

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

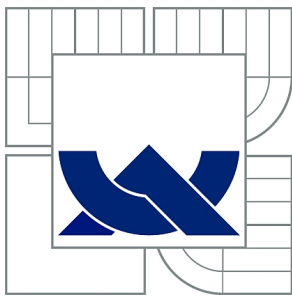
SLEDOVÁNÍ KONCENTRACÍ ORGANICKÝCH LÁTEK PODÉL
TECHNOLOGICKÉ LINKY
ÚPRAVNY VODY VE ŠTÍTARECH

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

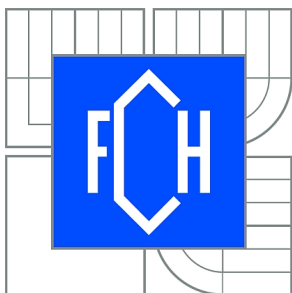
Bc. RENÁTA HUBENÁ

BRNO 2010



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

SLEDOVÁNÍ KONCENTRACÍ ORGANICKÝCH LÁTEK PODÉL TECHNOLOGICKÉ LINKY ÚPRAVNY VODY VE ŠTÍTARECH

MONITORING OF CONCENTRATION OF ORGANIC MATTER ALONG THE TECHNOLOGICAL
LINE OF DRINKING WATER TREATMENT PLANT IN ŠTÍTARY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. RENÁTA HUBENÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

RNDr. JAROSLAV MEGA, Ph.D.

BRNO 2010



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0366/2009	Akademický rok: 2009/2010
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	Bc. Renáta Hubená	
Studijní program:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (N2805)	
Studijní obor:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805T002)	
Vedoucí práce	RNDr. Jaroslav Mega, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Sledování koncentrací organických látek podél technologické linky
úpravny vody ve Štítarech

Zadání diplomové práce:

Sledování koncentrací organických látek podél technologické linky rekonstruované úpravny vody ve
Štítarech.

Termín odevzdání diplomové práce: 14.5.2010

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě
vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Renáta Hubená
Student(ka)

RNDr. Jaroslav Mega, Ph.D.
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

V obecné části práce jsou soustředěny informace o technologii úpravy vody a jejích změnách v úpravně vody Štítary. V experimentální části jsou prezentovány zpracované údaje o sledování koncentrací organických látek podél technologické linky rekonstruované úpravny vody ve Štítarech za období 2009 až 2010.

ABSTRACT

General part of thesis deal with information on technology of water treatment and its changes at drinking water treatment plant Štítary. In experimental part of the document are treated data on monitoring of concentration of organic matter along the technological line of reconstruct drinking water treatment plant in Štítary for period since 2009 to 2010.

KLÍČOVÁ SLOVA

úprava vody, sledování koncentrací organických látek, úpravna vody Štítary

KEYWORDS

drinking water treatment, monitoring of concentration of organic matter, water treatment

HUBENÁ, R. Sledování koncentrací organických látek podél technologické linky úpravní vody ve Štítarech. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 65 s.
Vedoucí diplomové práce RNDr. Jaroslav Měgala, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

.....

OBSAH

1 ÚVOD.....	6
2 OBECNÁ ČÁST	8
2.1 Středisko Štítary – technologie a její změny	8
2.2 Projekt – Zajištění kvality pitné vody ve vodárenské soustavě jz Moravy	11
2.2.1 Popis stavebních úprav objektu	13
2.2.2 Granulované aktivní uhlí NORIT	14
2.3 Organické látky ve vodách	17
2.3.1 Sumární hodnocení koncentrace organických látek	17
2.3.2 Charakteristické organické látky ve vodách	23
2.4 Organické látky způsobující značné potíže při úpravě vody	30
2.4.1 Výskyt huminových látek ve vodách	31
2.4.2 Vlastnosti huminových látek a jejich význam	31
2.4.3 Ligninsulfonové kyseliny	32
2.4.4 Vlastnosti využívané k analytickému hodnocení huminových a ligninsulfonových látek	32
2.4.5 Způsoby úpravy a obtíže vznikající při úpravě huminových a ligninsulfonových vod	33
2.4.6 Úprava huminových a ligninsulfonových vod čiřením	34
2.4.7 Úprava huminových a ligninsulfonových vod sorpcí	35
2.4.8 Oxidace huminových a ligninsulfonových látek ve vodě	36
2.5 Požadavky na jakost pitné vody	37
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	37
3.1 Přístroje, zařízení a chemikálie	38
3.2 Použité metody	39
3.2.1 Stanovení zákalu – turbidimetrickou metodou	39
3.2.2 Stanovení železa - metoda fotometrická dipyridylem	39
3.2.3 Stanovení oxidovatelnosti	39
3.2.4 Stanovení absorbance	39
3.3 Zpracování hodnot vybraných ukazatelů organického znečištění vody	40
4 VÝSLEDKY A DISKUZE	52

5	ZÁVĚR.....	54
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	55
7	SEZNAM POŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	56
8	SEZNAM PŘÍLOH.....	57
9	PŘÍLOHY.....	58

1 ÚVOD

Hlavními zdroji zásobování obyvatelstva vodou jsou vody podzemní a vody povrchové. Vývoj potřeby vody a současné možnosti využití vodních zdrojů ukazují, že podzemními vodami lze zásobovat jen menší sídliště a menší průmyslové podniky. Pro hromadné zásobování obyvatelstva slouží téměř výlučně upravené povrchové vody. Rozvoj úpravy vody urychlily zvýšené požadavky obyvatelstva i průmyslu na kvalitu vody. Tato se stala nejen výrazným činitelem v boji proti různým nemocem, ale také podmínkou pro zavádění nových, moderních technologií v průmyslu a využívání vody v energetice. Ukazuje se, že používané klasické způsoby úpravy vody, navrhované na odstranění zejména organických látek koloidního charakteru, nestačí v případech, kdy se do vod dostávají různé cizorodé látky z bodových nebo difúzních zdrojů. Stále více se proto stávající linky úpravy vody modernizují a doplňují o další stupně, založené především na principu oxidace, sorpce příp. také na biochemickém rozkladu. Zjištění přítomnosti tzv. vedlejších produktů dezinfekce v pitné vodě vyvolává potřebu náhrady tradičně používaného chloru jinými činidly. Stále více se prosazuje také dezinfekce UV zářením a úprava vody membránovými procesy.

V důsledku neustálé intenzifikace průmyslové i zemědělské výroby a koncentrace obyvatelstva vzrůstá kontaminace vodárenských toků a nádrží. Tím se neúnosně zvyšují náklady na výrobu pitné vody z těchto zdrojů a v mnohých případech jsou dokonce značně znečištěné vody běžnými vodárenskými postupy neupravitelné. Z těchto důvodů je třeba hledat méně kontaminované zdroje. Jedním z nabízejících se řešení je využití horních toků řek. Jejich převážná většina však pramení v rašeliništích pohraničních hor a tato skutečnost se často projevuje vyšší koncentrací huminových a v některých případech také ligninsulfonových látek, které jsou vzhledem ke svým vlastnostem v pitných, užitkových i provozních vodách nežádoucí. Výše uvedené organické látky způsobují mnohdy při úpravě na pitnou vodu značné potíže vyplývající z jejich struktury a charakteru. Znalost vlastností těchto látek se za daného stavu jeví jako prioritní pro poznání průběhu a optimalizace úpravárenských separačních procesů. Nezbytným předpokladem je však použití vhodných a kvalitních analytických metod. Jako velice perspektivní se v tomto směru ukázaly být ultrafialová a infračervená spektroskopie. Jejich využití k hodnocení organického znečištění (huminovými a ligninsulfonovými látkami) při procesech úpravy vody je velmi významné.[1]

Původ organických látek v přírodních vodách může být buď přirozený, nebo antropogenní. Mezi přirozené organické znečištění lze zařadit výluhy z půdy a sedimentů, jako je půdní humus, rašelinný humus, výluhy z listů a výluhy z tlejícího dřeva a produkty životní činnosti rostlinných a živočišných organismů, žijících ve vodě. Organické látky antropogenního původu pocházejí ze splaškových a průmyslových odpadních vod, z odpadů ze zemědělství a mohou vzniknout i při úpravě vody (při dezinfekci chlorací). Z biologického hlediska může jít buď o látky podléhající biochemickému rozkladu, nebo o látky biochemicky rezistentní, které se mohou hromadit v hydrosféře. Znečištění povrchových a podzemních vod biologicky obtížně rozložitelnými látkami je nežádoucí, protože mnohé z nich nejsou ve vodárnách běžnými úpravárenskými postupy odstranitelné.[2]

2 OBECNÁ ČÁST

2.1 Středisko Štítary – technologie a její změny

V sedmdesátých letech 20. Století nastal rychlý rozvoj okresu i vlastního města Třebíč v souvislosti s výstavbou jaderné elektrárny v Dukovanech. Tato skutečnost si vyžádala kromě jiného i změnu koncepce zásobování vodou, neboť stávající zdroje a vodovody nové situaci nevyhovovaly. Výsledkem bylo zahájení výstavby oblastního vodovodu Vranov – Moravské Budějovice – Dukovany – Třebíč v roce 1977. Součástí této obrovské stavby byla i úpravná vody Štítary, která se stala hlavním zdrojem vody pro oblastní vodovod a jednou z největších úpraven vody jihozápadní Moravy. Celkové investiční náklady stavby, která kromě úpraveny zahrnovala vodojemy, čerpací stanice, nové příváděcí řady i rozšíření řadů rozvodných, byly 173 mil. Kč. V květnu roku 1982 bylo zahájeno postupné zprovoznování díla včetně všech zkoušek, kontrol průchodnosti, čištění řadů atd. a po úspěšném ukončení komplexní zkoušky začala na přelomu let 1982 – 1983 proudit voda z nové úpraveny do Třebíče. Oblastní vodovod byl průběžně rozšiřován, postupně byla připojena města Mor. Krumlov, Náměšť, Znojmo a mnoho menších obcí. V současné době zásobuje úpravná Štítary a oblastní vodovod přibližně sedmdesát obcí na území převážně trebičského a částečně znojmského okresu. Celkem je vodou zásobováno celkem 86 000 osob.

Úpravná vody Štítary se nachází v severozápadní části okresu Znojmo, asi 20 km od Znojma a 40 km od Třebíče. Je situována asi 3 km západně od obce Štítary, mimo zastavěné území obce. Dopravně je středisko napojeno po pravé straně silnice č. 408 III. Třídý vedoucí z obce Štítary na Zálesí a Jemnici. Úpravná vody disponuje z pohledu projektových kapacit výkonem $200 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$ a byla vybudována jako komplex dvou rovnocenných, zrcadlově umístěných a v podstatě funkčně nezávislých úpraven. Pracuje na principu dvoustupňové separace. Do surové vody, jejímž zdrojem je Vranovská přehradní nádrž, je dávkován koagulant síran železitý. Dovoz síranu železitého zajišťuje pro úpravnu jeho výrobce – KEMIFLOC, a.s., Přerov svými speciálními vozy. Koncentrovaný roztok síranu železitého je ukládán v ukládacím prostoru 1. PP budovy pomocných provozů. Pro skladování je použito 6 dvouplášťových pravoúhlých PP nádrží. Čtyři z nich jsou o objemu 20 m^3 , zbývající dvě o objemu 10 m^3 . Celkový užitečný objem skladu koncentrovaného síranu železitého činí 100 m^3 . Materiál ukládacích nádrží odpovídá chemickému a tepelnému zatížení roztokem síranu železitého. Mezioperační prostor je určen pro kontrolu těsnosti nádrží a je vybaven zaslepenou vypouštěcí přírubou DN25 PN10. Všechny nádrže jsou opatřeny víkem, kde je nosná konstrukce pro míchadlo s el. Pohonem a příruby s výškou 150 mm nad víko. Ukládací prostor je doplněn trubním rozvodem, propojujícím všechny ukládací nádrže. Trubní rozvod zajišťuje možnost plnění všech ukládacích nádrží z přistaveného cisternového vozidla a stáčení je možné provádět do kterékoli zvolené ukládací nádrže. Trubní rozvod dále zajišťuje odvětrání všech ukládacích nádrží mimo budovu pomocných provozů a rovněž přepravu koncentrovaného síranu železitého do dvouplášťových dávkovacích nádrží koagulantu.

Veškeré kontrolní činnosti na ukládacích nádržích a jejich trubních rozvodech je možné provádět z mobilní plošiny se schůdky, která je společná pro celý ukládací prostor. Přeprava koncentrovaného síranu železitého do dávkovacích nádrží koagulantu je zajištěna membránovým čerpadlem SanPiper.

Dávkovací nádrže síranu železitého, v počtu 2 kusů, jsou umístěny rovněž v 1. PP budovy pomocných provozů. Nádrže jsou dvouplášťové, kruhové PP nádrže, každá s užitným objemem 3,5 m³. Míchání koagulantu v každé nádrži je zajištěno míchadlem s el. Pohonem, měření výšky hladiny koagulantu je zajištěno ultrazvukovým měřením s dálkovým přenosem na PC dispečerského pracoviště.

Po fázi míchání nastává první stupeň separace – sedimentace v podélné sedimentační nádrži. Do takto vyčiřené vody se dále dávkuje vápenné mléko za účelem zvýšení hodnoty pH. Volně ložený vápenný hydrát je uskladňován ve dvou zásobnících, ze kterých je za pomoci šnekových podavačů dopravován do 2ks dvouplášťových PP válcových míchacích nádrží, každá o užitném objemu 2,88 m³. Mezioperační prostor míchacích nádrží je určen pro kontrolu těsnosti nádrží a je vybaven zaslepenou vypouštěcí přírubou DN25 PN. Vápenný hydrát smícháním s vodou vytváří vápenné mléko o koncentraci asi 0,5 %. Takto připravené vápenné mléko je přepouštěno do 2 ks dvouplášťových PP válcových domíchávacích nádrží, každá o užitném objemu 2,88 m³. Mezioperační prostor je určen pro kontrolu těsnosti nádrží a je vybaven zaslepenou vypouštěcí přírubou DN25 PN10. Obě nádrže jsou opatřeny víkem, kde je nosná konstrukce pro míchadlo s el. Pohonem a příruby s výškou 150 mm nad víko. Vápenné mléko o koncentraci 0,5 % je do dávkovacího místa dopravováno membránovými dávkovacími čerpadly. Odpady z celého vápenného hospodářství jsou svedeny do bezodtokové vápenné jímky, ze které jsou následně vyklíženy. Pytlovaný vápenný hydrát je rovněž používán u odvodňovacího zařízení. Odvodňovací zařízení má vlastní přípravu vápenného mléka, které je využíváno při odvodňování vodárenských kalů, získaných ze sedimentačních nádrží a praní pískových rychlofiltrů. Odvodňování vodárenských kalů je prováděno na kalolisu a přidané vápenné mléko zajišťuje požadovanou sušinu odvodněných kalů. Vylisovaný kal je ukládán na nedaleké skládce kalu. Vyřešení kalové koncovky bylo jedním ze základních důvodů rekonstrukce úpravný v letech 1999 – 2002. Po alkalizaci voda následně vstupuje do druhého stupně separace – filtrace. Ta se děje pomocí pískových rychlofiltrů, přes které upravovaná voda protéká do akumulčních jímek. Odtud je voda po desinfekci chlorem čerpána do sítě oblastního vodovodu.

První etapa rekonstrukce probíhající v období 1999 – 2002 řešila zejména strojní odvodňování kalů, které byly původně likvidovány v polotekutém stavu na nedaleké skládce. Ta je stejně jako úpravna, ve vlastnictví Svazku obcí vodovody a kanalizace Třebíč, který z vlastních zdrojů a za pomoci dotace Ministerstva zemědělství ČR zajišťovala financování. Vodohospodářské povolení na ukládání tekutých kalů skončilo 31. 12. 1999 a zkušební provoz strojního odvodňování byl zahájen v dubnu roku 2000. Během tohoto přechodného období byl kal vypouštěn na jednu kalovou lagunu, druhá byla upravena na provizorní uložení odvodněného kalu před jeho definitivní likvidací.

Instalace kalolisu a celého kalového hospodářství byla spojena i se změnou způsobu pomalého míchání před vstupem do sedimentačních nádrží. Současně proběhlo i zazdění většiny oken v hale sedimentací z důvodu zamezení přístupu slunečního světla na sedimentační nádrže a filtry, čímž by mělo dojít ke snížení růstu zelených řas i k energetickým úsporám. Průběh stavby byl velice náročný, a to z několika důvodů.

Celá tato etapa probíhala za provozu s minimálním vlivem na množství a kvalitu vyráběné vody. Vždy byla jedna polovina úpravní rekonstruována a druhá ponechána v provozu, což kladlo nemalé nároky na koordinaci prací stavebních i provozních. Současně již byl odvodňován vodárenský kal, a to jak vznikající při technologickém procesu úpravy, tak starý z přechodného období po ukončení původního způsobu skládkování. Výrazně negativním vlivem na průběh stavby byla špatná kvalita provedení původních sedimentačních a akumulčních nádrží, které si vyžádaly statisícové více-náklady na sanace a stavební úpravy.

První etapa úprav hydraulických míchacích stěn, úprav na plnicím čerpadle kalolisu, dokončení ramp, nastavení dispečerského software, úprav fasád a úklidu vnitřních i vnějších prostor byla úspěšně završena. Vyřešil se i nově vzniklý problém s odvětráváním hal sedimentací, který nastal po zmíněném zazdění oken. Z prostor bývalých kalových lagun se stala mezideponie odvodněného kalu, který zde čeká na definitivní likvidaci. Část byla použita na rekultivaci původní skládky, která byla jako druhá etapa rekonstrukce úpravní vody zahájena na přelomu jara a léta roku 2000, zbývající část bude uložena na nové skládce.

Třetí etapou stavby byla rekonstrukce čerpací stanice surové vody. Byla to stavba opět velmi složitá a unikátní, tak jak je unikátní samo řešení čerpací stanice. Tato část byla zahájena rovněž na konci jara roku 2000. Její náplní byla jednak výměna původních strojních částí, udržovaných v chodu s maximálním úsilím, jednak především změna systému čerpání ze stávajícího dvoustupňového na jednostupňové. Současně bylo vybudováno toužebně očekávané zařízení pro dopravu osob na čerpací stanici.

Nejen instalace tohoto výtahu, ale zejména výměna výtlačného potrubí DN 300 na pontonu a spojovacího mostu, osazení vysokotlakých čerpadel, protirázová ochrana pro převýšení až 140 m, měření, regulace a další, byly problémy, se kterými se dodavatelé na této stavbě vyrovnávali těžce. Úspěšné zvládnutí a dokončení těchto tří etap, tj. kalového hospodářství, rekultivace skládky kalů a rekonstrukce čerpací stanice surové vody, je předpokladem zahájení etapy další. Tou se stavba vrátila do vlastní úpravní a řeší systém řízení, měření, automatizaci, stabilizaci vody po stránce agresivity, aktivní uhlí pro úpravu atd. Následuje rekonstrukce v rámci projektu “Zajištění kvality pitné vody ve vodárenské soustavě jz Moravy”.

2.2 Projekt – Zajištění kvality pitné vody ve vodárenské soustavě jz Moravy

Přípravné práce na projektu „Zajištění kvality pitné vody ve vodárenské soustavě jz Moravy“ byly zahájeny v roce 2003. Výsledkem této mnohamilionové investice by měla být moderní úpravná voda s vysokým stupněm automatizace, kontinuálním měřením kvality, nižší energetickou náročností a kvalitou upravované vody plně v souladu s požadavky legislativy tak, jak si úpravná zásobující pitnou vodou téměř 90 000 obyvatel jistě zaslouží.

V únoru 2004 byl záměr projektu schválen. V prosinci roku 2005 na návrh Evropské komise byla v Bruselu schválena dotace z Fondu soudržnosti a to celkem 270 mil. Kč. V červnu 2007 byla podepsána smlouva se zhotovitelem - VHS plus, spol. s r. o. Projekt zajistila Projektová a inženýrská společnost AQUA PROCON s r.o. Hlavními důvody realizace projektu bylo zvýšení bezpečnosti a stability procesu úpravy vody na ÚV Štítary (GAU, UV zařízení ...) vzhledem k odběru surové vody z nevodárenské nádrže. Byla provedena celková rekonstrukce stavebních objektů včetně nahrazení stávající již nevyhovující technologie technologií novou. Jedná se hlavně o doplnění homogenizace. Došlo k provedení intenzifikace koagulace a sedimentace. Všechny plastové normé stěny v koagulačním prostoru byly demontovány a nahrazeny nerezovými – obrázek č. 5 a 6. Demontováno bylo veškeré původní technologické vybavení sedimentací. Plochy nádrží zbaveny keramických obkladů a provedeny práce nutné pro osazení technologie. V sedimentačních nádržích – obrázek č. 2 a 3. byl instalován zcela nový řetězový shrabovák (6,0 x 6,0 / 3,5 m) a mostový shrabovák (6,0 x 30,0 / 3,5 m), nová konzola žlabu a proveden náklápěcí žlab. Řetězový shrabovák dodala firma KUNST spol. s r.o. HRANICE. Další stavební úpravy jsou uvedeny v kapitole 2.2.1. Popis stavebních úprav objektu. Vždy jedna polovina úpravny byla rekonstruována a druhá ponechána v provozu, což kladlo nemalé nároky na koordinaci prací stavebních a provozních. V prostoru pískových filtrů byl odtěžen veškerý filtrační materiál, ubouráno mezidno tvořící nosnou vrstvu pro původní osazení písku a z povrchu nádrže odstraněny obklady. Nový filtrační písek o zrnitosti 1,3 až 1,6 mm dodaly PROVODÍNSKÉ PÍSKY a. s., PROVODÍN, ČR. Rekonstrukce otevřených pískových rychlofiltrů moderním systémem náhrady mezidna s dvousměrným průtokem pracích médií byla rovněž součástí kompletní rekonstrukce filtrů – obrázek č. 1 a 2. Rovněž byla kompletně vyměněna všechna prací čerpadla. Prací čerpadla typu FHF 4 150 – 315/450, U 3 x 400 V, f 50 Hz, P 45 kW a vratná čerpadla k zafiltrování typu FHF 65 – 125/55, U 3 x 400 V, f 50 Hz, P 5,5 kW dodala firma LK PUMPSERVICE, s r. o. PRAHA. Výrobce těchto čerpadel je firma ITT LOWARA S. r. l., ITÁLIE EU.

Doplněna byla filtrace na filtrech GAU (granulované aktivní uhlí – nově zařazený stupeň). Přefiltrovaná voda z pískových filtrů přetéká gravitačně na otevřené rychlofiltry s náplní granulovaného aktivního uhlí (GAU). Tyto filtry jsou situovány do prostoru nevyužívaných nádrží pro ozonizaci. Pro každou větev je jeden dvoukomorový filtr. Rozvodný systém je z nerezového potrubí tř. 1. 4301 vystrojeným filtračním systémem.

Výška filtrační náplně GAU je 2,0 m a doba zdržení na těchto filtrech se pohybuje od 10 do 20 minut podle okamžitého průtoku upravené vody.

Podrobnější informace o systému náhrady mezidna LEOPOLD a doplnění filtrace GAU jsou popsány v kapitole 2.2.1 Popis stavebních úprav objektu. Zrekonstruovány byly i sklady filtračního písku, ve kterých se skladuje filtrační písek pro jednotlivé haly úpravní vody. Každý objekt se skládá ze dvou nádrží – na čistý a špinavý písek.

