

ÚPRAVA VODY S OBSAHEM HUMINOVÝCH LÁTEK

MARTIN PIVOKONSKÝ^a, LENKA PIVOKONSKÁ^a, PETRA BUBÁKOVÁ^{a,b} a VÁCLAV JANDA^b

^a Ústav pro hydrodynamiku AV ČR, v.v.i. Pod Patankou 5, 166 12 Praha 6, ^b Ústav technologie vody a prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6

Vaclav.Janda@vscht.cz, pivo@ih.cas.cz

Došlo 4.2.10, přijato 16.3.10.

Klíčová slova: přírodní organické látky, huminové látky, koagulace, agregace, chemická úprava vody, sorpce, iontová výměna, membránová filtrace

Obsah

1. Úvod
2. Huminové látky
 - 2.1. Původ huminových látek
 - 2.2. Charakter a vlastnosti huminových látek
3. Chemická úprava povrchových vod s obsahem huminových látek
 - 3.1. Mechanismy koagulace
 - 3.1.1. Neutralizace náboje
 - 3.1.2. Adsorpce na hydroxidech kovů
 - 3.2. Koagulační činidla
 - 3.2.1. Hydrolyzující koagulační činidla
 - 3.2.2. Kationtové polyelektrolyty
4. Alternativní metody úpravy povrchových vod s obsahem huminových látek
 - 4.1. Sorpční procesy
 - 4.2. Iontová výměna
 - 4.3. Membránová filtrace
 - 4.4. Oxidační a biologické metody
5. Závěr

1. Úvod

Přírodní organické látky (NOM – Natural Organic Matter) jsou významnou součástí povrchových vod¹. Podle velikosti částic se NOM dělí na rozpuštěné (DOM – Dissolved Organic Matter) a nerozpuštěné (POM/SOM – Particulate/Suspended Organic Matter). Dohodou byla velikostní hranice mezi rozpuštěnými a nerozpuštěnými organickými látkami stanovena² na 0,45 μm . Zásadní význam z hlediska výzkumu i technologie úpravy vody mají především DOM.

Jedná se o složitou směs aromatických a alifatických uhlovodíkových struktur s mnoha typy funkčních skupin (např. amidové, karboxylové, hydroxylové, ketonické a další funkční skupiny) s různými fyzikálními a chemickými vlastnostmi^{3,4}. DOM mohou být původu allochtonního (tj. látky, které se do vody dostávají z okolního prostředí) a autochtonního (tzn. látky, které ve vodě přímo vznikají). Mezi allochtonní organické látky řadíme výluhy z půdy a sedimentů (půdní a rašelinný humus, výluhy z listů a tlejícího dřeva), mezi autochtonní pak produkty životní činnosti rostlinných a živočišných organismů a bakterií a látky vzniklé biologickými a chemickými přeměnami odumřelých buněk^{2,5}. DOM jsou tvořeny huminovými látkami (huminové kyseliny a fulvokyseliny) a látkami nehuminového charakteru (především proteiny a polysacharidy). V povrchových vodách je většinou obsah huminových látek vyšší 60–75 % (cit.^{3,6}), nehuminové látky se ve zvýšených koncentracích vyskytují převážně ve vegetačním období při masovém rozvoji fytoplanktonu³.

2. Huminové látky

Převažujícím typem NOM v mnoha povrchových zdrojích vody jsou huminové látky⁷. Huminové látky jsou složité vysokomolekulární polycyklické sloučeniny s relativní molekulovou hmotností v rozmezí několika stovek až desítek tisíců^{4,8}. Huminové látky se ve vodě vyskytují jako jednotlivé molekuly, nebo jsou vzájemně spojené slabými vazebnými interakcemi do supramolekulárních struktur⁹ a mohou se vyskytovat i jako micelární koloidy s hydrofobní částí molekuly umístěnou uvnitř a hydrofilní vně molekuly¹⁰.

