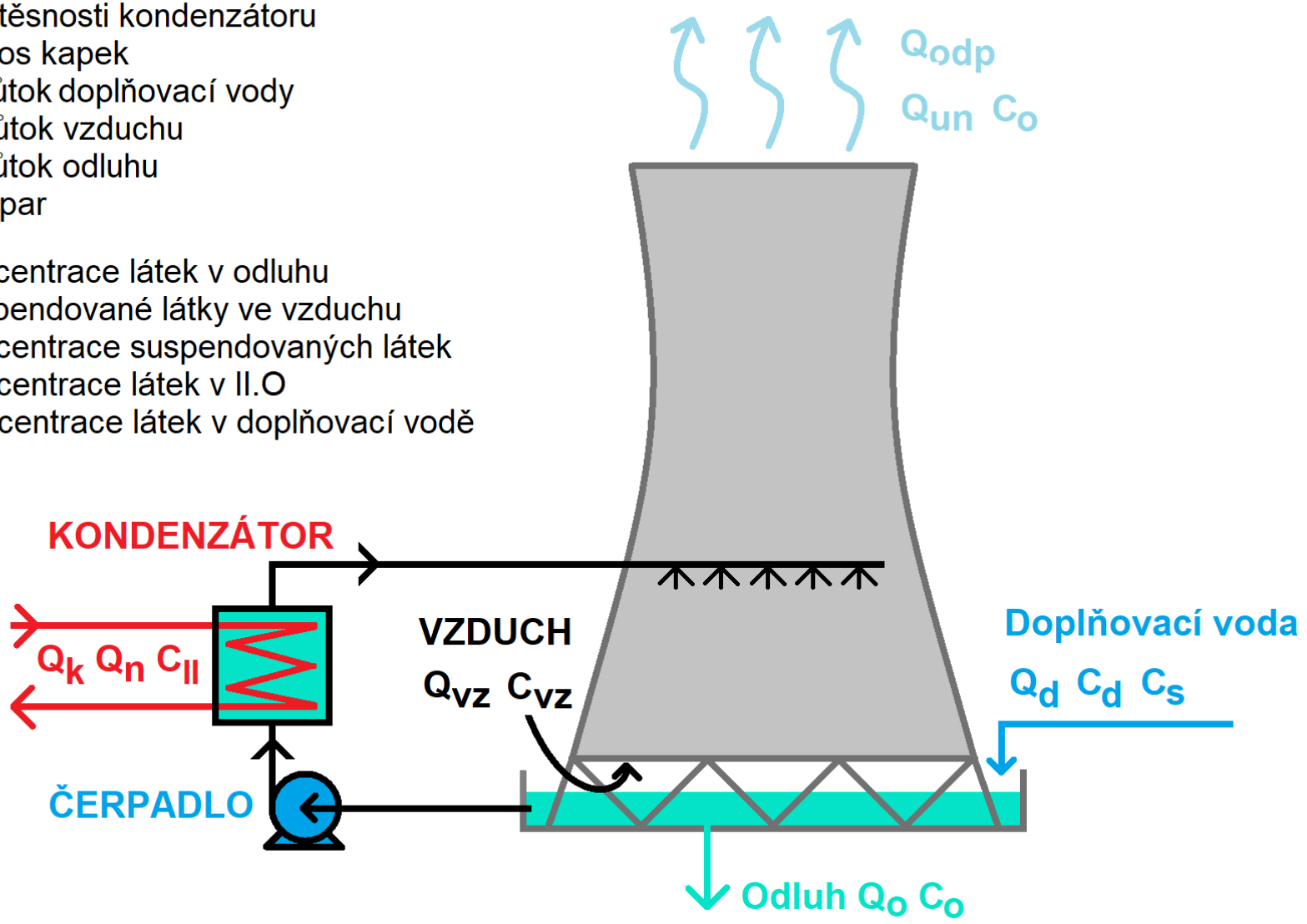
- Terciální okruh otevřen do atmosféry, únik vody odparem a únosem aerosolů a vstup pevných částit ze vzduchu
- Doplňovací voda, zpravidla chemicky čířená, povrchová, **JEDU i JETE cca 1,1 $m^3.s^{-1}$**
- Doplňovací voda svým složením i teplotou odpovídá vodě povrchové
- Při odparu vody se soli zakoncentrovávají a je nutný také odluh a to v takové míře, aby splňoval požadavky na jakost vypouštěné vody do recipientu
- **Odluh na úrovní 0,5-1 %** z cirkulovaného množství, doplňování vždy větší (odluh + ztráty)
- Vodovýměna musí být taková aby nedocházelo k excesivnímu vylučování málo rozpustných solí, v praxi uhličitanu vápanatého (mírné vylučování potlačuje korozi oceli i betonu)
- **Chladící věž je pračkou vzduchu**, množství suspendovaných látek závisí na prašnosti, ta se mění, např. na jaře hodně pyly, za sucha prach z polí
- Specifikem okruhu chladících věží je přítomnost **oživení a možnost biokoroze** → místo výskytu řas, mechů, i vyšších organismů, často škeble – slávička mnohotvárná