Byla provedena kompletní rekonstrukce chemického hospodářství zahrnující skladování a dávkování koagulantu (síran železitý) – obrázek č. 12. Stávající úložiště síranu železitého zrušeno a objekt byl zdemolován. Na místo skladu byl proveden zásyp zeminou a na místě vzniklém po skladu síranu železitého se dobudovala vozovka pro příjezd k nápojným bodům v budově pomocných provozů. Byly osazeny nové zásobní nádrže pro skladování koagulantu síranu železitého. Výrobcem a zároveň dodavatelem těchto nádrží a potrubních rozvodů síranu je firma GANES, s r. o. LEDEČ NAD SÁZAVOU. Rekonstrukce dávkování síranu železitého spočívala také v zařazení nových dávkovacích membránových čerpadel s řízeným solenoidovým pohonem opto Drive typu PROMINENT SIGMA /1, S 1Ba (provedení BASIC) a S 1Ca (provedení CONTROL) a dávkovací čerpadla PROMINENT MAKRO TZ k dávkování síranu železitého dodala firma PROMINENT DOSIERTECHNIK OLOMOUC spol. s r.o. Výrobcem těchto dávkovacích čerpadel je firma PROMINENT DOSIERTECHNIK GmbH HEIDELBERG.

Stávající vstupy do akumulací byly vybourány a nahrazeny novými. V prostoru akumulací byly provedeny sanace povrchů železobetonových konstrukcí. Čerpací technika k vypouštění akumulací byla kompletně vyměněna. Použita byla čerpadla typu SV 3302 F55T dodána firmou LK PUMPSERVICE, s r. o. PRAHA a výrobcem je opět ITT LOWARA S. r. L. ITÁLIE EU.

Zrekonstruovány byly veškeré trubní rozvody v provedení nerezového potrubí – obrázek č. 7 a 8, které dodala firma LEGA – INOX, spol. s r. o. MĚNÍN.

Zrekonstruováno bylo i dávkování pomocného koagulantu obrázek č. 10, dávkování manganistanu draselného, dávkování vápenné vody obrázek č. 11 a zdravotní zabezpečení kombinací UV záření a chloraminací. Zdravotní zabezpečení UV zářením zajišťuje UV lampa Barrier M 700 typu 3 x WTL 2 000, DN 200, vážící i s vodou 86 kg - obrázek č. 9. Výrobcem této lampy je Firma WALLACE & TIERNAN GmbH, GÜNZBURG, GERMANY [8]. Nově vybaven byl i velín úpravní (on-line monitoring) – obrázek č. 13. Rekonstrukce se významně projevila i v monitorování jednotlivých chemických a fyzikálně chemických ukazatelů v upravované vodě podél celé technologické linky úpravní, kdy byly zhotoveny nová tabla s kontinuálním měřením ukazatelů a přenosem na dispečerské pracoviště úpravní. Důležité je vzpomenout také celkovou rekonstrukci laboratoře úpravní vody – obrázek č. 14 a pořízení nové výkonnější digestoře jako nepostradatelné součásti laboratoře a která byla zanesena do plánu rekonstrukce střech úpravní vody.

Byla rovněž vybudována nová biologická čistírna odpadních vod typu AS-VARIOCOMP 15K, ve které jsou čištěny vody z laboratoře a odpadní vody splaškové ze sociálního zařízení úpravný a z 2 souvisejících bytových jednotek.

V rámci produkovaných odpadních vod v areálu ÚV Štítary jsou vypouštěny převážně technologické vody, které není možno odvádět k úpravě na přítok surové vody. Jedná se o vody z kontinuálního měření zbytkového chloru. Dále odtékají vody z čištění sedimentací. Na úpravě jsou provozovány 4 sedimentační nádrže. Každá sedimentační nádrž bude čištěna a ověřován stav instalovaných zařízení jednou ročně. Dalšími zařízeními, vyžadujícími pravidelné čištění jsou 2 venkovní odsazovací nádrže kalového hospodářství. Dalšími zařízeními, ze kterých odtéká odpadní voda, jsou GAU filtry, sběrné žlabky nečistot z hladiny sedimentačních nádrží a dále jsou vypouštěny do odtoku vody dešťové zachycené v sedimentační laguně a na mezideponii odvodněného kalu. Rekonstrukce mezideponie odvodněného kalu byla rovněž v programu projektu. Technologické vody jsou před vypuštěním předčištěny odsazením v laguně a množství vody je monitorováno zabudovaným měřicím zařízením na kanalizaci na odtoku za usazovací lagunou.

2.2.1 Popis stavebních úprav objektu

Hala A je jednou ze dvou polovin hlavní části úpravný vody v areálu ÚV Štítary.

Hala obsahuje polovinu hlavních provozů z celkové kapacity úpravný vody.

Během rekonstrukce došlo k těmto zásadním změnám oproti původnímu stavu:

1. Pomocný vstup do objektu
2. Opravy ploch nádrží objektu
3. Opravy ploch obslužných prostor
4. Stavební úpravy prostorů filtrů GAU

V objektu se nacházejí tři druhy nádrží. Prvním typem jsou akumulací nádrže. Stávající vstupy do akumulací byly vybourány a nahrazeny novými. V prostoru akumulací byly také provedeny sanace povrchů železobetonových konstrukcí. Sanace byla provedena certifikovaným sanačním systémem od firmy BASF. Druhým typem jsou sedimentační nádrže. V těchto nádržích došlo z hlediska stavby zejména k výměně povrchů a sanaci povrchů. Bylo demontováno veškeré původní technologické vybavení sedimentací. Plochy nádrží zbarveny keramických obkladů a provedeny práce nutné pro osazení technologie. V prostoru flokulace byl proveden na upravené dno spádový klín vysoký u spojovací chodby 0,5 m svažující se směrem k dosazovacím kuželům sedimentací. Podél vnějších stěn pak byly provedeny klínky v rozích mezi dnem a stěnou v celé délce o rozměrech 150/150mm. Příprava povrchu konstrukcí pro sanaci spočívala v mechanickém odstranění nepevných částí a otryskání vysokotlakým vodním paprskem.

Pro sanaci stěn byl použit antikoroziční nátěr výztuže Emaco P 300, hrubá reprofilační malta Emaco S 88 C a hydroizolační stěrka PCL Dichtschlamme. Třetím typem nádrží jsou Pískové filtrace. Tyto byly zcela zrekonstruovány (sanace povrchů a nové spádování dna). V prostoru pískových filtrů byl odtěžen veškerý filtrační materiál a ubouráno mezidno tvořící nosnou vrstvu pro původní osazení písku. V prostoru pískových filtrů po odbourání mezidna a zaslepení prostoru DN600 slepou přírubou provedeno dno nové na úrovni 3,475 m. U stěny na straně sedimentačních nádrží je proveden odtokový žlab v šířce 600mm a byly opraveny hrany odtokových kanálků dle původního stavu. V hranách přelivu jsou nerezové lišty. Na všech 12 vodárenských filtrech, každý o rozměrech 6 x 3 m – tj. 12 x 18 m² je instalován systém náhrady mezidna Leopold Universal, Type S Underdrain s pískovou náplní, výrobcem je firma (The F. B. Leopold Company, Inc.) Důležité pro bezporuchový provoz systému náhrady mezidna Leopold je důležité, aby průtok pracích médií při praní filtrů byl omezen tak, aby nemohlo dojít k přetlaku v systému Leopold větším než 40 kPa a ovládání všech regulačních a ovládacích ventilů průtoku (pro vzduch i vodu) musí zajistit zabránění vzniku tlakových rázů (jejich otevření nebo zavření musí být prováděno po dobu minimálně 30 sekund). Pro systém náhrady mezidna vodárenských filtrů Leopold není nutná žádná pravidelná údržba kromě pravidelné desinfekce drenážního systému a filtrační náplně, aby se zamezilo případnému vzniku biologických nárostů. Na dvou vodárenských filtrech je instalován systém náhrady mezidna vodárenských filtrů Leopold s granulovaným aktivním uhlím a každý je o rozměrech 5,85 + 4,2 m délky a 3,2 m šířky, - tj. 2 x 32,16 m². Na filtry s aktivním uhlím (GAU) byly přebudovány původní odstavené prostory ozonizace vedle větší akumulace. Přístup do těchto prostor je z chodby přes poklopy v podlaze. Veškeré komory GAU byly opatřeny v souladu se sanačním systémem uzavíracím nátěrem vhodným pro styk s pitnou vodou (PCI Dichtschlamme).

2.2.2 Granulované aktivní uhlí NORIT

Hlavním cílem použití granulovaného aktivního uhlí na úpravě vody ve Štítarech je právě odstranění rozpuštěných organických sloučenin s nízkou jako i s vyšší molekulovou hmotností: např. látky negativně působící na chuť nebo vůni, biologicky odbouratelné sloučeniny, pesticidy, prací a čisticí prostředky, suspendované pevné částice, zbytky po oxidaci (ozonem nebo chlórem) apod. GAU NORIT se využívá často jako jeden z posledních stupňů technologie („policejní filtr“) a to samotný nebo s předřazenou ozonizací. V důsledku (částečné) oxidace organických látek ozonem je zesílena bio-aktivita GAU-filtru, což obvykle prodlužuje filtrační čas.

Granulované aktivní uhlí NORIT GAU 1240 určené pro purifikaci pitné vody na úpravně splňuje požadavky US Food Chemical Codex (4. vydání z roku 1996) a Drinking Water Standard EN 12915 (Evropské normování, 1993) implementovaného do českého práva jako norma ČSN. Odpovídá znění Vyhlášky MZd č.409/2005 Sb. o hygienických požadavcích na výrobky přicházející do styku s pitnou vodou a na úpravu vody.

Granulované aktivní uhlí je před samotnou instalací v adsorbérech (filtrech) nutno navlhčit, co může být realizováno několika způsoby.

- a) Dynamické navlhčení se provádí proplachem vodou přes vrstvu uhlí v objemu ca. 1 – 2 BV za hodinu.
- b) Při statickém navlhčení se jednoduše vrstva GAU nechá ležet pod vodou ca. 24 hodin.
- c) Tzv. suché navlhčení se rozumí případ, kdy se do filtrů při instalaci dopravuje GAU pomocí vody (GAU z transportní cisterny). Takto přepravené uhlí se obvykle nechá volně ležet přes noc.

Jestliže jsou adsorbéry (filtry) plněny suchým GAU (z papírových pytlů nebo big-bagů), je nutno použít na důkladné navlhčení způsob a) nebo b).

První zpětné promytí („Backwashing“) GAU je potřebné na odstranění prachových částic a bublinek vzduchu z filtrační vrstvy a vytvoření pevné a stabilní lože. Zpětné promytí se vykonává následujícím způsobem:

- Do filtru se napustí voda tak, aby vrstva GAU byla pod vodou
- Lože GAU může být promýchána vzduchem 1-2 minuty ($60 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{hod}$), v závislosti od vrstvy lože
- Do filtru se přivádí voda rychlostí zajišťující 20 až 30% expanzi lože. Průtok je přímo závislý na teplotě vody.
- Při prvním zpětném promývání expanze lože používána jako kontrolní parametr – o 30%. Zároveň je uhlí důkladně zvlhčováno.
- Promývání trvá 10-30 minut a odstraňují se prachové částice a zabezpečuje se homogenní navrstvení lože.
- Rychlost promývání se postupně sníží na nulu – v několika krocích (3-5) nebo plynule.
- Výška lože pro výpočty a různé kalkulace se obvykle stanovuje až po vyschnutí lože

Takto promytý filtr se spouští do provozu. Po vykonání zpětného promytí a před zahájením pravidelného provozu je však nutno udělat vzorkování vody na výstupu z filtru. Obecně je GAU aktivováno párou mírně alkalické (oxidy vápníku, hořčíku apod.). V závislosti od složení vody, typu GAU a kontaktního času je pozorováno přechodné zvýšení pH vody na výstupu z filtru. V kontaktu s vodou čerstvé GAU váže na sebe kyslík. Situace se stabilizuje po přechodu vody v množství 50 až 200 objemů filtru (bed volumen“).

Ve skutečnosti GAU působí jako filtrační vrstva, proto jsou důležité jeho hydrodynamické vlastnosti. Zejména je nutno vzít v úvahu tlakovou ztrátu a rychlost zpětného promývání. S tlakovou ztrátou je spojeno stanovení správné výšky vrstvy GAU ve filtru, které dále určuje frekvenci zpětného promývání. Rychlost zpětného promývání předurčuje výkon čerpadla a množství vody potřebné pro zpětné promývání. V praxi se výběr typu řídí kompromisem mezi hydrodynamickými vlastnostmi uhlí a minimalizací tlakové ztráty a také minimalizací zpětného promývání (rychlost i frekvence).

Četnost praní GAU filtrů na úpravně Štítary je ve 14 denních intervalech. Doba praní probíhá po dobu 3 minut zhruba 77 l.s^{-1} a 10 minut 145 l.s^{-1} . Z uvedeného vyplývá produkce cca 14 m^3 vody u první fáze praní a 87 m^3 u druhé fáze praní, což představuje celkovou produkci vody na praní jednoho GAU filtru v množství cca 101 m^3 vody. Roční produkce prací vody při praní 2 ks GAU filtrů ve 14 denních intervalech pak bude na hodnotě cca 4848 m^3 . Když je granulované aktivní uhlí po určitém čase nasyceno a není schopno dostatečně a účelně vykonávat svou funkci, je jeho regenerace nejlepší způsob firma NORIT a to termickou regenerací – reaktivace je nejvýhodnější technologie v průběhu které se termickým působením ($900 - 950^\circ\text{C}$) adsorbované organické látky rozloží a párou odstraní. Původní struktura pórů GAU přitom zůstává nezměněna.

2.2.2.1 Přehled organických látek odstranitelných z vody adsorpcí

Látky snadno odstranitelné:

- aromatické uhlovodíky (benzen, toluen, nitrobenzeny)
- Chlorované aromatické uhlovodíky (PCB, chlorbenzeny, chlornaftaleny)
- Fenoly a chlorfenoly
- Polyaromáty (acenaften, benzpyreny)
- Pesticidy a herbicidy (DDT, adrin, chlordan, heptachlor)
- Chlorované nearomatické látky (tetrachlormethan, chloralkylethery)
- Vysokomolekulární látky (barviva, huminové látky, aminy, nepolární látky)

Látky částečně odstranitelné

- Alkoholy
- Nízkomolekulární ketony a aldehydy
- Polysacharidy a monosacharidy
- Nízkomolekulární a koloidní látky
- Nízkomolekulární nasycené uhlovodíky [3]

2.3 Organické látky ve vodách

Vzhledem k různorodosti organických látek se stanovuje ve vodách především jejich sumární koncentrace nebo koncentrace určité charakteristické skupiny těchto látek (tenzidy, fenoly aj.). Stanovení jednotlivých organických sloučenin, které je zpravidla velice náročné, se provádí účelově, zejména u látek toxických. Hlavní stavební kameny živých organismů jsou bílkoviny, lipidy (k nim patří tuky, vosky aj. a glycidy (neboli sacharidy, příp. cukry), tvořící často složité organické polymery ve vzájemné kombinaci, případně s vazbou na jednodušší organické nebo anorganické molekuly. Tyto látky, případně jejich stavební složky, bývají obsaženy ve vodách, kde zpravidla představují znečištění, nežádoucí nikoliv pro svoje složení (jsou vesměs netoxické), ale pro sekundární účinky. Jsou potravou (substrátem) mikroorganismů, jejichž rozmnožení ve vodě není žádoucí. K běžným organickým sloučeninám v povrchové vodě, dodávajícím jí žlutohnědé zbarvení, patří huminové látky. Tvoří se v půdě z organických látek rostlinného i živočišného původu takzvanými humifikačními pochody za účasti půdních mikroorganismů. Po stránce chemické to jsou především vysokomolekulární cyklické sloučeniny aromatického charakteru, obsahující funkční skupiny – COOH, fenolické – OH aj., které určují jejich kyselý charakter. Jejich relativní molekulová hmotnost M_r je cca od 500 do 5000.

2.3.1 Sumární hodnocení koncentrace organických látek

2.3.1.1 Hodnocení ze ztráty žíháním odparku

Hrubé rozlišení látek v odparcích, které se při rozboru kalů nazývá sušinou, lze provést jeho žíháním při 550°C. Při této teplotě jsou organické látky spáleny a unikají ve formě plynů (CO_2 , H_2O). Ztráta hmotnosti žíháním odparku odpovídá tedy obsahu organických látek, kdežto anorganické sloučeniny zůstanou většinou nezměněny jako zbytek po žíhání. Hodnocení obsahu organických látek ze zbytku po žíhání je poměrně spolehlivé u odpadních vod s vysokou koncentrací organického znečištění a zejména u čistírenských kalů, nikoliv však u vod s nízkým obsahem organických látek. Ztráta žíháním je u nich poměrně malá ve srovnání s úbytkem hmotnosti odparku, k němuž dochází ztrátou vody vázané v anorganických sloučeninách, která nebyla při přípravě odparků odstraněna, případně dochází ke ztrátám částečným rozkladem některých anorganických sloučenin.

2.3.1.2 Hodnocení z uhlíku vázaného v organických sloučeninách

V přírodní organické hmotě, např. v bakteriální biomase, lze počítat s přibližným obsahem uhlíku kolem 45 až 50 %. V jednotlivých organických sloučeninách je však obsah C dosti proměnlivý. Metoda stanovení organické hmoty z obsahu C je technicky náročnější. Spočívá např. ve spálení vzorku v proudu kyslíku při teplotě kolem 1000 °C za katalytického působení platiny a ve stanovení CO_2 tímto spálením vzniklého měřením absorpce infračerveného záření. Označení koncentrace celkového organického uhlíku je TOC (total organic carbon).

2.3.1.3 Hodnocení z množství kyslíku potřebného k oxidaci organických látek

Teoretická spotřeba kyslíku

Teoretická spotřeba kyslíku TSK [$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$] je množství kyslíku potřebné k úplné oxidaci organické látky obecného složení $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_d$ (a, b, d jsou celá čísla, další prvky: N, P, S jsou pro jednoduchost zanedbány).

Z bilance kyslíku vyplývá: x Na oxidaci 1 molu (M_r gramů) organické sloučeniny o relativní molekulové hmotnosti M_r je třeba x molů atomů kyslíku (1 mol O~16 gramů) a na oxidaci 1 g této sloučeniny je tedy třeba TSK [g O_2 na 1 g látky]:

$$TSK = \frac{(4a + b - 2d) \cdot 8}{M_r}$$

(2.34)

Z rovnice [2.34] vyplývá, že hodnota TSK závisí na složení látky a jedině na základě znalosti jejího množství a složení lze vypočítat TSK – stačí sumární vzorec nebo u vod s různorodým obsahem organických látek jejich empirické složení.

Chemická spotřeba kyslíku

Oxidaci organických látek lze provést působením oxidujících sloučenin, jako je manganistan draselný (KmnO_4) nebo dichroman draselný ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Při stanovení chemické spotřeby kyslíku (CHSK) vzorku vody se provádí oxidace látek v ní obsažených působením některého z uvedených oxidovadel v prostředí zředěné kyseliny sírové za teploty bodu varu roztoku a za dalších standardních podmínek (doba působení, přítomnost katalyzátoru, jímž je při použití $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ síran stříbrný Ag_2SO_4 , standardní koncentrace kyseliny i oxidační látky). Hodnoty CHSK_{Cr} bývají vyšší než CHSK_{Mn} , neboť $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ je v podmínkách stanovení silnějším oxidovadlem než KmnO_4 . Hodnota CHSK_{Cr} se často blíží hodnotě TSK. CHSK_{Cr} se používá při analýze všech druhů vod, kdežto CHSK_{Mn} je používáno jen při analýze vod přírodních a pitných. Ve splaškových odpadních vodách odpovídá 1 mg CHSK_{Cr} cca 0,8 mg organických látek.

K uvedenému je třeba poznamenat, že při stanovení CHSK dochází nejen k oxidaci organických látek, ale i některých látek anorganických (Fe^{2+} , NO_2^- aj.), jejichž přítomnost zkresluje výpovědní hodnotu CHSK jako míru obsahu organických sloučenin, a proto je třeba anorganické oxidovatelné látky eliminovat (skutečně nebo výpočtem).

Biochemická spotřeba kyslíku

Oxidaci organických látek lze uskutečnit i působením molekulárního (vzdušného) kyslíku v součinnosti aerobních bakterií, které využívají energii při této oxidaci uvolněnou. Spotřeba kyslíku ve vzorku za standardních podmínek je mírou obsahu organických, biologicky rozložitelných látek a částečně i některých anorganických sloučenin a nazývá se biochemická spotřeba kyslíku BSK. Rychlost bakteriálního rozkladu organické hmoty za aerobních podmínek (v přítomnosti kyslíku), která je v přímé úměrnosti k rychlosti spotřeby kyslíku, lze popsat rovnicí, odpovídající reakční kinetice 1. řádu, podle níž je rychlost rozkladu určité látky přímo úměrná jejímu nerozloženému zbytku. V daném případě je touto látkou biologicky rozložitelná organická hmota.

Např. pro biochemický rozklad glukózy při teplotě 20°C byla zjištěna hodnota $k = 0,87$, pro rozklad organických látek přítomných ve splaškové vodě je při stejné teplotě $k = 0,1$ (někteří autoři uvádějí až dvojnásobnou hodnotu). Vyjde-li se z hodnoty $k = 0,1$, potom z průběhu BSK vyplývá, že téměř úplného rozkladu biologicky rozložitelné organické hmoty (99%) je dosaženo za 20 dnů, což je však pro praktický účel hodnocení doba příliš dlouhá. Proto se volí doba inkubace 5 dnů, při níž ještě není všechna biologicky rozložitelná organická hmota rozložena (pro $k = 0,1$ jen 68,4%) a pro takto stanovený výsledek [mg.l^{-1}] je zavedeno označení BSK₅.

Stanovení BSK₅ je uzanční metodou, spočívající ve vyhodnocení úbytku rozpuštěného kyslíku (O₂) ve vzorku za 5 dnů při teplotě 20°C. Vzorek se dle potřeby ředí tak zvanou zředovací vodou, což je čistá voda (destilovaná s přidavkem solí a živin) nasycená vzduchem. Inkubace se provádí v lahvích zcela naplněných naředěnou zkoušenou vodou za nepřístupu vzduchu (bakterie mají dispozici jen O₂ obsažený ve vodě) a ve tmě, aby se zabránilo nežádoucímu rozvoji řas. Pro zabránění mikrobiální oxidace amoniaku se přidává vhodný inhibitor tohoto procesu, obvykle allylthiomocovina, která nenarušuje činnost aerobních bakterií s výjimkou nitrifikačních.

BSK₅ se používá při hodnocení kvality povrchových a odpadních vod. Bakterie, které biochemický děj podmiňují, jsou v těchto vodách přítomny. Jen při analýze některých průmyslových odpadních vod je třeba provést naočkování.

Hodnoty CHSK a BSK, ale i TOC patří mezi skupinová stanovení obsahu organických látek. Porovnáním uvedených hodnot získáme pořadí $\text{TSK} \geq \text{CHSK}_{\text{Cr}} > \text{CHSK}_{\text{Mn}} > \text{BSK}_5$. Hodnota BSK₅ bývá nižší než CHSK, neboť a) při stanovení BSK₅ nedojde k úplnému rozkladu veškeré biologicky rozložitelné organické hmoty, b) některé organické sloučeniny jsou vůči biochemickému rozkladu rezistentní, ale jsou oxidovány v podmínkách stanovení CHSK. V procesech čištění vody, probíhajících v přírodě i na čistírnách odpadních vod, se zvyšuje poměr CHSK/BSK₅, neboť biologicky rozložitelná organická hmota je destruována, kdežto organická hmota vůči biochemickému rozkladu rezistentní, podílející se však na hodnotě CHSK, zůstává do značné míry zachována, s výjimkou množství adsorbovaného na biologický kal. [4]

2.3.1.4 Přírodní způsoby čištění znečištěných povrchových a odpadních vod

Významné výsledky v odstranění organického znečištění při svém výzkumu čistícího účinku půdních (zemních) filtrů při čištění povrchových a odpadních vod uvádějí Šálek-Malý-Kryška (2004).