2.1. Původ huminových látek

Vznik huminových látek není zcela objasněn a existuje několik teorií jejich vzniku. Jedná se např. o degrační (ligninovou) a syntetickou (polyfenolovou) teorii¹¹. Degradáční teorie popisuje vznik huminových látek mikrobiálním rozkladem odumřelého rostlinného materiálu, kdy z těžko rozložitelných látek jako je lignin, kutin nebo melanin vznikají vysokomolekulární huminy. Ty jsou pak oxidací postupně transformovány přes huminové kyseliny na fulvokyseliny a dále na ještě menší molekuly. Pokud degrační mechanismus pokračuje, jsou huminové látky postupně a velmi pomalu rozloženy až na oxid uhličitý a vodu. Syntetická teorie naopak vychází z předpokladu, že rostlinné tkáně jsou nejprve degradovány na malé molekuly (karboxylové kyseliny, fenoly atd.) a z nich se pak syntézou tvoří huminové látky. Nejprve by tedy vznikaly fulvokyseliny, až pak huminové kyseliny a nakonec huminy.

Pravděpodobné je, že oba mechanismy existují vedle sebe, mohou se i různě prolínat, např. degradaci ligninu nejprve vzniknou malé molekuly, z nichž se syntetizují huminové kyseliny a ty jsou pak oxidací a fragmentací přeměněny na fulvokyseliny. Ve vodních ekosystémech zřejmě dominuje degradační mechanismus, zatímco v terestrických ekosystémech převažuje syntéza.

2.2. Charakter a vlastnosti huminových látek

Huminové látky mají převážně aromatický charakter, kdy aromatická jádra bývají vzájemně spojena alifatickými, často cyklickými řetězci a svou povahou se řadí do skupiny polyfenolů a polykarboxylových kyselin^{8,12}. Typickými funkčními skupinami přítomnými ve struktuře huminových látek jsou především karboxylové a hydroxylové, ale i methoxylové a karbonylové skupiny. Tyto funkční skupiny mohou být vázány jak na aromatických jádrech, tak i v postranních řetězcích. Kromě aromatických jader byly v makromolekulách huminových látek nalezeny i chinoidní a olefinové struktury¹³. Huminové látky jsou tvořeny převážně uhlíkem, dále kyslíkem, vodíkem, dusíkem, ale také sírou⁵.

Huminové látky lze rozdělit podle chemických a fyzikálně-chemických vlastností na humusové kyseliny (huminové kyseliny, fulvokyseliny, hmatomelanové kyseliny), huminy a humusové uhlí^{5,14}. Všechny skupiny jsou si strukturálně podobné, liší se molekulovou hmotností, obsahem funkčních skupin, kyselostí, kompletačními schopnostmi a rozpustností v některých rozpouštědlech. Huminy a humusové uhlí jsou ve vodě prakticky nerozpustné, a proto jsou z hydrochemického hlediska významné pouze humusové kyseliny⁵.

Většina autorů rozlišuje jen tři skupiny huminových látek, a to huminové kyseliny, fulvokyseliny a huminy⁸. Huminové kyseliny jsou rozpustné v zásadách, ale nerozpustné v kyselinách, fulvokyseliny jsou rozpustné v zásadách i v kyselinách a huminy nejsou rozpustné ani v kyselinách ani v zásadách^{8,11}. Při hodnotě pH 1 se huminové kyseliny z roztoku sráží, zatímco fulvokyseliny zůstávají v rozpuštěné formě. Díky své vyšší rozpustnosti bývají fulvokyseliny v přírodních vodách v převaze⁶.

Fulvokyseliny mají ve srovnání s huminovými kyselinami nižší molekulové hmotnosti, obsahují méně aromatických struktur, více alifatických postranních řetězců a mají více homogenní strukturu. Hranice mezi oběma typy humusových kyselin je však obtížně stanovitelná^{11,15–18}. Fulvokyseliny a huminové kyseliny se liší i elementárním složením. Názory na procentuální zastoupení jednotlivých prvků v huminových látkách se v literatuře různí, což je pravděpodobně způsobeno různorodostí huminových látek v jednotlivých zdrojích vody. Fulvokyseliny jsou tvořeny 46–55 % uhlíkem, 37–50 % kyslíkem, 4–5 % vodíkem a i nízkým obsahem dusíku a síry. Huminové kyseliny naopak obsahují 50–57 % uhlíku, 34–38 % kyslíku, 4–6 % vodíku a také dusík a síru. Většina autorů se shoduje na tom, že fulvokyseliny mají ve srovnání s huminovými kyselinami vyšší procentuální obsah kyslíku a obvykle

nižší procentuální obsah uhlíku^{5,19}. Fulvokyseliny obsahují dále až dvakrát více karboxylových skupin než huminové kyseliny, ale názory na obsah fenolových a hydroxylových skupin se v literatuře rozcházejí. Žáček²⁰ uvádí, že fulvokyseliny obsahují více fenolových a hydroxylových skupin ve srovnání s huminovými kyselinami, naopak Watt a Peuravuori^{15,17} uvádějí poměr opačný.