cc BY NC SA

Vodní bilance chlazení

Q_k průtok kondenzátorem
Q_n netěsnosti kondenzátoru
Q_{un} únos kapek
Q_d průtok doplňovací vody
Q_{vz} průtok vzduchu
Q_o průtok odluhu
Q_{odp} odpar

C_o koncentrace látek v odluhu
C_{vz} suspendované látky ve vzduchu
C_s koncentrace suspendovaných látek
C_{II} koncentrace látek v II.O
C_d koncentrace látek v doplňovací vodě



CC BY NC SA

Chladící okruh oživení

- Voda provzdušněna, oteplená na cca 40 °C se zakoncentrovanými nutrienty → ideální pro život
- Pokud není oživení chemicky kontrolováno – algicidy, fungicidy, biocidy v krátké době prudký rozvoj biofilmového nánosu na všech smáčených površích
- Silnější biofilm vyvolává u kovů jev podobný štěrbinové korozi – koncentrační článek
- Na betonu biokoroze podobná kanalizačním systémům, tvorba kyseliny sírové, loužení
- Biofilmy filtrují z vody další bakterie, řasy i suspendované látky → mohutní
- Spolu s cirkulující vodou se dostávají až do kondenzátoru → pokles koef. přestupu tepla
- Chladící věž funguje jako biologický stupeň čistírny – snadno rozložitelné látky jsou odstraněny
- Funguje zde i nitrifikace amoniakálního dusíku (průsaky kondenzátoru ze II. O)
- Biofilmy potlačovány šokovou desinfekcí chlorem, chlornany, bromany nebo oxidem chloričitým
- Některé inhibitory koroze na bázi fosfátů → **zvýšení trofické úrovně vody**
- Lze postupovat i opačně, **cíleným odstraněním fosforu z vody** → bez fosforu není život

CC BY NC SA




[20]




[21]


[22]

cc BY NC SA

[23]