Sledovaly se základní ukazatele znečištění – BSK₅, CHSK_{Cr,NL}, P_{celk}, všechny N aj. Počáteční čistící účinek byl u většiny sledovaných ukazatelů průměrný až nižší, velmi nízká účinnost byla při odstraňování amoniaku. Impulzní prázdnění a provzdušňování, které probíhalo ve druhé polovině šetření, velmi příznivě ovlivnilo čistící proces vyjádřený hodnotou BSK₅. Dosažené hodnoty se pohybují nad 90 %. Obdobně příznivě byl ovlivněn proces nitrifikace a minimalizace amoniakálního znečištění. Obdobné poznatky byly zjištěny při filtraci půdním filtrem směrem vzhůru, poznatky uvádějí Šálek a Kryška (2005). Výsledky výzkumu ovlivňují i koncepci řešení vertikálních půdních filtrů a vegetačních kořenových čistíren s vertikálním prouděním. Potřebného prokysličení se docílí přerušovaným provozem půdního filtru (k datu vydání publikace je ve stadiu probíhajícího výzkumu), impulzním plněním, resp. prázdněním půdního filtru a umělým prokysličením porézního filtračního prostředí. [5]

2.3.1.5 Oxidace manganistanem draselným (CHSK_{Mn})

Původní metodu navrhl v roce 1866 Kubel. Byla to první metoda pro sumární stanovení organických látek ve vodách, která se v různých modifikacích používá dodnes (ČSN EN ISO 8467), i když má řadu nevýhod, jak bude uvedeno dále. Používá se dosud při analýze pitných, podzemních a povrchových vod, i když i zde je postupně nahrazována metodou dichromanovou. Zásadně se nepoužívá při analýze odpadních vod. Výhodou metody je její relativní jednoduchost, krátká doba provedení a malá spotřeba činidel, v podstatě málo závadných. Je však náročná na přesné dodržování postupu.

Stanovení ruší chloridy v koncentracích větších než 300 mg.l⁻¹. Stejně jako při oxidaci dichromanem dochází i k autoredukci manganistanu. Nelze proto libovolně zvyšovat teplotu, dobu varu, koncentraci manganistanu a kyseliny sírové pro zlepšení oxidace organických látek. Výsledky se vyjadřují v mg.l⁻¹ (rozumí se mg kyslíku na 1 l vody) a označují jako CHSK_{Mn} (chemická spotřeba manganistanem). Výhodou manganistanové metody je, že lze stanovit i hodnoty pod 1,0 mg.l⁻¹, které se nacházejí u čistých podzemních, pitných a užitkových vod a kdy aplikace CHSK_{Cr} naráží dosud na metodické problémy (citlivost, přesnost). Dolní mez optimálního rozmezí je asi 0,5 mg.l⁻¹.

Hlavní nevýhodou této metody je nízký stupeň oxidace většiny organických látek. Výsledky se jen zřídka blíží TSK. Některé alifatické a aromatické uhlovodíky, nižší alifatické alkoholy, alifatické kyseliny a aminokyseliny se neoxidují téměř vůbec. Poněkud více se oxidují nenasycené karboxylové kyseliny, sacharidy, fenoly a jejich deriváty a také huminové kyseliny. U většiny aromatických sloučenin je stupeň oxidace vyšší než u alifatických a pohybuje se asi od 40 % do téměř 100 %, což je příčinou poměrně vysokého procenta oxidace huminových látek a fulvokyselin.

Stanovení $CHSK_{Mn}$ se dosud dočasně používá při hodnocení organického znečištění pitných, podzemních a povrchových vod, kde je postupně nahrazováno $CHSK_{Cr}$, protože procento oxidace většiny organických látek je nízké. Současně uváděné limity $CHSK_{Mn}$ a $CHSK_{Cr}$ pro jakost vody umožňují návaznost na dříve prováděné rozbory vod. Údaje o poměru $CHSK_{Mn} : CHSK_{Cr}$ v různých druzích vod ukazují, že $CHSK_{Mn}$ není skutečnou mírou organického znečištění vod; to je jednoznačně velmi podhodnoceno. Hodnota $CHSK_{Cr}$ je obvykle nejméně dvakrát až třikrát větší než hodnota $CHSK_{Mn}$ a často je tento poměr i větší než 3.

Průměrné hodnoty $CHSK_{Mn}$ se u pitných vod povrchového původu v 8 regionech ČR pohybovaly od 1,8 mg.l⁻¹ do 3,6 mg.l⁻¹ a u pitných vod podzemního původu od 0,75 mg.l⁻¹ do 1,62 mg.l⁻¹. Podle očekávání jsou podzemní vody méně organicky znečištěné než povrchové. V současné době je průměrná hodnota asi 1,4 mg.l⁻¹. Údajů o $CHSK_{Cr}$ pitných vod je dosud poměrně málo. Udává se, že průměrná hodnota $CHSK_{Cr}$ pitných vod v ČR byla v roce 1996 asi 6 mg.l⁻¹ (rozmezí asi od 1,4 mg.l⁻¹ do 17 mg.l⁻¹). Poměr mezi $CHSK_{Mn}$ a $CHSK_{Cr}$ se obvykle pohyboval mezi 4 až 5. Hodnoty $CHSK_{Mn}$ se běžně pohybují v jednotkách mg.l⁻¹ a mohou dosahovat i 20 mg.l⁻¹, kdežto hodnoty $CHSK_{Cr}$ se běžně pohybují v desítkách mg.l⁻¹.

Kromě oxidace manganistanem nebo dichromanem byly navrženy také instrumentální metody zjišťování spotřeby kyslíku, založené na katalytickém spalování organických látek s indikací úbytku kyslíku v nosném plynu. U organických látek s heteroatomy se získávají poněkud odlišné výsledky než při stanovení $CHSK_{Cr}$, protože dochází k oxidaci nejenom organického uhlíku, ale i organicky vázaného dusíku a amoniakálního dusíku na NO. V zahraniční literatuře se výsledky tohoto stanovení označují zkratkou TOD (Total Oxygen Demand). TOD je $CHSK$, ke které byla přičtena spotřeba kyslíku na oxidaci dusíkatých látek. Jde tedy o spotřebu kyslíku na celkovou mineralizaci organických látek obsahujících heteroatomy. Stanovení TOD nenašlo však širší uplatnění.

Požadavky na hodnoty $CHSK$ u různých druhů vod

V ČSN 75 7111 Pitná voda je $CHSK_{Mn}$ zařazena mezi ukazatele s mezní a indikační hodnotou 3,0 mg.l⁻¹, $CHSK_{Cr}$ mezi ukazatele s indikační hodnotou 8 mg.l⁻¹ a doporučenou hodnotou pod 10 mg.l⁻¹. Obdobně je tomu i v návrhu vyhlášky MZd. U stolní a kojenecké vody je mezní hodnota $CHSK_{Mn}$ 2 mg.l⁻¹.

2.3.1.6 Absorbance při 254 nm

Pro stanovení některých skupin organických látek ve vodách lze využít ultrafialové spektrofotometrie. Jde především o aromatické sloučeniny vykazující výraznou absorpci v ultrafialové oblasti. Historický přehled včetně základních údajů lze najít v literatuře [6]. Z aromatických látek vyskytujících se běžně ve vodách přicházejí v úvahu huminové látky, aromatické uhlovodíky, ligninsulfonany a u průmyslových odpadních vod z organických výrob celá řada různých aromatických sloučenin. Využívá se absorpčních maxim v blízké ultrafialové oblasti asi od 200 nm do 380 nm.

Počet a vlnová délka maxim aromatických sloučenin závisí na počtu aromatických jader v molekule a na funkčních skupinách. Velkou intenzitu vykazují sice absorpční pásy při vlnových délkách asi od 200 nm do 220 nm, avšak v této oblasti mají maximum také dusičnany a dusitany. Proto se pro účely analytiky vody tato spektrální oblast nevyužívá. V UV- oblasti vykazuje absorpci také Fe^{III} (Fe^{3+} a hydroxokomplexy), a ovlivňuje taky absorpci organických látek obsahujících komplexně vázané Fe^{III} . To se týká i sloučenin chromu, ozonu, chlorečnanů, chloritanů, chloraminů a thiosíranů absorbujících v oblasti kolem 254 nm.

Z praktických důvodů byla v analytice vody pro měření absorpce v ultrafialové oblasti zvolena vlnová délka 254 nm (tlaková rtuťová výbojka).

Vyšší hodnoty absorbance indikují buď přírodní znečištění huminovými látkami (např. na horních částech toků), nebo průmyslové znečištění především aromatickými látkami. Jde o skupinové stanovení, ze kterého nelze dělat specifické závěry, avšak zvýšené hodnoty indikují možnost antropogenního znečištění, a tím nutnost specifických stanovení konkrétních skupin organických látek (není např. žádný podstatný rozdíl mezi absorbancí vody na horním toku Vltavy a vody v poměrně silně znečištěné Bílině v lokalitách Most a Velvěty). Předností je, že stanovení absorbance je jednoduché a lze je snadno provádět kontinuálně, takže lze rychle zachytit havarijní znečištění toku.

Pokud se týká vztahů mezi absorbancí a CHSK, TOC, resp. DOC, je nutno konstatovat, že nelze nalézt obecně platné přepočítávací koeficienty, protože závisejí na složení přítomných organických látek. Vztahy mohou být poměrně těsné jen pro stejný typ vody nebo pro stejnou lokalitu, kde dochází ke změnám ve složení organických látek. Lze konstatovat, že v posledních letech dochází z výše uvedených důvodů k určitému odklonu od stanovení absorbance ve vodách.

Pokud se týká požadavků na jakost vody, je v ČSN 75 7111 (Pitná voda) zařazena absorbance (254 nm, 1 cm) jako ukazatel s indikační hodnotou 0,08 a s doporučenou hodnotou pod 0,05. Překročení indikační hodnoty může být důvodem k rozhodnutí o stanovení zejména huminových látek. V návrhu vyhlášky MZd není absorbance jako ukazatel uvedena. To se týká i požadavků na jakost stolní a kojenecké vody (vyhl. č. 292/1997) a na jakost povrchových vod. Absorbance v ultrafialové oblasti (obvykle při 254 nm) je jednoduchým skupinovým stanovením, které je charakteristické pro aromatické sloučeniny. Nelze však odlišit přírodní huminové látky od průmyslového znečištění aromatickými sloučeninami. Má proto především indikační hodnotu. V posledních letech lze pozorovat určitý odklon od stanovení absorbance ve vodách. [7]

2.3.2 Charakteristické organické látky ve vodách

Hlavní stavební kameny živých organismů jsou bílkoviny, lipidy (k nim patří tuky, vosky aj. a glycidy (neboli sacharidy, příp. cukry), tvořící často složité organické polymery ve vzájemné kombinaci, případně s vazbou na jednodušší organické nebo anorganické molekuly. Tyto látky, případně jejich stavební složky, bývají obsaženy ve vodách, kde zpravidla představují znečištění, nežádoucí nikoliv pro svoje složení (jsou vesměs netoxické), ale pro sekundární účinky. Jsou potravou (substrátem) mikroorganismů, jejichž rozmnožení ve vodě není žádoucí.

K běžným organickým sloučeninám v povrchové vodě, dodávajícím jí žlutohnědé zbarvení, patří huminové látky. Tvoří se v půdě z organických látek rostlinného i živočišného původu takzvanými humifikačními pochody za účasti půdních mikroorganismů. Po stránce chemické to jsou především vysokomolekulární cyklické sloučeniny aromatického charakteru, obsahující funkční skupiny – COOH, fenolické – OH aj., které určují jejich kyselý charakter. Jejich relativní molekulová hmotnost M_r je cca od 500 do 5000. Rozlišují se kyseliny huminové a fulvinové, přičemž poslední mají menší M_r , a proto jsou ve vodě rozpustnější a čiřicími procesy obtížněji odstranitelné. Ve vodném prostředí tvoří hydrofilní micelární koloidy, nesoucí záporný náboj, biologicky značně rezistentní, ale rozložitelné působením oxidačních látek (chloru, ozónu). Mají komplexotvorné účinky, a proto často obsahují vázané kovy, především železo. Z půdy jsou vyplavovány do povrchových vod. Zvláště bohaté jsou na ně vody z rašelinišť, obsahující je v koncentracích až stovky mg.l^{-1} .

K významným organickým látkám, které negativně ovlivňují kvalitu vod, patří takzvané látky extrahovatelné (EL), což jsou látky, vyznačující se malou rozpustností ve vodě, ale dobrou rozpustností v organických rozpouštědlech, do nichž je lze z vodného prostředí extrahovat. Extrahovadlo má být ekologicky nezávadnou látkou (tento požadavek doposud užívaný 1,1', 2 – trifluortrichlorethan, který je jedním z freonů, nesplňuje, a je nahrazován jinými rozpouštědly). Extrahovatelné látky (EL) se dělí do dvou chemicky odlišných skupin: na látky polární (PEL) a nepolární (NEL), podle toho, zda jejich molekula nese elektrický náboj případně dipól, nebo je jako celek elektroneutrální, případně se dipólové momenty jednotlivých vazeb v molekule ruší. Při analytickém stanovení se extrakt, obsahující veškeré extrahovatelné látky, rozdělí adsorpcí na polárním sorbentu (např. silikagelu), který adsorbuje pouze PEL, kdežto NEL zůstávají v roztoku organického rozpouštědla. K polárním extrahovatelným látkám, které jsou vesměs přírodního původu, patří především lipidy, což jsou estery mastných kyselin. Z nich mají největší význam tuky – estery mastných kyselin s glycerolem. Jejich vysoké koncentrace se nacházejí především ve vodách splaškových a v některých průmyslových odpadních vodách.

Z ekologického hlediska zasluhují větší pozornost nepolární extrahovatelné látky, dříve nazývané také látky ropné, nebo minerální oleje, neboť v ropě a jejích produktech tvoří převažující, i když ne jedinou složku. Po stránce chemické to jsou především alifatické a aromatické uhlovodíky. Jedná se o látky biologicky obtížně rozložitelné a do přírodních vod se dostávají s vodami odpadními, zejména však vlivem různých havarijních situací. Uhlovodíky však mohou vznikat i přírodními biologickými procesy. Tyto tvoří v přírodních vodách přirozené pozadí o nízké koncentraci, které může být při odumírání fytoplanktonu zvýšeno až na hodnoty v desítkách $\mu\text{g.l}^{-1}$.

Z jednotlivých uhlovodíků jsou v povrchových vodách limitovány některé jednoduché aromatické uhlovodíky – benzen, toluen a suma xylenů, naftalen a antracen. Poslední dvě sloučeniny patří k takzvaným polycyklickým aromatickým uhlovodíkům (PAU), tvořených kondenzací více benzenových jader. Zdrojem PAU je nedokonalé spalování organické hmoty. Některé z nich, především s počtem kondenzovaných benzenových jader 4 až 5, se vyznačují karcinogenními účinky, a proto patří k nejzávažnějším zdravotně rizikovým sloučeninám. Jejich přípustné koncentrace v povrchových vodách, hodnocené jako suma PAU šesti vybraných aromatických uhlovodíků, jsou velice nízké. Jedná se o benzo (a)pyren, fluoranthen, benzo (b)fluoranthen, benzo (k)fluoranthen, benzo (ghi)perylene a indeno(1,2,3c,d)pyren. Limit PAU pro pitnou vodu je stanoven jako součet koncentrací 4 posledně uvedených sloučenin a limit pro benzo (a)pyren je stanoven zvlášť.

K nebezpečným organickým látkám ve vodách patří také chlorované organické sloučeniny, které lze podle jejich bodu varu rozdělit na těkavé a netěkavé. Koncentrace prvních se snižuje aerací vody, druhé mají tendenci adsorbovat se na suspendované látky. K těkavým látkám patří především chlorované alifatické uhlovodíky, používané jako rozpouštědla, například trichlorethen (trichlorethylen) a tetrachlorethen (perchlorethylen), ale vznikající také chlorováním huminových látek, při kterém jsou jejich velké molekuly štěpeny a štěpné produkty chlorovány. Takovým produktem je trichlormethan neboli chloroform (CHCl_3). Jsou-li ve vodě přítomny bromidy (Br^-), pak je jejich reakcí s chlorem uvolňován brom a ten je vůči uhlovodíkům ještě reaktivnější. Proto lze v těchto případech nalézt ve vodě vedle CHCl_3 látky typu CHBrCl_2 , CHBr_2Cl a CHBr_3 , souhrnně nazývané trihalogenmethany (zkráceně trihalomethany), označované THM.

Tab. I: Limitní koncentrace vybraných nebezpečných organických látek (uhlovodíků a chlorovaných alifatických uhlovodíků) ve vodách povrchových (dle Nařízení vlády ČR č.61/2003 Sb.) a pitných (dle Vyhlášky ČR č.252/2004 Sb.) v $\mu\text{g.l}^{-1}$.

Látka	Povrchová voda	Pitná voda	Typ limitu
Uhlovodíky			
NEL	100	-	
PAU	0,2	0,1	NMH
benzen C_6H_6	30	1	NMH
toluen $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	5	-	-
xyleny (Σ) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	30	-	-
ethylbenzen $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	0,01	-	-
naftalen C_{10}H_8	1	-	-
antracen $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	0,1	-	-
benz(a)pyren $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	-	0,01	NMH
Chlorované alifatické uhlovodíky			
chlorethen $\text{CH}_2=\text{CHCl}$	10	0,5	NMH
dichlormethan CH_2Cl_2	10		
1,2 -dichlorethan $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$	1	3,0	NMH
1,2 -dichlorethen $\text{CHCl}_2=\text{CHCl}_2$	10	-	-
trichlormethan CHCl_3	1	30	MH
trihalomethany THM	-	100	NMH
1,1,1 -trichlorethan CCl_3CH_3	130	-	-
trichlorethen $\text{CCl}_2=\text{CHCl}$	1	10	NMH
tetrachlormethan CCl_4	1	-	-
tetrachlorethen $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$	0,5	10	NMH
chlorované alkany C_{10-13}	0,5	-	-
epichlorhydrin	-	0,1	NMH

K netěkavým chlorovaným látkám patří chlorované aromatické sloučeniny, jako je benzen nebo jeho deriváty, také bifenyl a fenol. Tyto chlorované sloučeniny se vyznačují vysokou toxicitou, některé z nich karcinogenním účinkem, a proto jejich limitní koncentrace jsou pro povrchové vody velice nízké – v některých případech setiny až tisícinny $\mu\text{g.l}^{-1}$.

Polychlorované bifenyly (PCB) jsou sloučeniny, odvozené z bifenyly náhradou vodíků různým počtem atomů chloru. Byly používány pro výborné dielektrické vlastnosti jako náplně do kondenzátorů, transformátorů, dále jako hydraulické kapaliny, teplotná média a přísady do barviv. V současné době je jejich výroba zastavena, vzhledem k zásobám a biologické rezistenci je však nutno věnovat jejich výskytu stále pozornost.

Pro pitné vody nejsou chlorované aromatické sloučeniny legislativou limitovány s výjimkou pesticidů. Absence limitů těchto látek v legislativě pro pitnou vodu neznámá, že je lze v tomto mediu tolerovat. Důvodem je spíše předpoklad, že se jejich výskyt v pitné vodě neočekává.

Tab. II: Limitní koncentrace chlorovaných aromatických uhlovodíků a fenolů v povrchových vodách (dle Nařízení vlády ČR č.61/2003 Sb.) v $\mu\text{g.l}^{-1}$.

chlorbenzen $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	1
trichlorbenzeny $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$	0,4
pentachlorbenzen C_6HCl_5	0,2
hexachlorbenzen (HCB) C_6Cl_6	0,005
PCB	0,2
2- chlorfenol $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(\text{OH})$	0,1
2,4- dichlorfenol $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2(\text{OH})$	10
2,4,6- trichlorfenol $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3(\text{OH})$	0,1
pentachlorfenol $\text{C}_6\text{Cl}_5(\text{OH})$	0,01

Chlorované (obecně halogenované) organické sloučeniny nejsou přírodního původu, ale vznikají lidskou činností, ať již jako výrobky nebo produkty působení látek vyrobených člověkem. Jejich nebezpečí vyplývá i z velké stability a schopnosti kumulovat se v organismech, zejména v jejich tukových tkáních, a dostávat se tak do potravního řetězce. Vedle speciálních metod, postihujících jednotlivé sloučeniny nebo skupiny, se hodnotí veškerý organicky vázaný chlor (TOCl) a podle způsobu separace použité při analýze, adsorbovatelný (na aktivní uhlí) organicky vázaný chlor (AOCl) nebo obecněji organicky vázané halogeny (AOX). Pro povrchovou vodu je limitována koncentrace AOX hodnotou $30 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Na bázi chlorovaných organických sloučenin jsou syntetizovány některé pesticidy, což jsou látky používané k hubení škodlivého hmyzu (insekticidy), plevelů (herbicidy), parazitických hub (fungicidy), parazitických červů (nematocidy), řas (algicidy) aj. Do vodného prostředí se aplikují jen výjimečně, jejich použití k redukci zooplanktonu je limitováno legislativou. Do povrchových vod se dostávají při aplikaci na půdu (aerosolové postřiky) a následně jejich vyplavováním z tohoto prostředí. Zdrojem pesticidů mohou být i průmyslové odpadní vody, zejména z výroby těchto látek.

K insekticidům patří z výše uvedených chlorovaných aromatických sloučenin hexachlorbenzen. Dalším je hexachlorcyklohexan (HCH) $C_6H_6Cl_6$, odvozený od cyklohexanu C_6H_{12} náhradou jednoho vodíku na každém uhlíkovém atomu chlorem, při čemž tvoří 5 (z 8 teoreticky možných) stereoizomerů (odlišnost spočívá v prostorovém uspořádání atomů chloru), z nichž má největší insekticidní účinek γ -HCH, zvaný lindan. Známým insekticidem se stal DDT svojí zásluhou při potlačování malárie hubením komárů – nositelů tohoto onemocnění. Nepříznivou stránkou jeho aplikace je však značná resistance v životním prostředí, kumulace v tukových tkáních organismů a jeho všeobecná toxicita. Z tohoto důvodu bylo jeho používání, stejně jako používání γ -HCH, v celé řadě zemí zakázáno.

Podobnou sloučeninou jako DDT je methoxychlor, u něhož jsou atomy Cl vázané na benzenovém jádře nahrazeny methoxy-skupinou – OCH_3 . Chlorderiváty odvozené na bázi polychlorcyklodienů jsou insekticidy aldrin, dieldrin, endrin, endosulfan aj.

Jinou skupinou insekticidů jsou organické sloučeniny, odvozené od kyseliny fosforečné (dichlorvos) nebo thio- a dithio-fosforečné (parathion, malathion). Některé insekticidy mají rovněž účinky herbicidní. K herbicidům patří například atrazin a simazin, což jsou deriváty 1,3,5-triazinu ($C_3N_3H_3$) – sloučeniny, odvozené od benzenu náhradou tří atomů uhlíku atomy dusíku (v poloze 1,3,5). Z fungicidů je možno uvést pentachlorfenol, odvozený od fenolu náhradou vodíků na každém z uhlíkových atomů chlorem. Z ekologického hlediska jsou pro menší stálost příznivější organofosforové sloučeniny ve srovnání s chlorovanými sloučeninami a deriváty triazinu.