Vlastnosti huminových látek, jako je rozpustnost ve vodě, schopnost agregace a disociace, nábojové poměry či schopnost vytvářet komplexy s kovovými ionty, úzce souvisí s jejich složením, které je ovlivněno humifikačními procesy²¹. Vedle těchto procesů jsou také významně ovlivněny velikostí jednotlivých molekul a částic, stupněm jejich dispergace (pravé nebo koloidní roztoky), polaritou, která je dána charakterem skeletu (aromatický či alifatický) a hlavně druhy, počty a disociačními schopnostmi funkčních skupin⁵.

Ve většině přírodních vod se při běžných hodnotách pH huminové látky vyskytují jako negativně nabitě, povrchově aktivní makromolekuly²². Jejich záporný náboj je dán přítomností funkčních skupin, zejména karboxylových a hydroxylových⁸. Přítomnost těchto skupin vázaných na huminovém skeletu je i jednou z příčin kyselosti vod s vysokou koncentrací huminových látek. Zejména karboxylové skupiny mají relativně silně kyselý charakter (disociační konstanty jsou řádu 10^{-2} – 10^{-5}), zatímco hydroxylové skupiny jsou jen slabě kyselé (disociační konstanty řádu 10^{-9} – 10^{-11})²³. Protože fulvokyseliny obsahují více karboxylových skupin než huminové kyseliny, jsou i výrazně kyselé^{18,19}. Kyselost huminových látek je dále ovlivněna rozmístěním karboxylových skupin v molekule, ale také přítomností ostatních funkčních skupin, jako jsou např. polární skupiny v blízkosti skupin karboxylových, které snižují jejich kyselost. Zásadní vliv na pH mají zejména substituenty v poloze *ortho* vůči karboxylové skupině¹⁹.

Kromě hodnot disociačních konstant přítomných karboxylových a hydroxylových skupin je kyselost huminových látek ovlivněna také polaritou (dipólovým momentem) molekul. Polarita molekul huminových látek vzniká na základě nerovnoměrného rozložení náboje na jejich povrchu daného přítomností polárních skupin (–OH, –COOH, –OCH₃). Obecně platí, že čím je polarita huminových látek vyšší, tím vyšší je i jejich kyselost²¹.

Mezi významné vlastnosti huminových látek patří dále schopnost tvorby nejrůznějších komplexů především s vícemocnými kationty. Tato vlastnost je ovlivněna přítomností karboxylových a fenolových skupin a také aromaticitou molekuly^{14,19}. Schopnost tvorby komplexů se zvyšuje se vzrůstající hodnotou pH a jejich rozpustnost závisí na hmotnostním poměru obou složek: čím je poměrné zastoupení kationtů větší, tím je rozpustnost komplexů menší.

Pro vody s obsahem huminových látek je typická nejen vysoká koncentrace těchto látek, ale také nízký obsah vápníku, hořčíku a hydrogenuhličitanových iontů, nízká hodnota pH a KNK_{4,5} a často také zvýšený obsah hliníku⁵, což jsou typické rysy vod v horských oblastech

nebo horních částech toků. Ve většině případů bývají nevyhovující i některé senzorké vlastnosti vody, jako je barva, chuť a zápach²⁴.