Generátor oxidu chloričitého pro okruh chladící vody Temelín

BY NC SA

Zdroje

1. ENCYKLOPEDIE FYZIKY. *Beketovova řada kovů* [online]. 2020 [cit. 2024-04-24]. Dostupné z: http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/1702-beketovova-rada-kovu
2. ASI PLUMBING. *Electrolysis in Copper Pipes*. Online. 2018. Dostupné z: https://www.asiplumbing.com/electrolysis-in-copper-pipes/. [cit. 2024-04-24].
3. KUTIL.CZ. *Galvanická koroze kovů I. – kdy vám hrozí a jak jí zamezit?* [online]. 2020 [cit. 2024-04-24]. Dostupné z: https://www.kutil.cz/dilna/galvanicka-koroze-kovu-i-kdy-vam-hrozi-a-jak-ji-zamezit/
4. FINISHING. *Inconsistent Rusting on 316L Welds* [online]. 2011 [cit. 2024-04-24]. Dostupné z: https://www.finishing.com/132/14.shtml
5. KUTIL.CZ. *Galvanická koroze kovů II. – zvolte správnou kombinaci materiálů* [online]. 2023 [cit. 2024-04-24]. Dostupné z: https://www.kutil.cz/dilna/galvanicka-koroze-kovu-ii-zvolte-spravnou-kombinaci-materialu/
6. FINEARTAMERICA. [online]. 2024 [cit. 2024-04-24]. Dostupné z: https://fineartamerica.com/featured/old-rusty-water-pipe-and-big-valve-stefan-rotter.html?product=tapestry
7. R-TECH MATERIALS. *CASE STUDY: Failure Analysis of a Crude Oil Pipeline* [online]. 2024 [cit. 2024-04-24]. Dostupné z: https://www.r-techmaterials.com/news-and-blog/case-study-failure-analysis-crude-oil-pipeline/
8. SCIENCEPHOTOLIBRARY. *Light micrograph of pure copper* [online]. 2024 [cit. 2024-04-24]. Dostupné z: https://www.sciencephoto.com/media/8764/view/light-micrograph-of-pure-copper
9. AUSTRAL WRIGHT METALS. *COPPER ALLOYS CORROSION* [online]. 2022 [cit. 2024-04-24]. Dostupné z: https://www.australwright.com.au/technical-data/advice/copper-brass/copper-alloys-corrosion/
10. ZEDNÍK, Jiří. *Korozní odolnost trub z tvárné litiny proti bludným proudům*. Praha, 2015. Diplomová práce. ČVUT.
11. ČERVENÝ, Jaroslav. TLAK INFO. *Koroze v potrubních systémech* [online]. 2011 [cit. 2024-04-24]. Dostupné z: https://www.tlakinfo.com/t.py?t=2&i=1827&z=2
12. MARZBALI, Mason; YEGANEHDOUST, Firoozeh; IBRAHIM, Mohamed; TARASI, Fariba a JADIDI, Mehdi. Liquid–Solid Impact Mechanism, Liquid Impingement Erosion, and Erosion-Resistant Surface Engineering: A Review. Online. *Coatings*. 2023, roč. 13, č. 3. ISSN 2079-6412. Dostupné z: https://doi.org/10.3390/coatings13030577. [cit. 2024-04-24].
13. PUMPS AND SYSTEMS. *Understanding and mitigating cavitation in pumps.* [online]. 2024 [cit. 2024-04-24]. Dostupné z: https://www.pumpsandsystems.com/cavitation-101
14. HIME, William G. Delayed Ettringite Formation A Concern for Precast Concrete? Online. *PCI Journal*. 1996, roč. 41, č. 4, s. 26-30. ISSN 08879672. Dostupné z: https://doi.org/10.15554/pcij.07011996.26.30. [cit. 2024-04-24].
15. VÁVRA, Zdeněk. BETOSAN. *Sanace betonu a železobetonu* [online]. 2016 [cit. 2024-04-24]. Dostupné z: https://www.betosan.cz/wp-content/uploads/prednaska_zelezobeton.pdf
16. SOUZA, Murilo Marques de. PRINCIPAIS PATOLOGIAS ESTRUTURAIS E ATUAIS METODOLOGIAS DE CONTROLE NA CONSTRUÇÃO CIVIL. Online. *Inter-American Journal of Development and Research*. 2019, roč. 2, č. 1, s. 57-73. ISSN 2594-794X. Dostupné z: https://doi.org/10.32916/iadrj.v2i1.69. [cit. 2024-04-24].
17. DRUHÉ BRNO. *Odlehčovací komora Dalimilova* [online]. 2016 [cit. 2024-04-24]. Dostupné z: https://druhebrno.cz/Tema/Odleh%C4%8Dovac%C3%AD%20komora%20Dalimilova
18. SAJDL, Petr. *Technická jaderná chemie Radioaktivní odpady* [online]. 2022 [cit. 2024-04-24]. Dostupné z: https://web.vscht.cz/~sajdlp/. Přednášky. VŠCHT.
19. BAŠTA, T. Zvýšení výkonu turbosoustrojí v EDU výměnou NTO. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 109 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Jan Fiedler
20. URBANOVÁ,, Hana a Václav HANUS. *Vliv oživení na provoz chladících okruh ů- zkušenosti z praxe* [online]. Brno, 2008 [cit. 2024-04-24]. Dostupné z: http://energetika.cvut.cz/wp-
21. PRESSWEB. *Slávička mnohotvárná poškozuje technologická zařízení MVE Nové Mlýny* [online]. 2015 [cit. 2024-04-24]. Dostupné z: https://www.pressweb.cz/tiskova-zprava/21720156877-slavicka-mnohotvarna-poskozuje-technologicka-zarizeni-mve-nove-mlynycontent/uploads/2018/06/VHJAE_podklady_biokoroze_2009_final.pdf
22. NEALE, Richard. *Theoretical Utilisation of Biological Warfare from Aquatic Invasive Species* [online]. 2017 [cit. 2024-04-24]. Dostupné z: file:///D:/Xdownload/10.13140RG.2.2.23068.18567.pdf. Bakalářská práce. Warsash Maritime Academy.
23. ČEZ ENERGOSERVIS. *Doplnění technologie PURATE* [online]. 2019 [cit. 2024-04-24]. Dostupné z: https://www.cezenergoservis.cz/sluzby/jaderne-elektrarny/doplneni-technologie-purate/

CC BY NC SA

Magisterský studijní program JADERNÁ ENERGETIKA vznikl za přispění



Financováno Evropskou unií
NextGenerationEU



NÁRODNÍ PLÁN OBNOVY



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

NPO_VUT_MSMT-16609_2022

CC BY NC SA