Pesticidy jsou v legislativě jmenovitě limitovány pro povrchové vody, kdežto pro pitnou vodu je uveden limit (NMH) pro jednotlivé nespécifikované pesticidy hodnotou $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (s výjimkou aldrinu, dieldrinu, heptachloru a heptachlorperoxidu, pro které platí limit $0,03 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) a pro jejich celkovou koncentraci $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Tab. III: Limitní koncentrace vybraných pesticidů v povrchových vodách (dle Nařízení vlády ČR č.61/2003 Sb.) v $\mu\text{g.l}^{-1}$.

aldrin	0,005
dieldrin	0,005
endrin	0,005
lindan (γ - HCH)	0,01
DDT (suma)	0,025
parathion-ethyl	0,005
parathion-methyl	0,01
malathion	0,01
dichlorvos	0,001
atrazin	0,5
simazin	1

Významnou skupinou organických látek jsou fenoly, což jsou sloučeniny aromatického charakteru, na jejichž jádře je subshydroxylovou skupinou – OH. Lze je rozdělit na jednoduché, odvozené od benzenu a naftalenu, a na polyfenoly s více aromatickými jádry. K polyfenolům patří rostlinné třísloviny, ligniny a huminové látky, tvořící vesměs makromolekulární sloučeniny. Z jednoduchých fenolů, které bývají výraznou složkou znečištění některých odpadních vod, mají pro své toxické působení největší význam fenoly jednosytné (s jednou skupinou – OH na aromatickém jádře), které lze oddělit od ostatních destilací vodní parou. Jsou to látky pro vodní organizmy toxické řádově v mg.l^{-1} . Jejich škodlivé působení v koncentracích podstatně nižších spočívá v sensorickém znehodnocení vody i masa ryb v ní žijících.

Mikroorganismy jsou vůči působení fenolů podstatně odolnější a zvláště po postupném zapracování biologického systému se adaptují na koncentrace až stovky mg.l^{-1} . V některých druzích průmyslových odpadních vod, zejména z tepelného zpracování uhlí a rafinerie ropy jsou obsaženy v koncentracích řádově g.l^{-1} .

Koncentrace jednosytných fenolů musí být limitována (pro povrchové vody $5 \mu\text{g.l}^{-1}$) také proto, že tyto látky mohou být zdrojem produkce chlorfenolů, vznikajících z nich působením chloru, použitého např. při dezinfekci. Nepříznivé sensorické vlastnosti chlorfenolů se projevují při koncentracích řádově nižších než fenolů. Prahové koncentrace pachu chlorfenolů jsou podle složení od cca 0,1 do $10 \mu\text{g.l}^{-1}$, prahové koncentrace chuti jsou ještě menší. Chlorfenoly jsou navíc látky hygienicky vysoce závadné, mnohé s karcinogenními účinky.

Další významnou skupinou látek jsou látky povrchově aktivní (PAL), což jsou sloučeniny, které přidány i v malém množství do vody způsobují výrazný pokles povrchového napětí. Jsou přirozeného původu (mýdla) nebo umělé, nazývané tenzidy. Ve své molekule mají část hydrofobní (vodu odpuzující), tvořenou zpravidla alifatickým řetězcem, jehož radikál se nazývá alkyl (R-), a část hydrofilní (vodu přitahující), tvořenou disociovanou nebo polarizovanou částí molekuly. Podle charakteru hydrofilní části molekuly se tenzidy dělí na aniontové, neiontové a kationtové.

K aniontovým tenzidům patří alkylsulfáty, složení R-O-SO₃Na, alkylsulfonany R-SO₃Na, alkylarylsulfonany a z nich především alkylbenzensulfonan a alkylnaftalensulfonan: R - benz-SO₃Na a R-naft- SO₃Na, kde benz resp. naft. Je benzenové resp. naftalenové jádro. Sodík se v těchto sloučeninách uvolňuje disociací jako ion Na⁺ a zbylá část molekuly adukty ethylenoxidu $-(-O-CH_2-CH_2-)_n-$ s počtem těchto částic (n) 3 až 30. Kationtové tenzidy jsou sloučeninami na bázi kvarterního dusíku (odvozený od NH₄⁺ náhradou jednoho nebo více vodíků alkylem), jsou toxické a používají se k dezinfekci (Ajatin, Septonex).

Aniontové a neiontové tenzidy jsou součástí pracích prostředků (detergentů neboli saponátů), a proto je nacházíme běžně i ve splaškových vodách, ve zvýšených koncentracích v odpadních vodách z velkoprádelen, textilního průmyslu, mycích stanic vozidel apod. Důležitou jejich vlastností je biologická rozložitelnost, ovlivněná především větvením jejich hydrofobní části (alkylu) a u neiontových tenzidů i počtem ethylenoxidových skupin. Dobře jsou rozložitelné tenzidy s nevětvenými alkylovými částmi a u neiontových tenzidů s menším počtem ethylenoxidových skupin. Tato problematika musí být řešena již usměrněním výroby vhodných typů.

V povrchových vodách jsou stanoveny limitní koncentrace pouze pro aniontové tenzidy hodnotou 0,6 mg.l⁻¹. Neiontové tenzidy nejsou v tomto prostředí limitovány, pravděpodobně z důvodu obtížnosti jejich analytického stanovení, přičemž se zřejmě předpokládá jejich vyvážený obsah s tenzidy aniontovými, jak tomu bývá v pracích prostředcích. [4]

2.4 Organické látky způsobující značné potíže při úpravě vody

Organické látky způsobují mnohdy při úpravě na pitnou vodu značné potíže vyplývající z jejich struktury a charakteru. Znalost vlastností těchto látek se za daného stavu jeví jako prioritní pro poznání průběhu a optimalizace úpravárenských separačních procesů. Odumřelé organické látky rostlinného a živočišného původu podléhají v půdě biologickému rozkladu za vzniku tmavě hnědě zbarvenému humusu. Rozkladné a syntetické procesy, kterými z primární organické hmoty vznikají vlastní huminové látky, se nazývají humifikační pochody. Na tvorbě huminových látek se podílejí sacharidy, peptidy, lignin, bílkoviny, tuky, vosky, pryskyřice, třísloviny aj. Humifikační pochody jsou charakteru jak biochemického, tak chemického. Nejvýznamnější jsou však konečné reakce syntetické, polymerace a kondenzace; dávají huminovým látkám konečnou strukturu. Huminové látky jsou složité vysokomolekulární polycyklické sloučeniny tmavě hnědého zbarvení, které představují komplex organických látek, produktů kondenzace aromatických látek fenolového typu s aminokyselinami a bílkovinami. I přes rozsáhlé výzkumy není však jejich struktura dosud přesně známa. Názory jednotlivých autorů se dokonce značně rozcházejí. Pro huminové látky je charakteristická přítomnost karboxylové a hydroxylové funkční skupiny, a to jak fenolické, tak alkoholické a skupiny methoxylové. Tyto skupiny jsou vázány jak na jádrech, tak i postranních řetězcích. Huminové kyseliny různého původu se od sebe liší právě zastoupením funkčních skupin a bočních řetězců. Kromě aromatických jader, buď kondenzovaných, nebo spojených různými můstky, byly nalezeny i chinoidní struktury. Karboxylové a hydroxylové skupiny jsou příčinou kyselosti a výměnné kapacity huminových látek pro různé kationty. Karboxylové skupiny mají poměrně silně kyselý charakter (disociační konstanty jsou v řádu $10^{-2} - 10^{-5}$), kdežto hydroxylové skupiny jsou jen slabě kyselého charakteru (disociační konstanty jsou v řádu $10^{-9} - 10^{-11}$). Tyto dvě skupiny včetně skupiny methoxylové jsou příčinou slabě polárního charakteru huminových látek a přítomnost chinoidních struktur spolu s –OH skupinami je příčinou jejich oxidačně redukčních vlastností. Huminové látky jsou příčinou žlutohnědého zbarvení vod, které závisí na jejich koncentraci, charakteru, pH a iontovém složení vody. Bylo zjištěno, že největší podíl huminových látek se odstraňuje v sedimentačních nádržích a na filtrech úpravny (asi 40 %). Zbytkový obsah těchto látek se pohybuje v rozmezí 0,5 až 1,8 mg.l⁻¹.

Huminové látky se dělí podle fyzikálně chemických a chemických vlastností:

1. Humusové kyseliny:
 - a) Huminové kyseliny
 - b) Fulvokyseliny
 - c) Hymatomelanové kyseliny
2. Huminy
3. Humusové uhlí

2.4.1 Výskyt huminových látek ve vodách

Huminové látky jsou přítomné téměř ve všech přírodních a zejména pak povrchových vodách. Jak již bylo uvedeno, vyluhují se z půd a rašelinišť. Rozpustnost složek půdního humusu závisí na druhu půdy, na době styku půdy s vodou, na pH vody a na jejím složení. Protože rozloha rašelinišť, kde většina našich řek pramení, je značná, bývá i obsah huminových látek v povrchových vodách vysoký. Huminové látky tvoří hlavní podíl organických látek v přírodních vodách prakticky celých Čech a Moravy. Z huminových látek bývají ve vodách obsaženy zejména nejsnáze rozpustné fulvokyseliny. Soli těchto kyselin, fulváty, jsou totiž rozpustnější nežli soli huminových kyselin humáty a jsou proto z půd vodou snáze vyluhovatelné. V závislosti na pH vody a jejím složení jsou huminové látky v různém stupni dispergované jako pravé nebo koloidní roztoky.

2.4.2 Vlastnosti huminových látek a jejich význam

Přítomnost huminových látek ve vodě se projevuje zhoršením sensorických vlastností vody (zbarvením a pachuti). Zbarvují vodu žlutě až hnědě a toto zbarvení bývá zvláště intenzivní u vod z rašelinišť. Barevný odstín závisí na koncentraci huminových látek a pH vody. Se zrůstajícím pH se intenzita barvy zvyšuje.

Huminové látky podléhají biologickému rozkladu jen velmi zvolna. Rychlost jejich rozkladu prakticky není hodnotou BSK_5 postižitelná. Protože jsou huminové látky téměř biochemicky rezistentní, neovlivňují kyslíkový režim povrchových vod. Důsledkem této skutečnosti je zároveň přítomnost huminových látek po celé délce povrchových toků. Z přírodních vod se mohou částečně odstraňovat buď postupnou agregací molekul, nebo tvorbou málo rozpustných sloučenin s některými ionty kovů ve vyšších oxidačních stupních.

Chemicky jsou huminové látky dobře oxidovatelné. $CHSK_{Cr}$ odpovídá téměř TSK podle elementární analýzy. Stanovením $CHSK_{Mn}$ se získávají výsledky asi o polovinu až 2/3 nižší. Jak již bylo uvedeno, je pro huminové vody charakteristická nízká hodnota pH a větší obsah NH_4^+ iontů, manganu a železa. Koncentrace železa se může pohybovat i v jednotkách $mg \cdot l^{-1}$. Železo je přítomno v organické komplexní formě a ani provzdušňováním vody se nevylučuje jako hydratovaný oxid železitý. Tento fakt způsobuje potíže při odželezňování vody. Přítomnost amoniakálního dusíku se vysvětluje redukcí dusitanů a dusičnanů v anaerobním prostředí rašelinišť, kde se kyslík vyčerpává humifikačními pochody.

Huminové látky jsou významným prekurzorem trihalogenmethanů a dalších chlorderivátů a bromderivátů v přírodních vodách, které byly při úpravě zabezpečovány chlorací.

Mechanismus a podmínky tvorby chloroformu, které převážně vzniká, je popisován v publikacích autorů Rooka, Stevense, Babcocka a Singera, Norwooda, Jandy a dalších.

Jak ukazují někteří autoři, zanedbatelné nejsou ani korozivní vlastnosti huminových vod.

Vzhledem k uvedeným vlastnostem jsou huminové látky v pitných, užitkových i provozních vodách nežádoucí. Na závadu jsou zejména v těch odvětvích průmyslu, kde mohou znehodnocovat kvalitu výrobků jejich zabarvením, např. v textilním, papírenském průmyslu aj. Nízkomolekulární formy dokonce nelze z vody běžnou koagulací odstranit.

Z hygienického hlediska jsou závadné pouze málo. Za prahovou koncentrací toxicity pro teplokrevné živočichy se považuje koncentrace asi 100 mg.l^{-1} v pitné vodě. Přímá škodlivost se projevuje schopností huminových látek vázat se na sérumproteiny.

2.4.3 Ligninsulfonové kyseliny

Společně s huminovými látkami jsou převažujícím organickým znečištěním povrchových toků. Do povrchových toků se ligninsulfonové látky dostávají s odpadními vodami z výroby celulózy. Při výrobě celulózy sulfitovým způsobem se lignin převádí varem s hydrogensířičitanem na ligninsulfonové kyseliny. Z fyzikálně chemických vlastností je významná jejich povrchová aktivita, která je příčinou pění vod znečištěných sulfitovými výluhy.

2.4.4 Vlastnosti využívané k analytickému hodnocení huminových a ligninsulfonových látek

K hodnocení a stanovení huminových látek se nejčastěji využívá jejich rozpustnosti v slabě polárních rozpouštědlech (např. amylalkoholu), dále barevnosti a stanovení absorbance v alkalickém prostředí, CHSK (ze známé hodnoty specifické CHSK), srážení nerozpustných solí některých těžkých kovů apod.

V případě méně koncentrovaných roztoků huminových a ligninsulfonových látek použili Eberle a Schweer extrakční metody. U koncentrovanějších roztoků a výluhů je možno použít potenciometrické a konduktometrické metody. Poměrně často se používá hodnocení huminových a ligninsulfonových látek gelovou chromatografií. Pro huminové vody, které obsahují převážně pouze huminové látky, je výhodné použít jako kritérium kontaminace vedle CHSK i stanovení organického uhlíku.

V poslední době se s úspěchem využívá charakteristické absorpce záření huminovými látkami a ligninsulfonovými látkami v ultrafialové oblasti spektra. Tak např. Fahrnich a Soukup používají ultrafialové spektroskopie k posouzení vhodnosti vody používané v energetice. Mrkva ve své práci používá ultrafialové spektroskopie k hodnocení organického znečištění povrchových vod. Udává korelaci mezi absorpcí UV záření při vlnové délce 254 nm a hodnotou CHSK, resp. mírou znečištění toku a konstatuje charakteristickou absorpci ligninsulfonových látek při vlnové délce 278 nm. Semikvantitativním stanovením fulvokyselin, taninu a ligninu v přírodních vodách výpočtem z absorbance při třech různých vlnových délkách ultrafialové oblasti spektra se ve své publikaci zabývá Lawrence. Hodnocení a stanovení huminových látek spektroskopickými metodami, resp. ultrafialovou spektroskopií používají ve svých pracích Schnitzer a Wagner s Hoyerem.

Antipova-Karatajeva a kol. A Wagner se Stevensonem hodnotí a charakterizují huminové látky, resp. organické látky přítomné v přírodních vodách pomocí infračervené spektroskopie. Vzhledem k přítomnosti funkčních skupin v molekulách těchto látek se jeví tato metoda jako velice perspektivní. Barevnost huminových látek je způsobena přítomností karboxylů a dvojných vazeb v postranních řetězcích, cyklech, přítomností kondenzovaných benzenových jader a chinoidních seskupení, vzniklých oxidací hydroxylových skupin v ortho- nebo para- poloze. Tuto skutečnost potvrzují barevné charakteristiky huminových látek, alkalických roztoků chinonů a hydrochinonů. Kromě pH je zbarvení huminových látek značně závislé na redox-potenciálu.

K orientačnímu určení obsahu huminových látek může sloužit průměrná hodnota specifické $CHSK_{Mn}$, která je v našich poměrech asi $0,84 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$. Z této hodnoty $CHSK$ lze pomocí koeficientu 1,19 vypočítat přibližný obsah huminových látek ve vodě, která není jinak organicky kontaminována.

2.4.5 Způsoby úpravy a obtíže vznikající při úpravě huminových a ligninsulfonových vod

Cílem úpravy těchto vod je takřka výhradně podstatné snížení obsahu organických látek, vesměs barvotvorných a současně omezení agresivních vlastností. Pro snížení obsahu tohoto typu organického znečištění se používá čiření s nízkými dávkami hlinitého koagulantu. Ostatní metody, jako je sorpce a oxidace, se samostatně z ekonomického důvodu nepoužívají. Oxidace a sorpce se však s výhodou používá v kombinaci s čiřením. Látky, které se zachytí koagulací, je vhodné dále oxidovat chlórem nebo ozónem, eventuálně sorbovat na aktivním uhlí, anexech nebo jiných sorbentech. Pro omezení agresivních vlastností zejména huminových vod se nejlépe osvědčuje zvýšení obsahu vápenatých iontů na hodnotu $1,0 - 1,5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ a odpovídající zvýšení obsahu uhličitanových iontů.

Obtíže při úpravě huminových a ligninsulfonových vod jsou způsobeny pomalým průběhem destabilizace těchto vod, kdy použitý koagulant velmi často prochází až do upravené vody. Pomalá agregace hydroxidu hlinitého je způsobena jednak nízkým obsahem iontově rozpuštěných látek, jednak v případě huminových látek jejich ochranným účinkem a v případě ligninsulfonových látek často nižší průměrnou molekulární hmotností. Z vody se vylučují nepatrné vločky, špatně sedimentovatelné, ale s vysokou sorpční schopností. Doba vylučování záleží na dávce koagulantu, koncentraci pevné fáze ve flokulačním zařízení či filtru, na obsahu iontově rozpuštěných látek i teplotě. Nabízí se řešení tohoto problému přidávkem anionických organických flokulantů k základnímu koagulantu, použitím hlinitanu a hlinité soli, zvýšením obsahu iontově rozpuštěných látek, zvýšením redox-potenciálu a tím zlepšením podmínek čiření.

2.4.6 Úprava huminových a ligninsulfonových vod čířením

Odstraňování huminových a ligninsulfonových látek z vody čířením, zejména hlinitými solemi, je nejběžnějším a nejekonomičtějším způsobem úpravy. Ani optimálně provedeným čířením se však neodstraní všechny huminové a ligninsulfonové látky. Koagulačním procesem procházejí většinou zejména nízkomolekulární podíly těchto organických látek (fulvokyseliny). Zákal a barva se čířením snižují až o 90 %, obsah organických látek o 50 až 70 %. Efekt úpravy se proto nejčastěji udává v % snížení zákalu, barvy a CHSK.

Kromě běžných koagulantů, síranu hlinitého, chloridu železitého a chlorovaného síranu železnatého, byly zkoušeny i další netradiční látky. Edzwald, Haff a Boak použili pro úpravu huminové vody (obsah huminových látek více než 5 mg.l^{-1}) polydimethyldialkylamoniumchlorid. Flokulaci při hodnotě $\text{pH} = 6$ a dávce polymeru 20 mg.l^{-1} došlo ke snížení obsahu huminových látek maximálně o 50 %.

Jak vyplývá z práce Schillinga, Ruffera a Mahla, jeví se jako výhodné použití klasického koagulantu v kombinaci s polymerním. V tomto případě lze totiž očekávat, že polymer umožní snížit dávku klasického koagulantu. V každém případě je však použití kationických polymerů spojeno jak s ekonomickými, tak hygienickými problémy. V podstatě lze uvést dva základní mechanismy odstraňování přirozených barevných látek z vody koagulací:

1. Koagulace, probíhající převážně působením Coulombovských nebo van der Waalsových kohézních sil.
2. Současně s koagulací probíhající chemické reakce (nejčastěji se vytvářejí polymerní ionty nebo nerozpustné soli ze složek ve vodě přítomných a přidávaných při úpravě, tj. koagulantu, alkalizačního činidla, event. pomocného koagulantu).

Částice, vzniklé podle mechanismu prvního, se poměrně špatně separují, naproti tomu převládá-li při úpravě druhý mechanismus, vznikají poměrně rychle velké, dobře separovatelné částice.

K vysoké účinnosti koagulačního procesu, to znamená kvalitě upravované vody a ke vzniku dobře sedimentujících vloček je nutné dosáhnout určité optimální hodnoty pH a dávky koagulantu. Je zřejmé, že optimální pH při koagulaci bude převážně určováno charakterem organických látek ve vodě obsažených. Všeobecně platí, že organické látky kyselého charakteru se účinněji odstraní při nižších hodnotách pH , zatímco organické látky méně kyselé povahy se lépe odstraní při vyšších hodnotách pH . Zanedbatelný však v tomto případě není vliv iontové síly vody. Tak např. Mangravite a kol. Uvádí ve své práci vliv přítomnosti Ca_2^+ a SO_4^{2-} iontů na optimální rozmezí pH , ve kterém docházelo při použití síranu hlinitého jako koagulantu k vyvločkování huminových látek. V podstatě lze shrnout, že nejvyššího efektu se při úpravě huminových a ligninsulfonových vod dosahuje čířením v kyselé oblasti pH od 4 do 6.

Optimální dávka koagulantu by měla v zásadě splňovat dva základní požadavky: ekonomický, to znamená, aby byla co možná nejnižší, a současně efektivní, aby přitom stačila k požadované kvalitě vyčištěné vody. Z praktického hlediska to znamená, že hledáme takovou optimální dávku, při které je v souladu minimální hodnota CHSK upravené vody s minimální hodnotou jejího zbarvení a s co možná nejnižším obsahem zbytkového koagulantu. Haberer a Normann při úpravě surové povrchové vody, ve které činil podíl huminových látek na organicky vázaném uhlíku 5 – 11 % a podíl ligninsulfonových látek 7 – 16 %, stanovili optimum úpravy jako stav maximálního snížení UV-absorpce (254 nm) a obsahu organického uhlíku. Při použití železitého koagulantu je za těchto podmínek efekt čiření maximální.

2.4.7 Úprava huminových a ligninsulfonových vod sorpcí

Při vyšší koncentraci barvotvorných látek ve vodě se velice často pouhým čiřením nedosáhne jakosti upravené vody odpovídající normě pro pitnou vodu. Potom je třeba použít dalších způsobů úpravy vody, a to zejména sorpce a oxidace.

Přestože byla provedena řada úspěšných pokusů s použitím pryskyřičných preparátů, zůstává nejvýznamějším prostředkem pro adsorpci jak plyných, tak i rozpuštěných látek, tzn. i zbytkových koncentrací huminových a ligninsulfonových látek, aktivní uhlí. Jeho hlavními přednostmi jsou velká adsorpční kapacita, příznivá velikost pórů a tím dostatečná přístupnost adsorbujícího povrchu, umožňující rychlý průběh adsorpce, vhodná chemická povaha povrchu, zaručující jeho stabilitu, mechanická pevnost a poměrná levnost i dostupnost výchozích surovin.

Při odstraňování zbytkových koncentrací huminových nebo ligninsulfonových látek z vody sorpcí se používá práškového nebo zrněného aktivního uhlí. Práškové aktivní uhlí se nejčastěji dávkuje v množství 10 – 100 mg.l⁻¹ ve formě suspenze buď před filtry, nebo do usazovací nádrže, eventuálně do čiřiče podle podmínek v daném provozu.

Častější je však použití zrněného aktivního uhlí jako náplně otevřených nebo uzavřených filtrů. Při takto provozované adsorpci huminových látek bylo zjištěno, že důležitými parametry jsou pro kapacitu aktivního uhlí distribuce a rozměr pórů, v neposlední řadě však úroveň předchozího čiření. Při sorpci huminových látek na aktivním uhlí bylo dále zjištěno, že míra adsorpce je nepřímo úměrná počtu karboxylových skupin na jednotku hmotnosti substance. Lze tedy konstatovat, že proces adsorpce zbytkových huminových i ligninsulfonových látek bude tím účinnější, čím dokonalejší bude předchozí čiření.

2.4.8 Oxidace huminových a ligninsulfonových látek ve vodě

Huminové látky, které nelze odstranit čířením a bylo by neekonomické nebo nevýhodné je odstraňovat sorpcí, je možno rozložit chemickou oxidací chlórem, manganistanem draselným, oxidem chloričitým nebo ozónem.

Ve vodním prostředí při poměrně nízkých dávkách oxidačního činidla se většinou organické látky neodstraní, ale dochází ke změně struktury (změně počtu funkčních skupin, rozštěpení složitějších molekul na molekuly o nižší molekulární hmotnosti atp.). Účinnost oxidace a rychlost spotřeby oxidačního činidla závisí na podmínkách oxidace (druhu oxidačního činidla a jeho koncentraci, pH, teplotě, iontové síle vody a zejména pak charakteru barevných látek).

V souvislosti s posledními poznatky o toxicitě látek vznikajících při chloraci v pitných vodách jeví se použití ozónu ve vodárenství vhodnější.

Stupeň oxidace přirozených barevných látek se také významně uplatňuje v koagulačním a sorpčním procesu. Mírná oxidace těchto látek před jejich separací zlepšuje průběh číření. Silnější oxidace naproti tomu průběh a účinnost procesu zhoršuje. Tato skutečnost je vysvětlována mechanismem oxidace huminových a ligninsulfonových látek. Při jejich mírné oxidaci se totiž uplatňuje především redoxní rovnováha hydroxylové a chinonové skupiny, při silnější oxidaci se značným přebytkem oxidačního činidla dochází ke štěpení benzenových jader, snížení molekulární hmotnosti, vzniku většího množství kyselých karboxylových skupin a koagulačním procesem těžko odstranitelných štěpných produktů.

Tuto skupinu látek typu nižších organických kyselin (octová, propionová, šťavelová) lze však odstranit z vody filtrací přes granulované uhlí. Pro tento proces, při němž jsou nižší organické kyseliny substrátem pro určitý typ mikroorganismů, nacházející se na granulovaném uhlí, se v poslední době ustálil název biologicky aktivované uhlí.

Výše uvedené organické látky způsobují při úpravě tohoto typu vod nemalé obtíže, vyplývající z jejich struktury a charakteru. Znalost vlastností těchto látek se za dané situace jeví jako prioritní pro poznání průběhu a optimalizace úpravárenských separačních procesů. Jako velice perspektivní se v tomto směru ukazují v poslední době stále častěji využívané spektroskopické metody UV a IR spektroskopie. [1]

2.5 Požadavky na jakost pitné vody

Tab. IV: Vybrané ukazatele jakosti pitné vody a jejich hygienické limity

ukazatel	symbol	jednotka	limit
chlor volný	Cl ₂	mg.l ⁻¹	0,3 MH *
amonné ionty	NH ₄ ⁺	mg.l ⁻¹	0,5 MH
zákal	ZF	NTU	5 MH
železo	Fe ³⁺	mg.l ⁻¹	0,2 MH
CHSK _{Mn}	CHSK _{Mn}	mg.l ⁻¹	3,0 MH

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Ve vzorcích z jednotlivých částí celé technologické linky úpravy vody Štítary byly stanoveny hodnoty sledovaných koncentrací organických látek upravované vody a získané informace byly zpracovány ve formě tabulek a grafů. Hodnoty prezentované pro upravenou vodu z úpravy vody ve Štítarech jsem stanovila v rámci a některé nad rámec svých každodenních pracovních povinností v laboratoři úpravy vody Štítary. Odebírány byly vzorky surové vody, upravené vody nadávkované vody I. a II., voda na sedimentačním výstupu SN I. a II., slévaný vzorek z pískových rychlofiltrů 1 až 6 před GAU filtry I., slévaný vzorek z pískových rychlofiltrů 7 až 12 před GAU filtry II., voda za GAU filtry I., voda za filtry GAU II. a vzorek upravené vody. Všechny hodnoty sledovaných ukazatelů jakosti upravené vody jsou shromážděny za období roku 2009 až 2010. Jsou zde zpracovány hodnoty těchto ukazatelů: absorbance při 254 nm, absorbance při 387 nm, absorbance při 560 nm, zákal, CHSK_{Mn} a železo.

3.1 Přístroje, zařízení a chemikálie

Přístroje: Váhy LABERTE LB – 1050/2, vařič MELISSA HP – 8010A, Spektrofotometr CECIL 2041, typu Cambridge, UV – VIS 2000 series. Cecil Instruments Ltd., Velká Británie

Chemikálie:

Kyselina sírová p. a. - VERKON s.r.o., Stará Boleslav, ČR

Kyselina šťavelová – normalal 0,01N - Fischer Scientific, s. r.o., Pardubice, ČR

Manganistan draselný – normalal 0,01N - Fischer Scientific, s. r.o., Pardubice, ČR

Kyselina chlorovodíková p. a. - VERKON s.r.o., Stará Boleslav, ČR

2,2' dipiridylhydrochlorid – Fischer Scientific, spol. s r. o., Pardubice, ČR

Hydroxylaminhydrochlorid - VERKON s.r.o., Stará Boleslav, ČR

Octan amonný p. a. - MERCI, s.r.o., Brno, ČR

Kalibrační roztok (kat. Č. CZ90191N5) – ANALYTIKA, spol. s r. o., Praha 9, ČR

Kalibrační roztok (kat. Č. CZ90331N5) - ANALYTIKA, spol. s r. o., Praha 9, ČR

Kalibrační roztok (kat. Č. CZ90761N5) - ANALYTIKA, spol. s r. o., Praha 9, ČR

3.2 Použité metody

3.2.1 Stanovení zákalu – turbidimetrickou metodou

Podstata zkoušky: Metoda je založena na srovnání zákalu vzorku se základní formazinovou suspenzí vizuálním nebo fotometrickým měřením v procházejícím světle. Metody se užíje k přímému stanovení zákalu od 1 do 40 formazinových jednotek ZF (ZF_v , ZF_t).

ZF = zákal formazinové suspenze, kde úroveň koncentrace síranu hydrazinu je $1,25 \text{ mg.l}^{-1}$ a hexametylentetraminu je $12,5 \text{ mg.l}^{-1}$.

3.2.2 Stanovení železa - metoda fotometrická dipyridylem

Podstata zkoušky: V oblasti pH 3,5 až 8,5 tvoří ion dvojmocného železa se třemi molekulami činidla intenzívně červenou stálou komplexní sloučeninu. Zbarvení je stále několik hodin a závislost jeho intenzity na koncentraci železa je lineární.

Postup zahrnuje stanovení celkového obsahu dvojmocného a trojmocného železa. Veškeré železo se stanoví ve vzorku původním, rozpuštěná forma ve vzorku filtrovaném.

3.2.3 Stanovení oxidovatelnosti

Podstata zkoušky: Zkouška založena na oxidaci přítomných látek manganistanem za varu v prostředí kyseliny sírové.

3.2.4 Stanovení absorbance

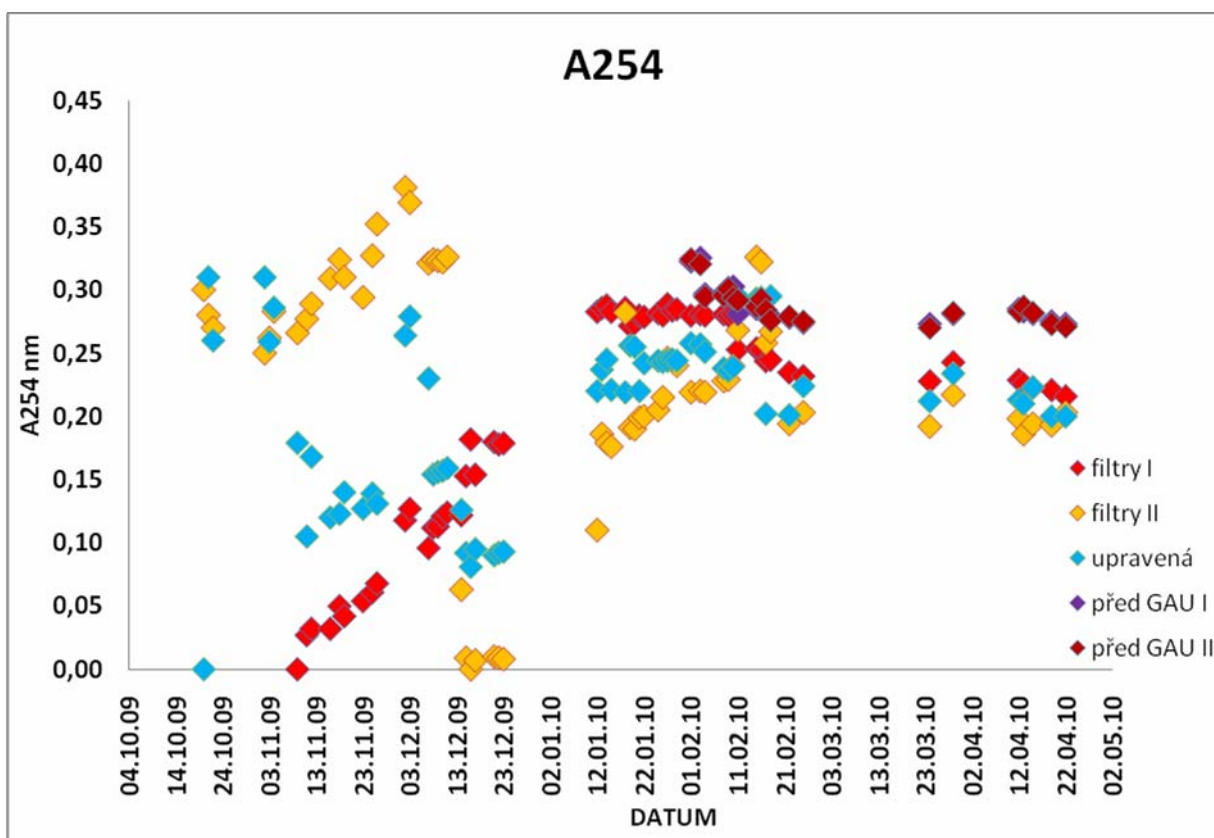
Podstata zkoušky: Metoda je založena na měření absorpce v ultrafialové oblasti.

3.3 Zpracování hodnot vybraných ukazatelů organického znečištění vody

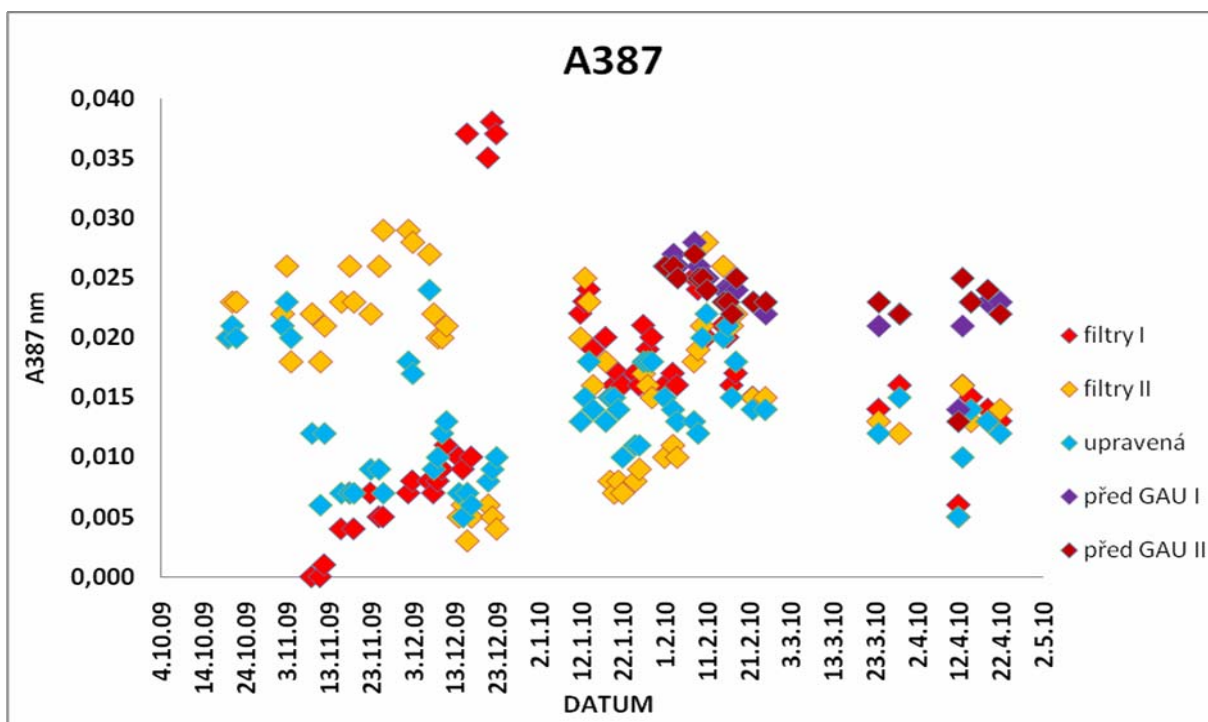
V tabulce č. V jsou vypočteny průměrné hodnoty jednotlivých sledovaných ukazatelů (absorbance při 254 nm, absorbance při 387 nm, absorbance při 560 nm, chemická spotřeba kyslíku, zákal a železo). V následujících grafech jsou prezentovány a zpracovány hodnoty koncentrací organických látek podél technologické linky úpravy vody ve Štítarech za sledované období. Odběry byly z těchto odběrných míst: surová voda, nadávkovaná voda I. a II., voda na sedimentačním výstupu SN I. a II., slévaný vzorek z pískových rychlofiltrů 1 až 6 před GAU filtry I., slévaný vzorek z pískových rychlofiltrů 7 až 12 před GAU filtry II., voda za GAU filtry I., voda za GAU filtry II. a upravená voda.

Tabulka č. V: Průměrné hodnoty ukazatelů

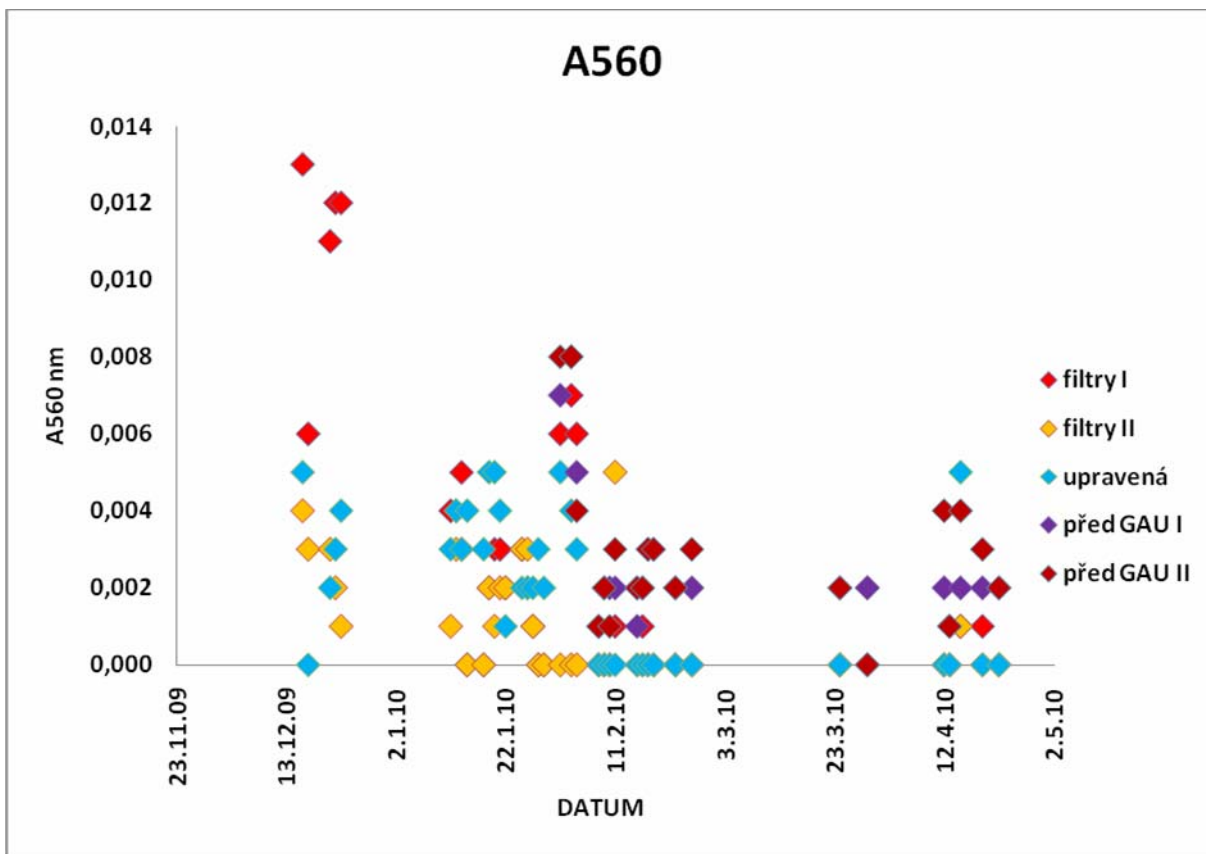
	Místo odběru	A254n m	A387n m	A560n m	CHSK [mg.l ⁻¹]	Zákal [NTU]	Železo [mg.l ⁻¹]
Průměrné hodnoty	Surová voda	0,556	0,074	0,018	3,47	1,57	1,276
	SN I.	0,655	0,140	0,023	2,43	1,894	1,327
	SN II.	0,650	0,138	0,022	2,46	1,898	1,276
	Před GAU I.	0,288	0,023	0,003	2,18	0,094	0,004
	Před GAU II.	0,288	0,023	0,003	2,11	0,092	0,004
	Za filtry I.	0,198	0,015	0,003	1,42	0,037	0,015
	Za filtry II.	0,227	0,017	0,001	1,58	0,033	0,004
	Upravená	0,208	0,014	0,002	1,46	0,010	0,003



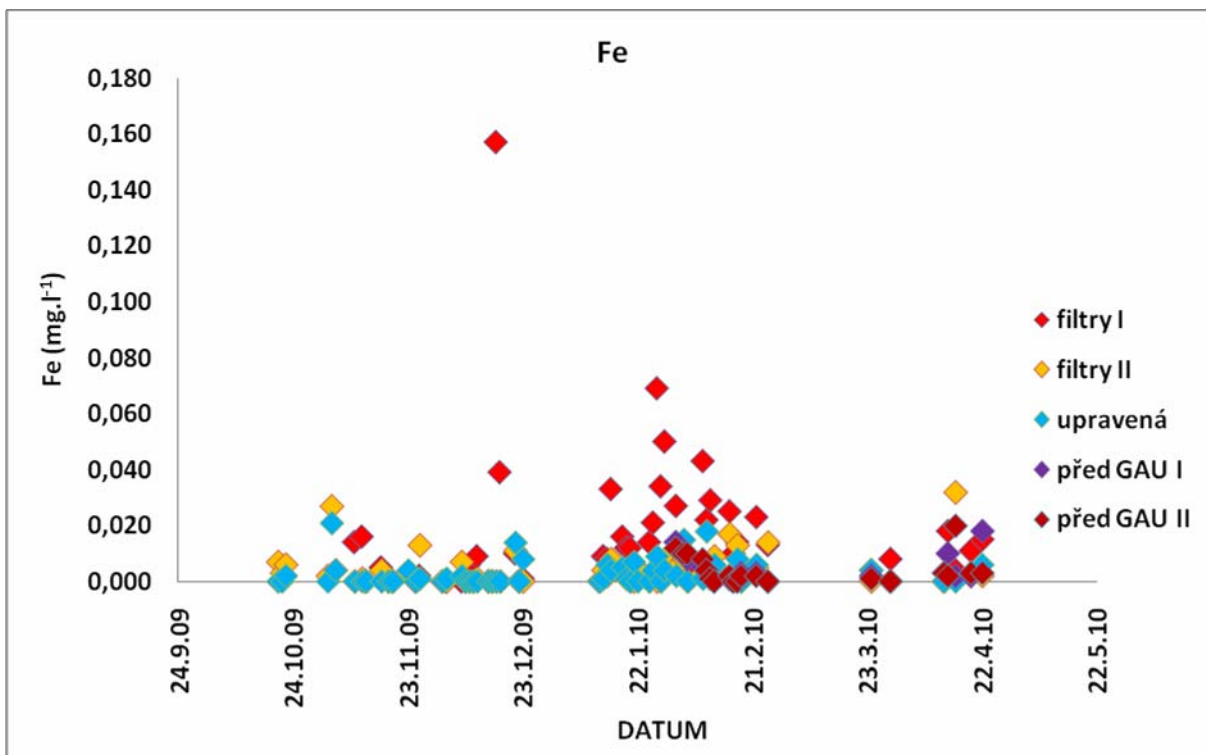
Graf č. 1: Stanovení absorpce při 254 nm (2009 -2010)



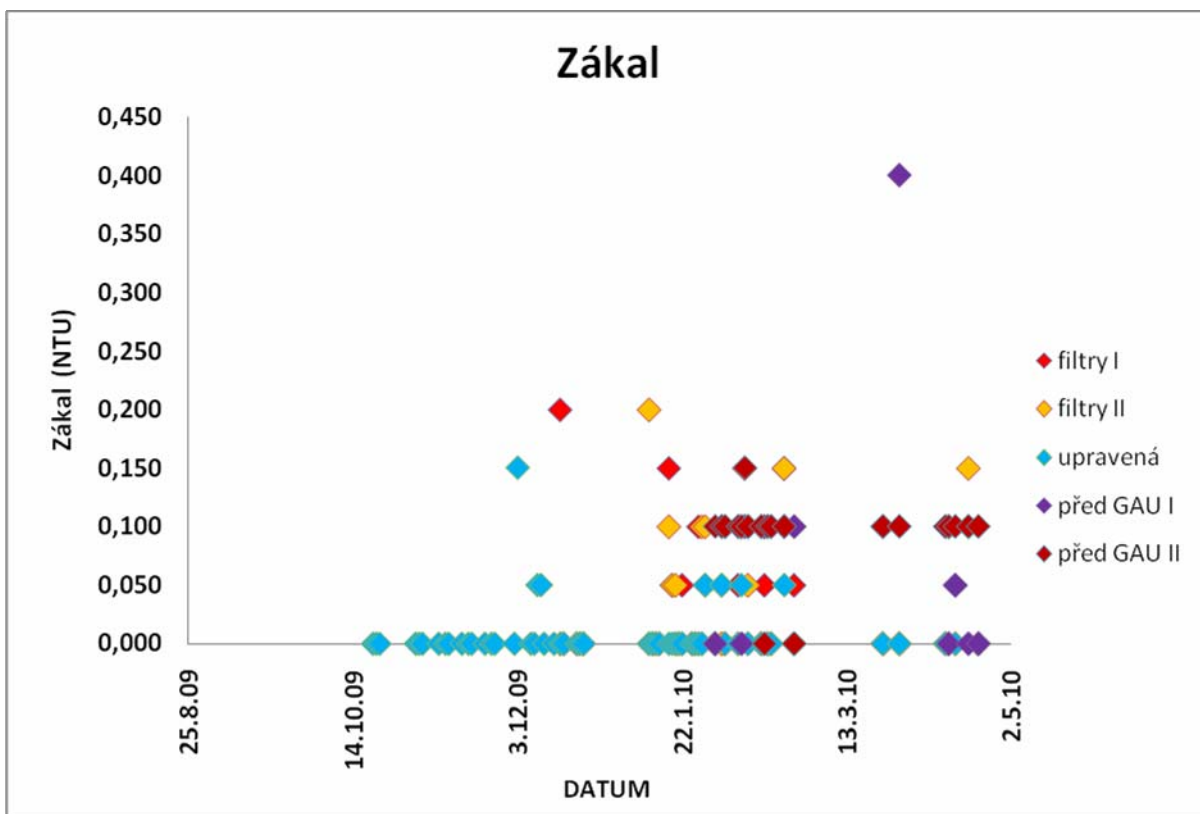
Graf č. 2: Stanovení absorpce při 387 nm (2009 – 2010)



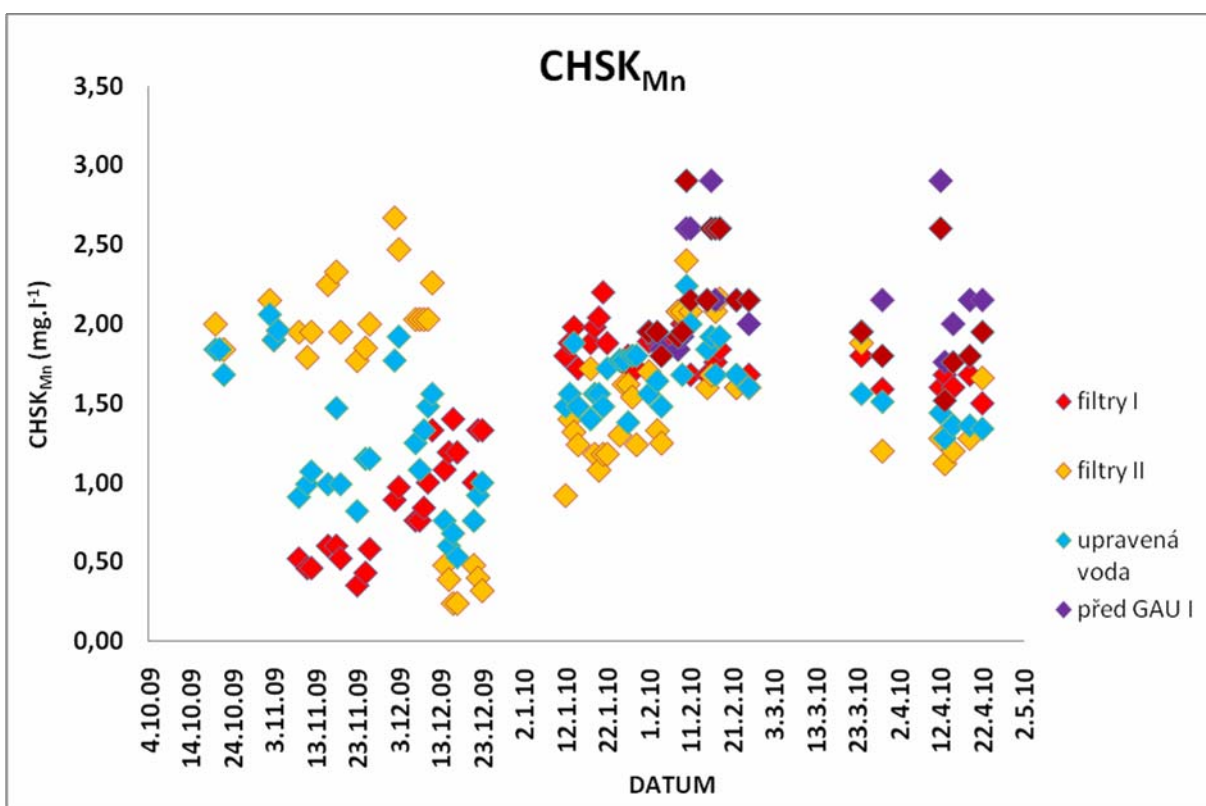
Graf č. 3: Stanovení absorpance při 560 nm (2009 – 2010)



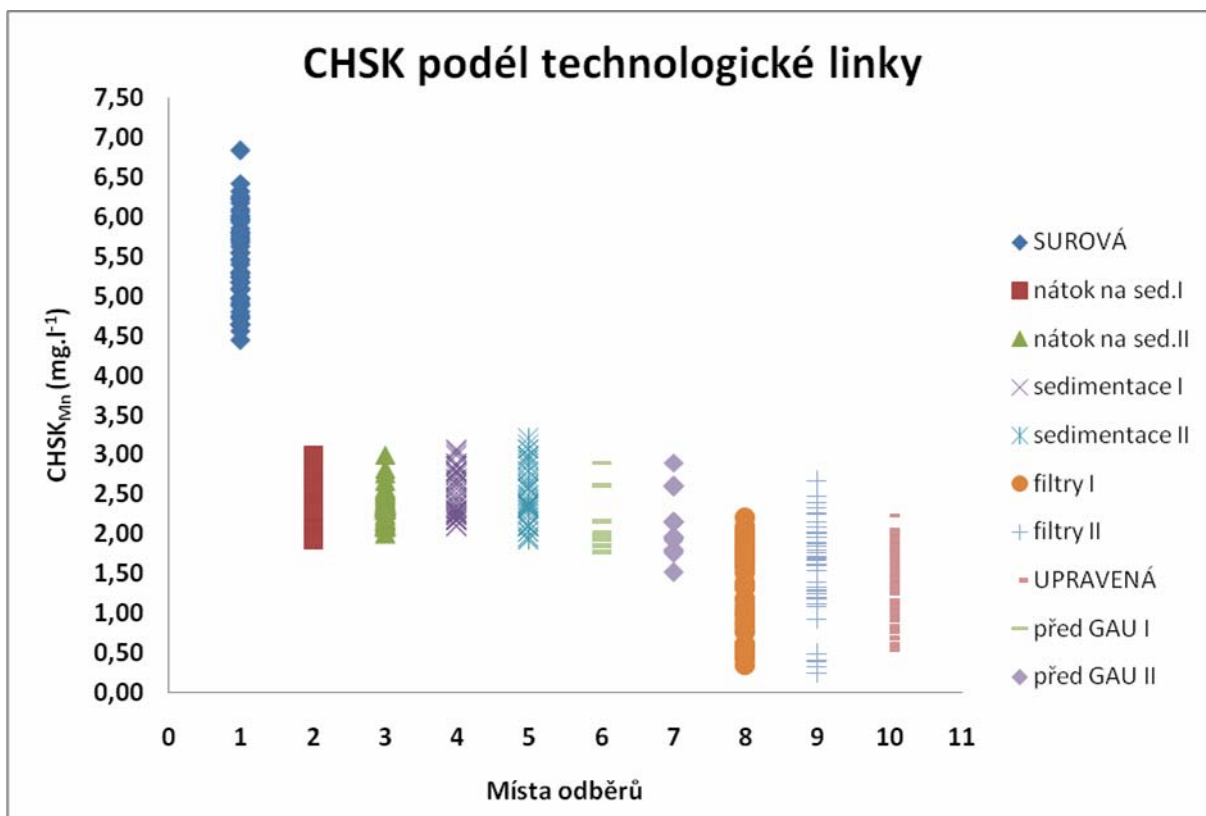
Graf č. 4: Stanovení železa (2009 – 2010)



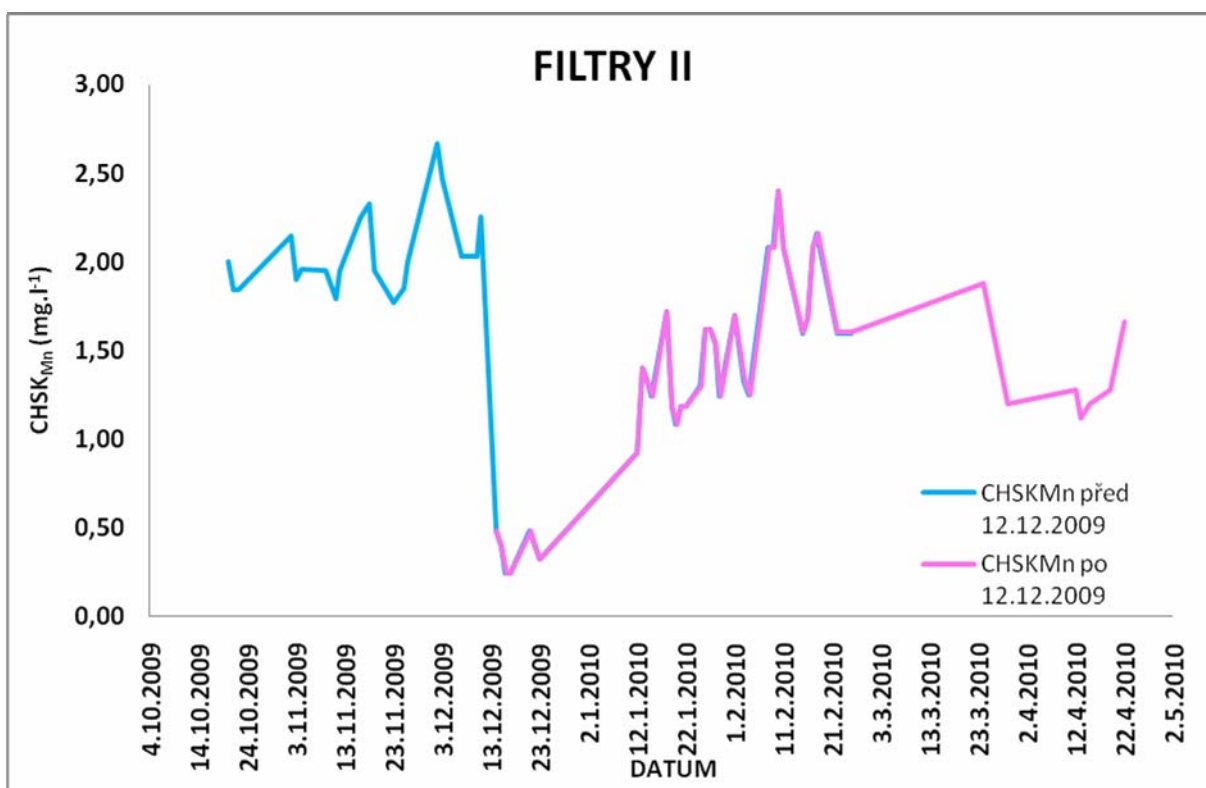
Graf č. 5: Stanovení zákalu (2009 – 2010)



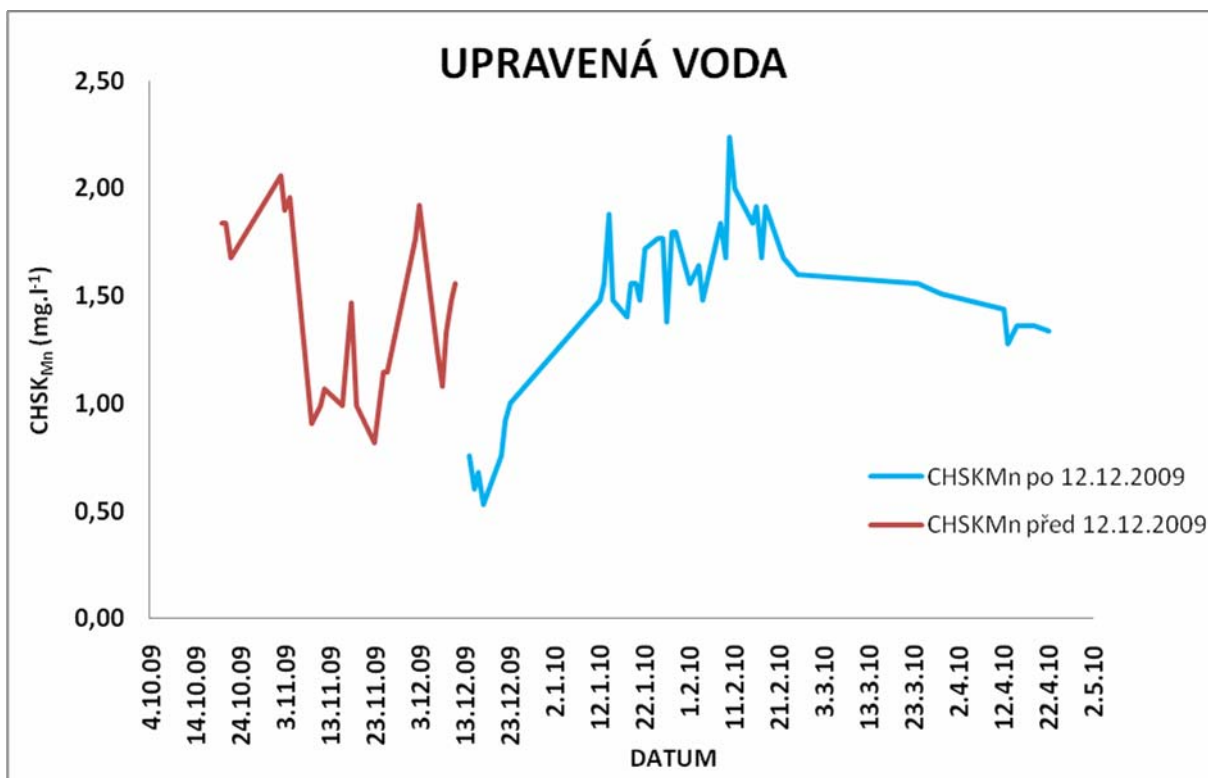
Graf č. 6: Stanovení chemické spotřeby kyslíku (2009 – 2010)



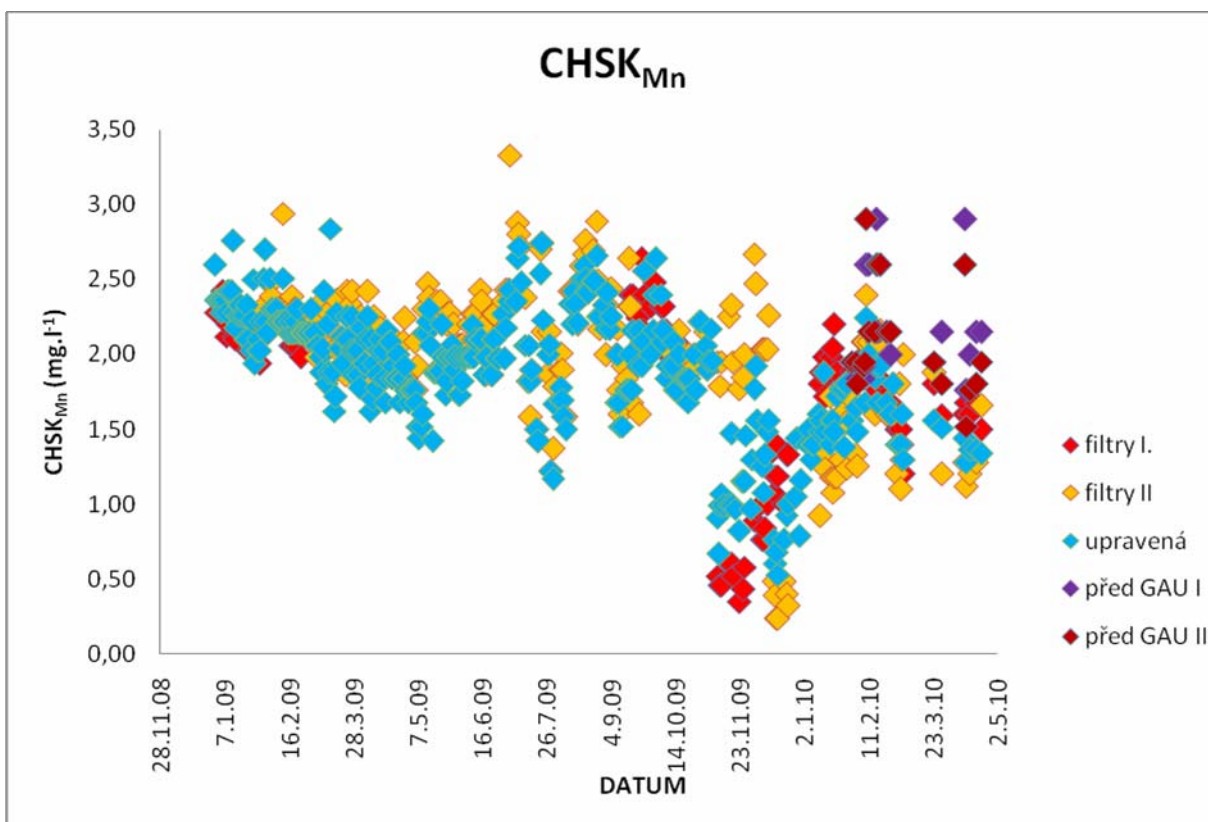
Graf č. 7: Stanovení CHSK_{Mn} podél technologické linky ÚV Štítary (2009 – 2010)



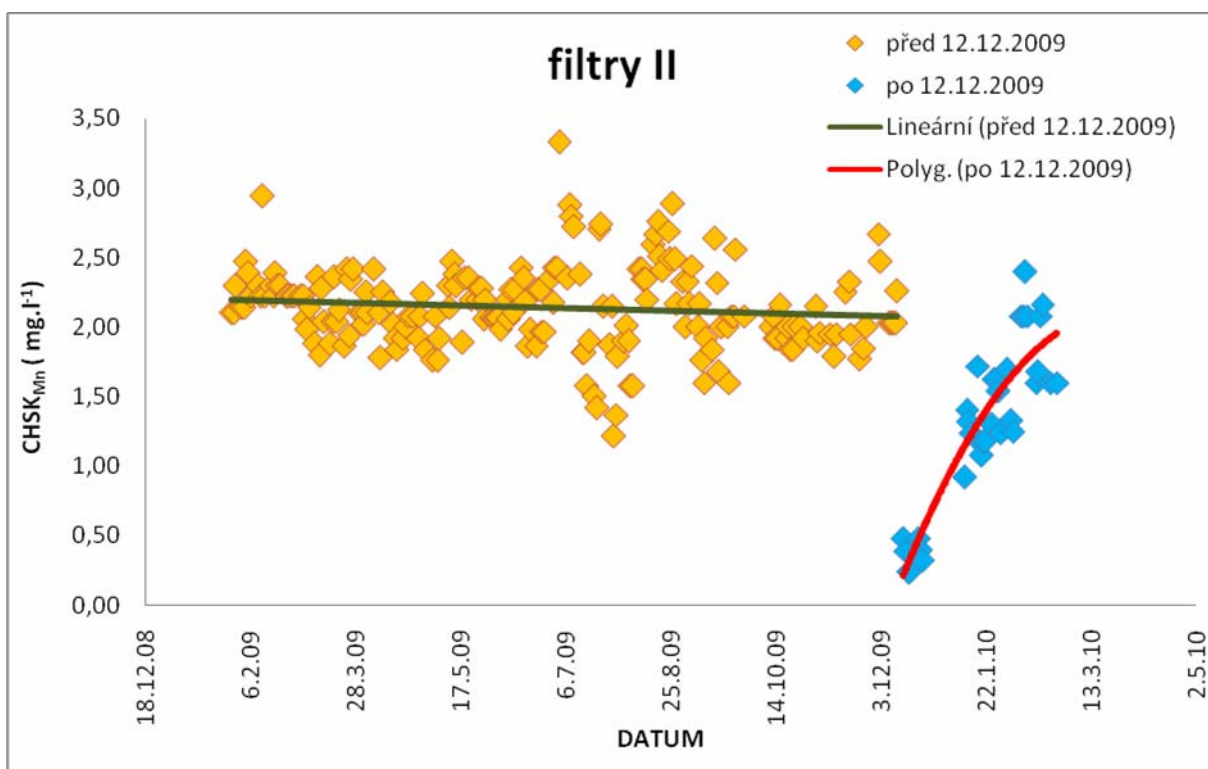
Graf č. 8: Stanovení CHSK_{Mn} za filtry II před a po uvedení GAU filtru do provozu.



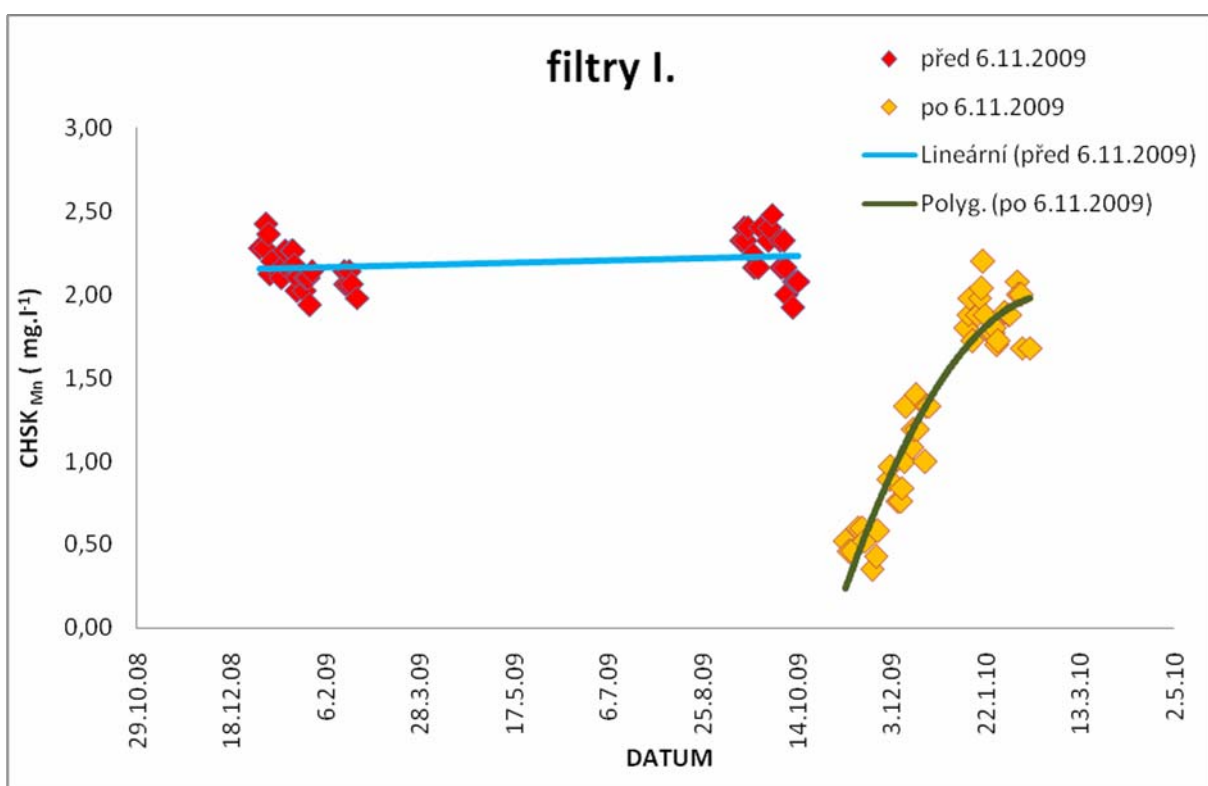
Graf č. 9: Stanovení CHSK_{Mn} v upravené vodě před a po uvedení GAU filtru do provozu



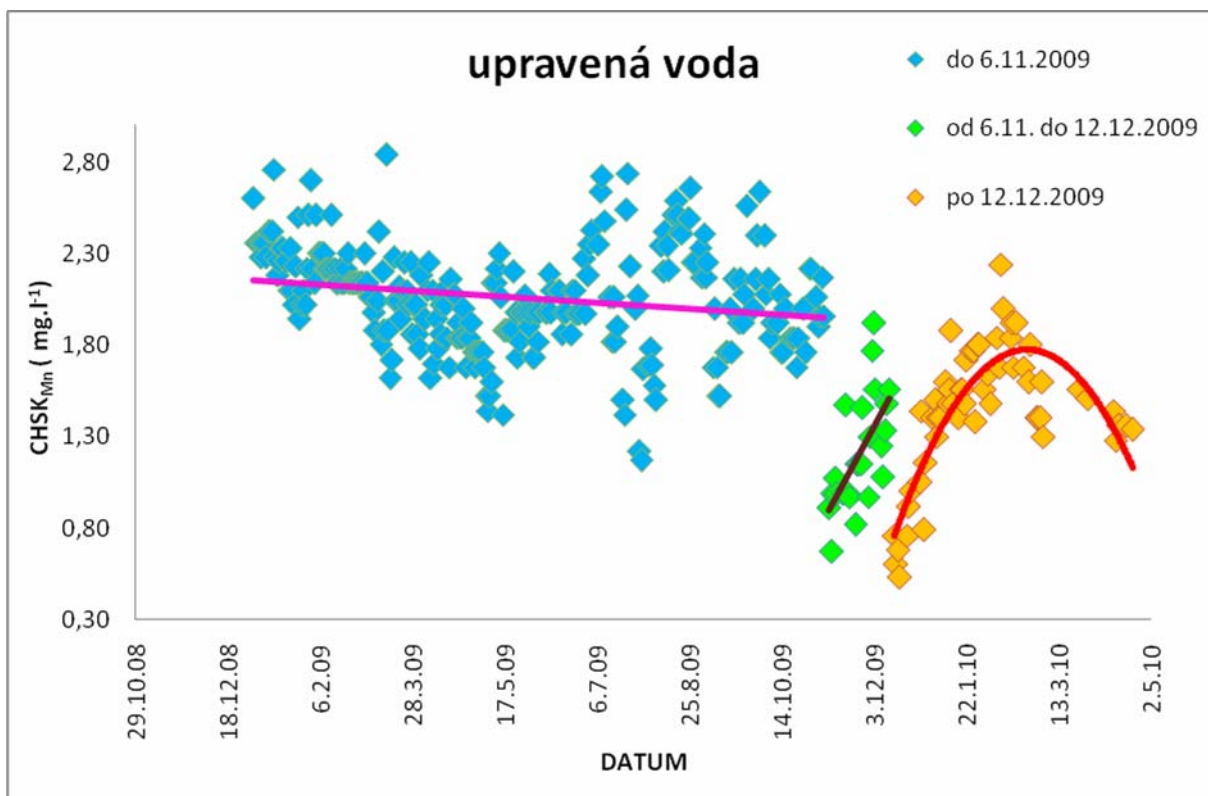
Graf č. 10: Stanovení CHSK_{Mn} po filtraci a v upravené vodě (2009 -2010)



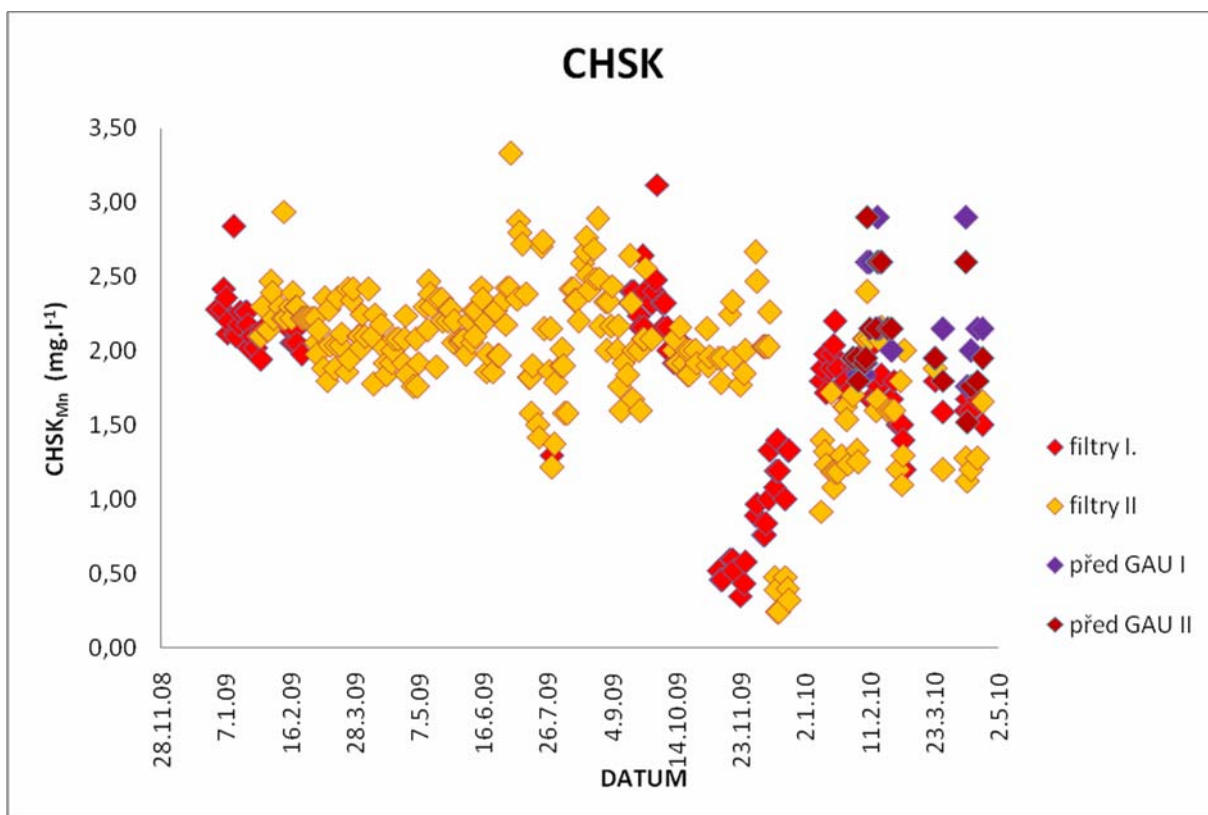
Graf č. 11: Stanovení CHSK_{Mn} za filtry II za celé období (2009 – 2010)



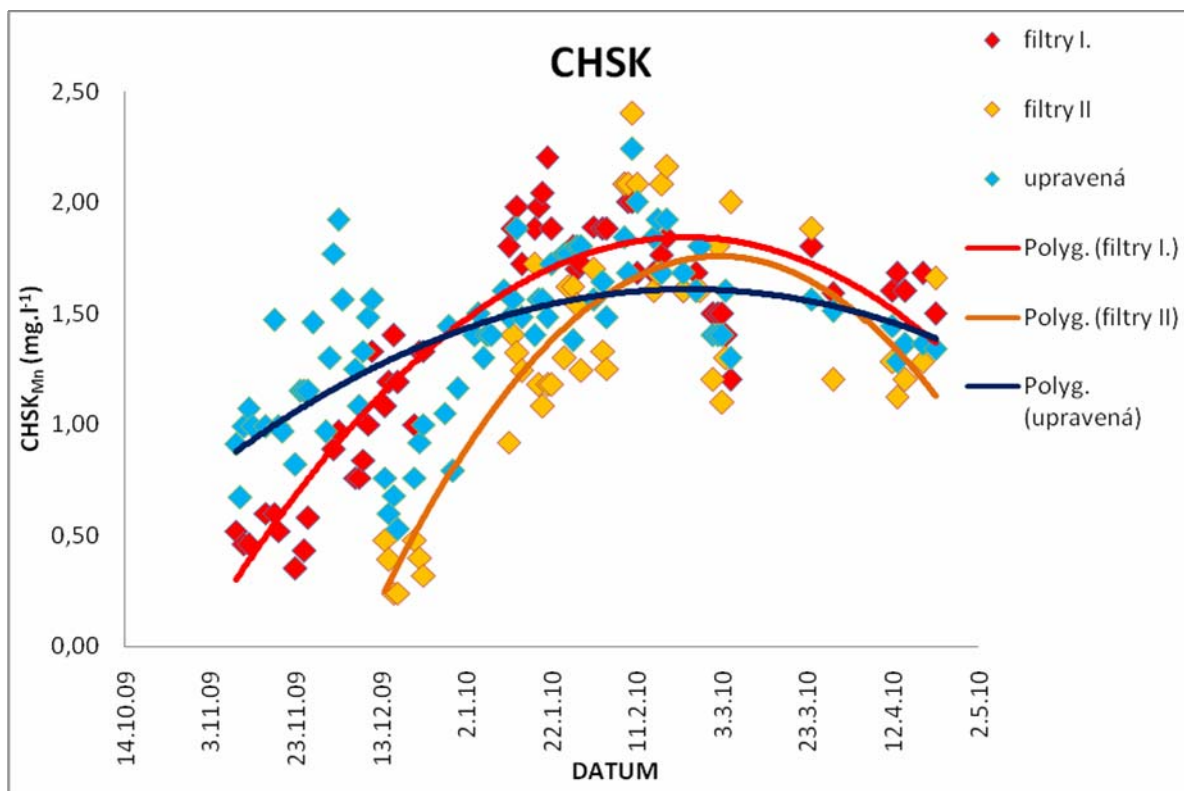
Graf č. 12: Stanovení CHSK_{Mn} za filtry I za celé období (2009 – 2010)



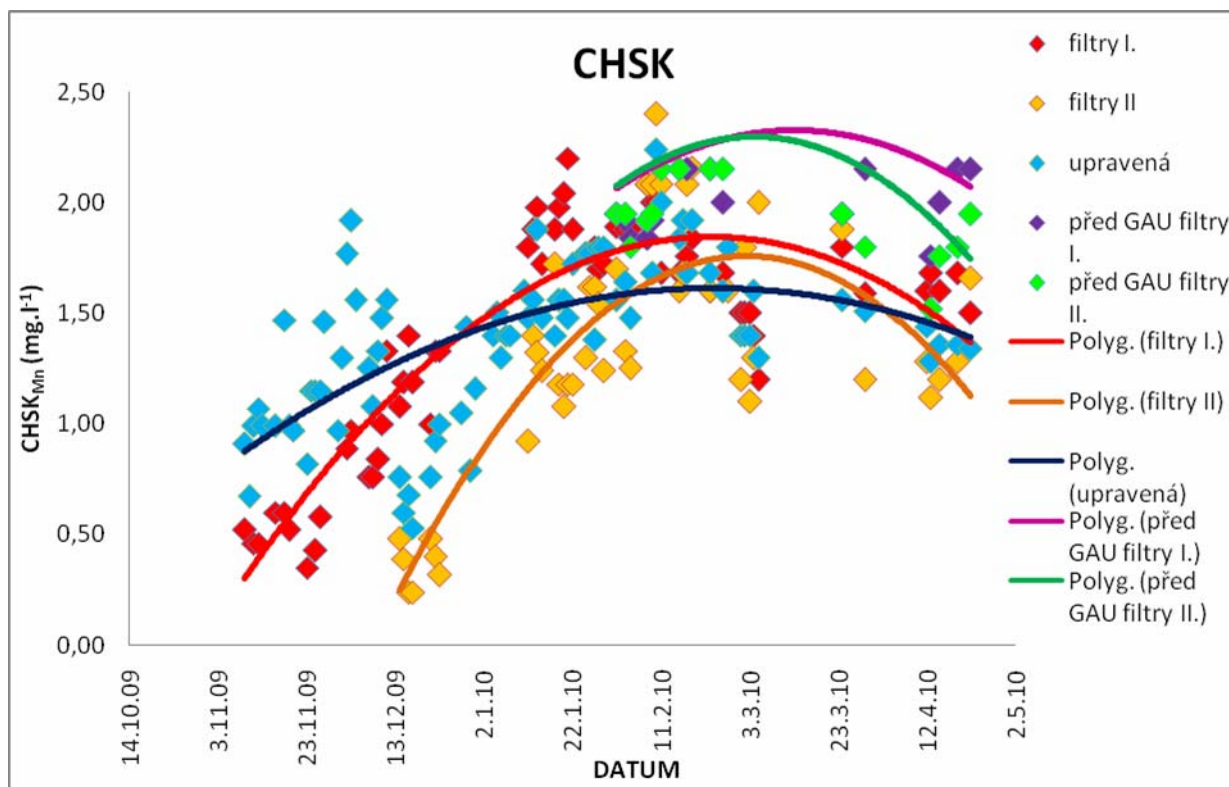
Graf č. 13: Stanovení CHSK_{Mn} v upravené vodě (2009 – 2010)



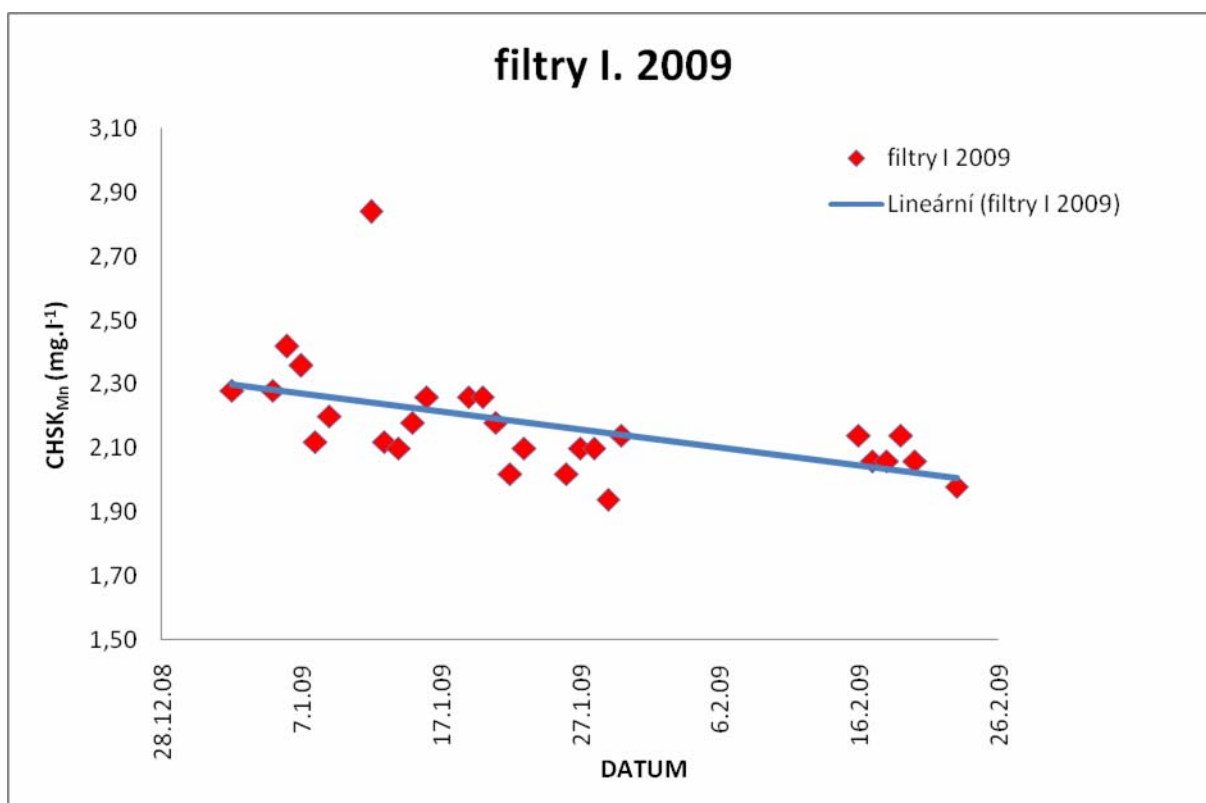
Graf č. 14: Stanovení CHSK_{Mn} (2009 – 2010)



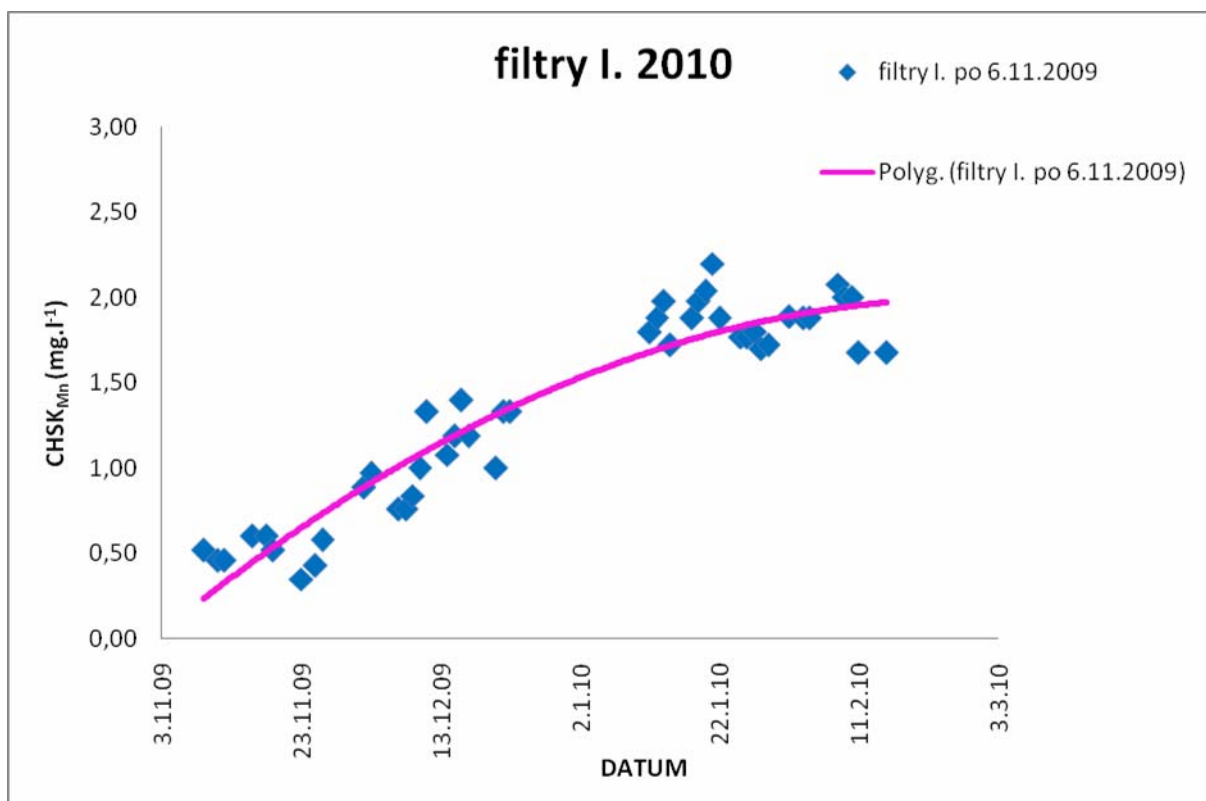
Graf č. 15: Stanovení CHSK_{Mn} (2009 – 2010)



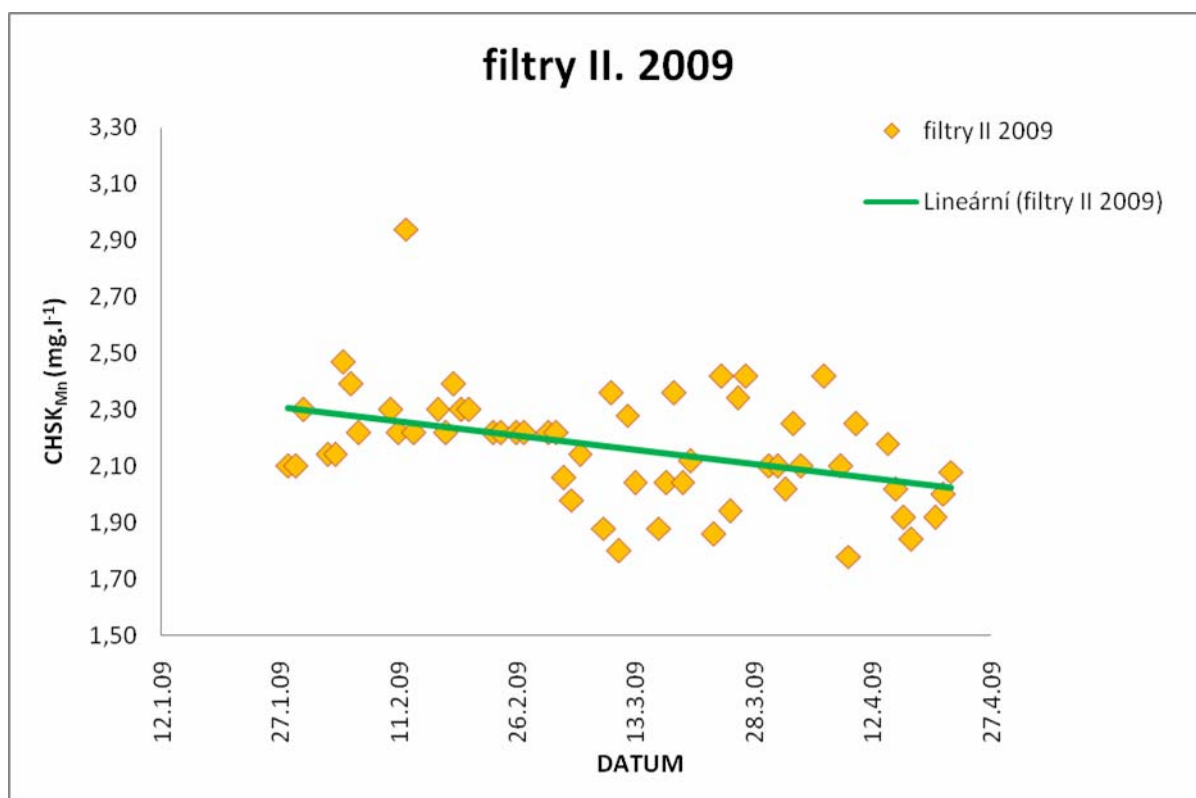
Graf č. 16: Stanovení CHSK (2009 -2010)



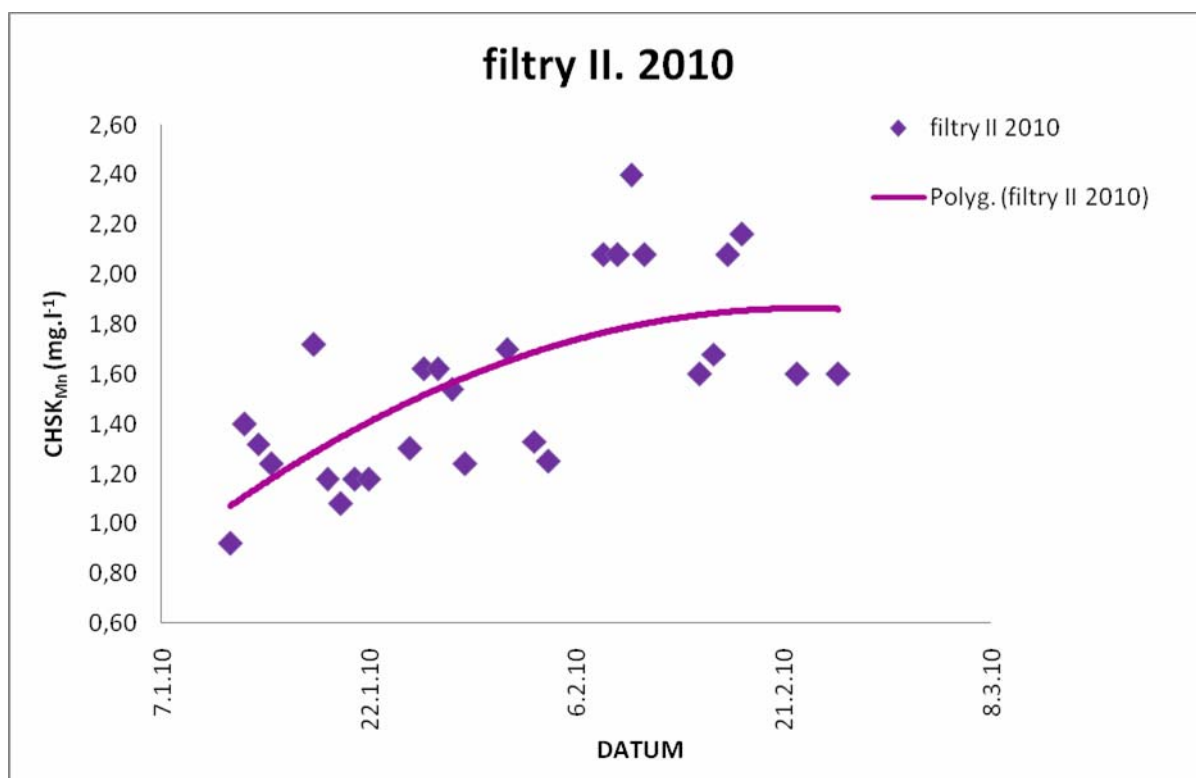
Graf č. 17: Stanovení CHSK za filtry I. v prvním čtvrtletí roku 2009



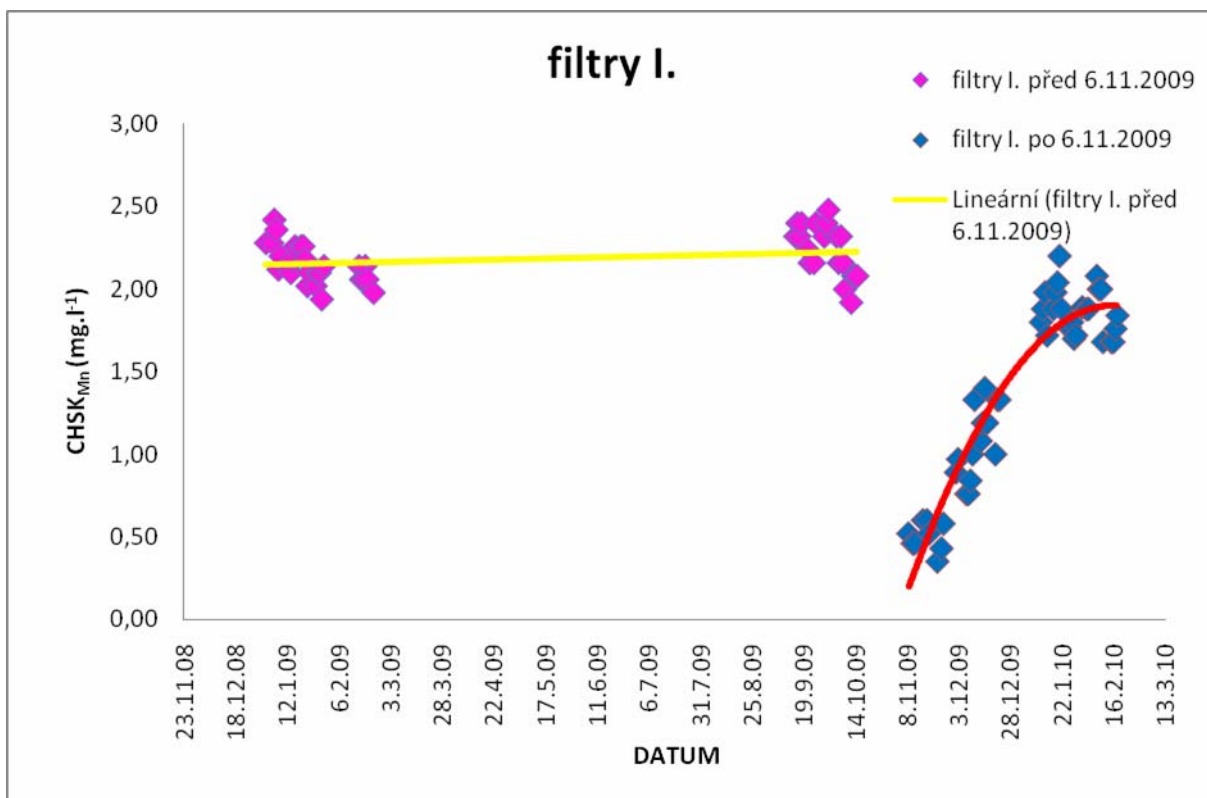
Graf č. 18: Stanovení CHSK za filtry II. v prvním čtvrtletí roku 2010



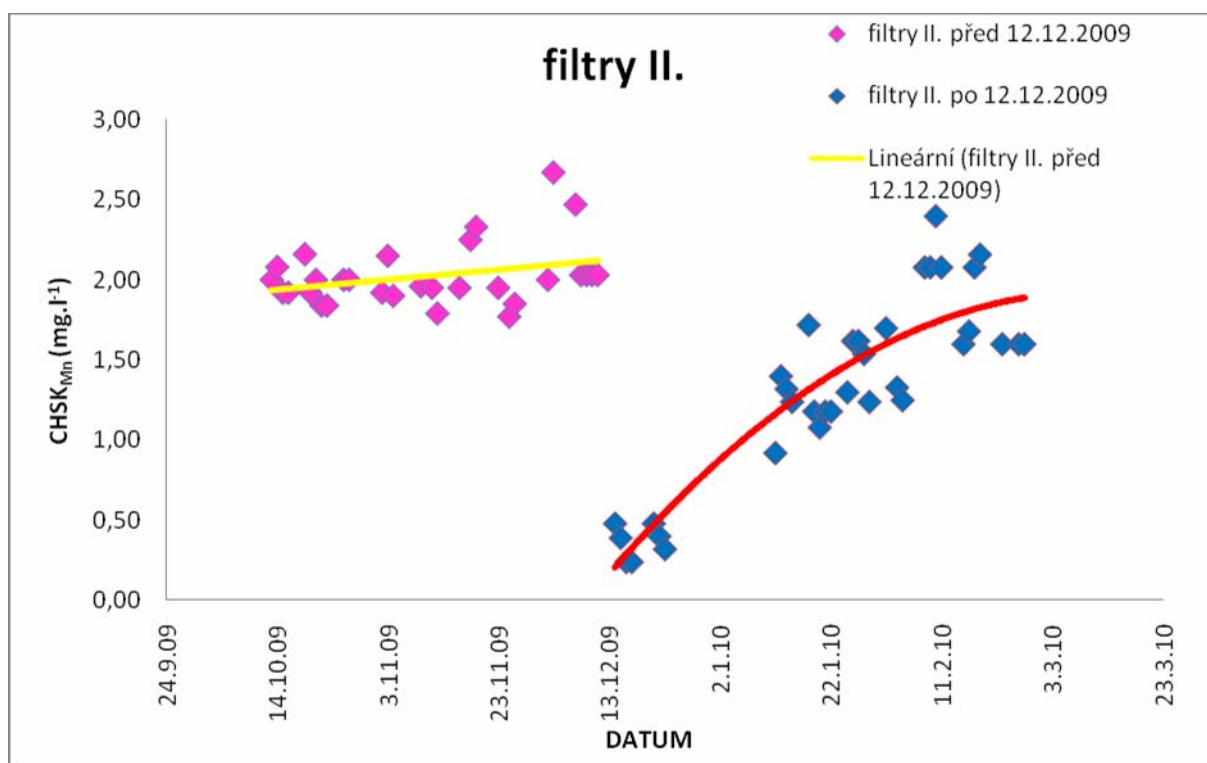
Graf č. 19: Stanovení CHSK za filtry II. v prvním čtvrtletí roku 2009



Graf č. 20: Stanovení CHSK za filtry II. v prvním čtvrtletí roku 2010



Graf č. 21 Stanovení CHSK_{Mn} před a po uvedení GAU filtru I. do provozu



Graf č. 22: Stanovení CHSK_{Mn} před a po uvedení GAU filtru II. do provozu

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

V práci jsou prezentovány hodnoty vybraných ukazatelů organického znečištění podél celé technologické linky úpravní vody Štítary stanovené ve vzorcích vody z jednotlivých stupňů úpravy vody ve sledovaném období.

Pro rychlé srovnání jsou uvedeny i sledované ukazatele jakosti pitné vody a jejich limity podle vyhlášky 252/2004 Sb v Tab. IV. V tabelární podobě jsou uvedeny průměrné hodnoty jednotlivých sledovaných ukazatelů (absorbance při 254 nm, absorbance při 387 nm, absorbance při 560 nm, chemická spotřeba kyslíku, zákal a železo). Výskyt konkrétních naměřených hodnot podél celé technologické linky úpravní ve sledovaném období je prezentován ve formě grafů.

V grafech č. 1 až 22 jsou zpracovány hodnoty sledovaných chemických ukazatelů organického znečištění vody. Ze zpracovaných hodnot jednotlivých ukazatelů jsem vysledovala tyto skutečnosti a dospěla k tomuto výsledku: V grafu č. 1 vykazují hodnoty absorbance měření při 254 nm kuželovitě se zužující průběh. Průměrná hodnota absorbance (254 nm) upravené vody se pohybuje kolem hodnoty 0,200 nm a leží uprostřed mezi hodnotami absorbance vody z filtrů, což ukazuje, že měření je v pořádku. Graf č. 2 znázorňuje stanovení absorbance měření při 387 nm a průměrná hodnota u upravené vody je na hodnotě 0,014. Dne 20. 10. 2009 začíná upravená voda na hodnotě 0,020 a leží uprostřed mezi hodnotami vody z filtrů a od 17. 2. 2010 se hodnoty pohybují pod hodnotami všech pracujících filtrů. Graf číslo 3 vyazuje řádkování hodnot, neboť hodnoty se drží stále na stejných hodnotách. Upravená voda dosahuje opět nejlepších hodnot. Hodnoty železa nevykazují výraznější změny a mají rovnoměrné rozložení.

Z grafů č. 11 vydáme lineární průběh hodnot CHSK_{Mn} s průměrnou hodnotou 2 mg.l^{-1} a to od dne 1. 1. 2009 do 12. 12. 2009, kdy byl uveden do provozu GAU filtr číslo II. na hale B úpravní vody. Od 12. 12. 2009 hodnoty CHSK_{Mn} vody za filtry II. vykazují stoupající charakter podél polynomické křivky začínající na hodnotě $0,24 \text{ mg.l}^{-1}$ a přibližující se opět k průměrné hodnotě 2 mg.l^{-1} , zřejmě GAU filtry II. začínají být nasyceny.

Z grafu č. 12 vydáme lineární průběh hodnot CHSK_{Mn} vody za filtry I. a to do 6. 11. 2009. Od tohoto data hodnoty CHSK_{Mn} vykazují stoupající průběh, jehož funkcí je polynom druhého stupně. Datum 6. 11. 2009 byl datem uvedení do provozu GAU filtrů I. v hale A úpravní vody. Hodnoty chemické spotřeby kyslíku tomu tedy plně odpovídají a opět vzrůstají a blíží se k hodnotě 2 mg.l^{-1} .

V grafu č. 13 jsou zpracovány hodnoty CHSK_{Mn} v upravené vodě, kdy do data 6. 11. 2009 mají lineární průběh kolem hodnoty 2 mg.l^{-1} . Dne 9. 11. 2009 klesla hodnota na hodnotu $0,91 \text{ mg.l}^{-1}$ a 10. 11. 2009 dokonce na $0,67 \text{ mg.l}^{-1}$, poté je GAU filtr opět zanášen a hodnota vzrůstá až do dne 11. 12. 2009. Datum 12. 12. 2009 byl zprovozněn již zmíněný GAU filtr II. a hodnota klesla již na $0,60 \text{ mg.l}^{-1}$.

Během doby necelých dvou měsíců však hodnota CHSK_{Mn} v upravené vodě opět dosáhla 2 mg.l^{-1} , tedy zlepšení hodnot chemické spotřeby kyslíku je opět jen dočasné. Na přelomu měsíce února a března došlo ke zlomu v hodnotách CHSK_{Mn} u upravené vody a došlo k razantnímu zlepšení až na hodnotu $1,30 \text{ mg.l}^{-1}$. Domnívám se, že důvodem tohoto razantního zlepšení bylo zvýšení dávky síranu železitého ze 40 mg.l^{-1} na 46 mg.l^{-1} po provedených koagulačních pokusech.

V grafu č. 15 a 16 jsou zpracovány hodnoty CHSK_{Mn} a křivka upravené vody začíná dne 9. 11. 2009 na hodnotě $0,91$ a končí dne 19. 4. 2010 na hodnotě $1,36 \text{ mg.l}^{-1}$. V grafu č. 17 jsou zpracovány hodnoty CHSK_{Mn} vody za filtry I. v prvním čtvrtletí roku 2009, kdy průběh je lineární a pohybuje se kolem hodnoty $2,0 \text{ mg.l}^{-1}$. Graf č. 18 ukazuje na polynomický průběh vody z filtrů I v prvním čtvrtletí roku 2010, což má opět na svědomí GAU filtr I. Grafy č. 19 a 20 zachycují průběh prvního čtvrtletí roku 2009 a 2010 filtrů II. na hale B úpravny, kde od data 12. 12. 2009 hodnoty CHSK_{Mn} vzrůstají opět zpět k hodnotě 2 mg.l^{-1} .

V grafech č. 21 a 22 jsou spojena období roku 2009 a 2010, aby byl lépe viditelný zlom ve zlepšení hodnot organického znečištění po uvedení GAU filtrů do provozu na úpravně a opětovné zhoršení hodnot zpět k hodnotě 2 mg.l^{-1} . Toto zlepšení bylo tedy vždy dočasné, trvající necelé pouhé dva měsíce.

5 ZÁVĚR

V mé práci jsem shromáždila informace o technologii úpravy vody a jejich změnách v úpravně vody Štítary během uplynulých dvou let. V experimentální části jsem prezentovala zpracované údaje o sledování koncentrací organických látek podél celé technologické linky úpravny vody ve Štítarech za období 2009 až 2010 ve formě grafů č. 1 až 22. Zaměřila jsem se na stanovení absorbance při třech vlnových délkách (254, 387, 560 nm), zákalu, železa a chemické spotřeby kyslíku manganistanem ve vzorcích upravené vody, která je přiváděna z Vranovské přehradní nádrže. Stanovení organických látek ve vzorcích z celé technologické linky sleduji a vyhodnocuji pět dní v týdnu v rámci svých pracovních povinností v laboratoři pitných vod úpravny vody Štítary. S jednotlivými úseky a zařízeními úpravny vody Štítary jsem tedy dobře seznámena i s jejími základními problémy a provozem divize.

Ze zpracovaných hodnot jednotlivých ukazatelů jsem vysledovala tyto skutečnosti a dospěla k tomuto závěru: Hodnoty zákalu a železa odpovídají jednotlivých stupňům úpravy podél technologické linky. Z grafu č. 12 vidíme lineární průběh hodnot CHSK_{Mn} vody za filtry I. a to do 6. 11. 2009. Od tohoto data hodnoty CHSK_{Mn} vykazují stoupající průběh, jehož funkcí je polynom druhého stupně. Datum 6. 11. 2009 byl datem uvedení do provozu GAU filtrů I. v hale A úpravny vody. Hodnoty chemické spotřeby kyslíku tomu tedy plně odpovídají a opět vzrůstají a blíží se k hodnotě 2 mg.l^{-1} . V grafu č. 13 jsou zpracovány hodnoty CHSK_{Mn} v upravené vodě, kdy do data 6. 11. 2009 mají lineární průběh kolem hodnoty 2 mg.l^{-1} . Dne 9. 11. 2009 klesla hodnota na hodnotu $0,91 \text{ mg.l}^{-1}$ a 10. 11. 2009 dokonce na $0,67 \text{ mg.l}^{-1}$, poté je GAU filtr opět zanášen a hodnota vzrůstá až do dne 11. 12. 2009. Datum 12. 12. 2009 byl zprovozněn již zmíněný GAU filtr II. a hodnota klesla již na $0,60 \text{ mg.l}^{-1}$. Během doby necelých dvou měsíců však hodnota CHSK_{Mn} v upravené vodě opět dosáhla 2 mg.l^{-1} , tedy zlepšení hodnot chemické spotřeby kyslíku je opět jen dočasné. Nicméně i tato poměrně krátká doba zlepšení ukazatelů organického znečištění je jistě přínosem pro kvalitu upravené vody, ale efekt pro úpravu vody není až tak velký. Z grafu č. 16 vidíme rozdíl v hodnotách chemické spotřeby kyslíku před a za filtry s aktivním granulovaným uhlím pohybující se přibližně kolem hodnoty 1 mg.l^{-1} . Takže určitý čistící efekt je zřejmý, ale v závěru z hodnot chemické spotřeby kyslíku u upravené vody, jak je vidět z grafů č. 21 a 22 není vidět velký výsledek. Hodnoty chemické spotřeby kyslíku se opět přibližně po dvou měsících vrací na původní hodnotu 2 mg.l^{-1} . Domnívám se, že tato doba je příliš krátká, aby měla větší význam pro úpravu vody.

Na přelomu měsíce února a března došlo ke zlomu v hodnotách CHSK_{Mn} u upravené vody a došlo k razantnímu zlepšení až na hodnotu $1,30 \text{ mg.l}^{-1}$. Domnívám se, že důvodem tohoto razantního zlepšení bylo zvýšení dávky síranu železitého ze 40 mg.l^{-1} na 46 mg.l^{-1} po provedených koagulačních pokusech. Jako snad nejdůležitější při úpravě vody vidím spíše snahu stanovit správně výši dávky koagulantu, aby byla co nejnižší a současně efektivní, aby byla v souladu s minimální hodnotou CHSK upravené vody

s minimální hodnotou jejího zabarvení a s co možná nejnižším obsahem zbytkového koagulantu.

Jsem si vědoma, že správné stanovení dávky koagulantu někdy nestačí a pouhým čiřením nelze dosáhnout jakosti upravené vody odpovídající normě pro pitnou vodu. Potom je třeba použít i dalších způsobů úpravy vody, a to zejména sorpce a oxidace. Zavedení sorpce granulovaným aktivním uhlím bylo i cílem rekonstrukce úpravny vody ve Štítarech. Bohužel z výsledků mého měření vyplynulo, že tento efekt je krátkodobý a myslím si, že tato velká investice měla být použita někde jinde. Rovněž navrhuji, aby těsně před GAU filtry a za GAU filtry byly zhotoveny odběrné kohouty, protože zde chybí a není možné odebrat vzorky jen ze samotných GAU filtrů. Požadavek zhotovení těchto odběrných kohoutů byl i nadnesen na jednom z kontrolních dnů konaných na úpravně vody ve Štítarech, avšak dosud požadavek nebyl splněn.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

[1] Šorm J., Žáček L.: Využití spektroskopických metod hodnocení organického znečištění při procesech úpravy vody. Výzkumný ústav vodohospodářský ve Státním zemědělském nakladatelství, Praha 1987

[2] Hlavínek P., Říha J.: Jakost vody v povodí. Akademické nakladatelství CERM, s r. o., Praha 2005

[3] Grunwald A., Macek L., Šrytr P., Čiháková I.: Vodárenství. Český svaz stavebních inženýrů, Praha 1998

[4] Malý J., Malá J.: Chemie a technologie vody. Vydavatelství ARDEC s r. o., Brno 2006

[5] Šálek J., Tlapák V.: Přírodní způsoby čištění znečištěných povrchových a odpadních vod. Informační centrum Pro Českou komoru autorizovaných inženýrů a techniků činných ve výstavbě (ČKAIT), s.r.o., Praha 2006

[6] Mrkva M.: Použití ultrafialové spektrofotometrie k hodnocení organického znečištění vod. Výzkumný ústav vodohospodářský, Praha 1975

[7] Pitter P.: Hydrochemie. Vydavatelství VŠCHT, Praha 1999

[8] [UV SYSTEM WALLACE & TIERNAN GERMANY](#)

7 SEZNAM POŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

ČSN Československá státní norma

VÚV Výzkumný ústav vodohospodářský

ČKAIT Česká komora autorizovaných inženýrů a techniků

ČR Česká republika

CHSK chemická spotřeba kyslíku

ABS absorbance

NMH nejvyšší mezná hodnota

MH mezná hodnota

DH doporučená hodnota

ZF formazinové jednotky

NTU nefelometrické jednotky

GAU granulované aktivní uhlí

EL extrahovatelné látky

TSK teoretická spotřeba kyslíku

8 SEZNAM PŘÍLOH

1. Písková filtrace v roce 2007
2. Písková filtrace v roce 2010
3. Usazovací nádrž v roce 2007
4. Usazovací nádrž v roce 2010
5. Prostor koagulace v roce 2007
6. Prostor koagulace v roce 2010
7. Potrubní rozvody v roce 2007
8. Potrubní rozvody v roce 2010
9. UV lampa Barrier M 700
10. Zrekonstruované nádrže pomocného koagulantu
11. Zrekonstruované dávkování vápenné vody
12. Zrekonstruované dávkování koagulantu (síran železitý)
13. Zrekonstruovaný velín, on-line monitoring
14. Laboratoř 2010
15. Technologické schéma úpravny

9 PŘÍLOHY



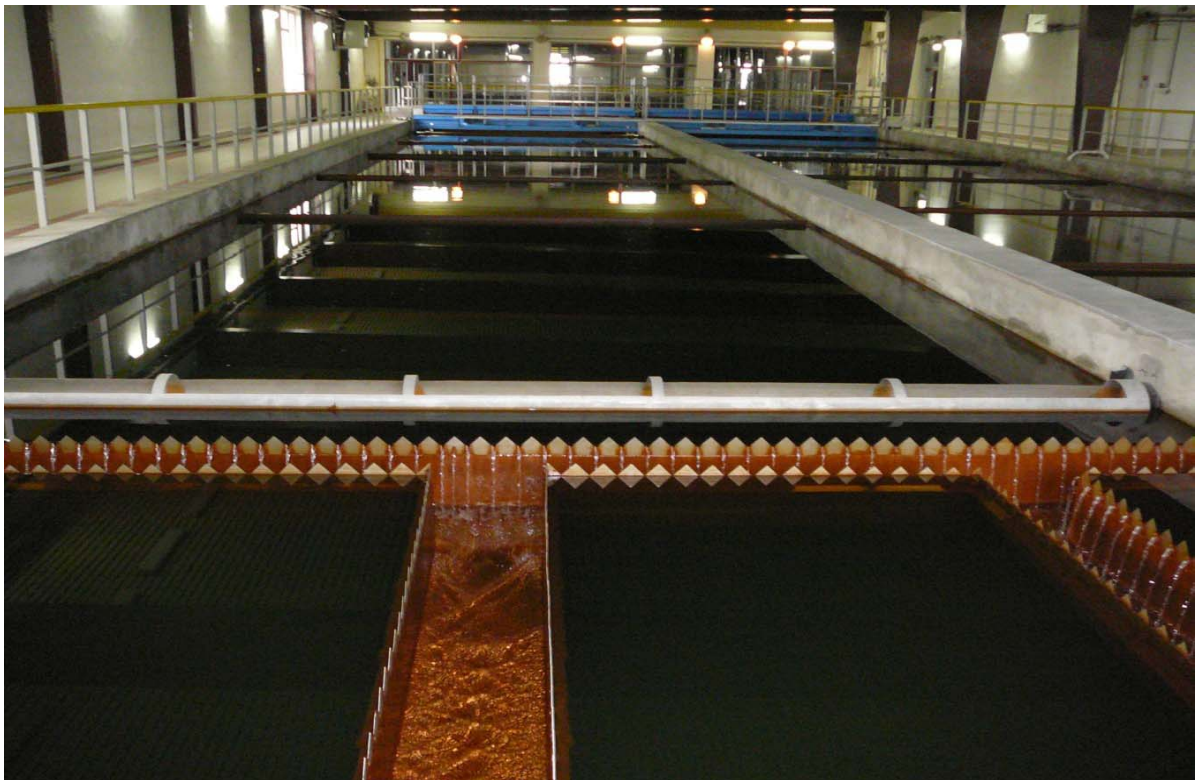
Obrázek č. 1



Obrázek č. 2



Obrázek č. 3



Obrázek č. 4



Obrázek č. 5



Obrázek č. 6



Obrázek č. 7



Obrázek č. 8



Obrázek č. 9



Obrázek č. 10



Obrázek č. 11



Obrázek č. 12



Obrázek č. 13



Obrázek č. 14