3. Úprava povrchových vod s obsahem huminových látek

Huminové látky mohou být z vody odstraněny pomocí koagulačně/flokulačních procesů, membránovou filtrací, sorpčními procesy, iontovou výměnou a částečně také oxidačními a biochemickými procesy^{25–28}. Účinnost odstranitelnosti huminových látek je závislá především na velikosti, tvaru a polaritě jejich molekul^{11,21,27}. Ve vodě s nízkou hodnotou pH tvoří huminové látky poměrně velké agregáty molekul s nehomogenní strukturou a vyčnívajícími funkčními polárními skupinami do vody (huminové látky jsou i povrchově aktivní – snižují povrchové napětí vody), což umožňuje jejich poměrně snadnou separovatelnost. Naopak s rostoucí hodnotou pH vody nebo s rostoucí koncentrací huminových látek se velikost agregátů zmenšuje, ve vodě více disociují, vzájemně se odpuzují a jsou z vody hůře odstranitelné³. Obecně platí, že vysokomolekulární huminové kyseliny jsou většinou úpravárenských procesů z vody snadněji odstranitelné než nízkomolekulární fulvokyseliny^{14,29}. Huminové látky jako celek jsou pak snáze odstranitelné než organické látky nehumínové povahy, jako jsou polysacharidy a proteiny, které jsou součástí NOM^{25,30}.

Většina huminových látek se ve vodách vyskytuje v makromolekulární formě se záporným povrchovým nábojem. Charakter huminových látek umožňuje pro jejich odstranění z vody využít chemickou technologii založenou na jejich destabilizaci a následné agregaci. Nezbytným předpokladem dosažení vysokých účinností odstranění huminových látek je především optimalizace reakčních podmínek koagulace, tj. reakčního pH a dávky koagulačního činidla³¹.

Proces chemické úpravy huminových vod zahrnuje hydrolyzu iontů koagulačního činidla a tvorbu polymerních iontů (hydroxopolymerů), destabilizaci částic huminových látek, agregaci destabilizovaných částic a separaci vzniklých agregátů³. Optimální reakční pH pro úpravu vod s huminovými látkami je v oblasti pH 5 až 6,5, kdy jsou destabilizovány i problematické nízkomolekulární frakce huminových látek^{5,32–34}. Dostatečná rychlost reakcí koagulačního činidla s huminovými látkami je nutným předpokladem pro jejich dobré odstranění z vody. Na účinnosti koagulace huminových a i dalších látek je přímo závislá účinnost následujících technologických procesů (agregace a separace). Koagulace zahrnuje řadu hydrolytických, diasociačních, srážecích, oxidačně-redukčních a komplexotvorných reakcí²⁰.

3.1. Mechanismy koagulace

Koagulace huminových látek probíhá vesměs dvěma základními procesy. Jedná se o neutralizaci náboje humi-

nových látek hydroxopolymerů koagulačního činidla a sorpci huminových látek na hydroxidech hliníku a železa. O tom, který koagulační proces bude převažovat, rozhoduje především hodnota pH vody, koncentrace huminových látek a typ a dávka koagulačního činidla^{8,23,33,35,36}.

3.1.1. Neutralizace náboje

Při neutralizaci náboje hydroxopolymerů dochází k destabilizaci částic huminových látek nezhydrolyzovanými či částečně zhydrolyzovanými ionty koagulačního činidla. Objevují se elektrostatické interakce mezi kladně nabitými hydroxopolymerů a anionty huminových látek a tvoří se nerozpustné nábojově neutrální produkty^{33,37}. Tyto primární elektroneutrální částice se svou velikostí příliš neliší od původních organických makromolekul nebo jejich agregátů. Tento mechanismus se uplatňuje v úzké oblasti pH (4,0–6,0), proto nutným předpokladem účinné koagulace je optimalizace pH upravované vody^{3,32,37}. Mechanismus je typický pro vody s vysokou koncentrací huminových látek, s nízkou koncentrací hydrogenuhličitanových iontů, nízkou hodnotou pH a nízkým obsahem solí²³. Při destabilizaci huminových látek neutralizací náboje je dávka koagulačního činidla velmi úzce závislá na koncentraci huminových látek²¹.

3.1.2. Adsorpce na hydroxidech kovů

Při adsorpčních mechanismech koagulace dochází k sorpci huminových látek na sraženiny hydroxidů hliníku či železa^{21,32}. Tento mechanismus se uplatňuje především v oblasti pH 6,0–8,0, kdy dochází k rychlé tvorbě amorfních sraženin $Al(OH)_3$, k sorpci huminových látek a vzniku sraženin hlinitých humátů^{32,37}. Adsorpční mechanismus je typický pro vody s nižší koncentrací huminových látek, s vyšším obsahem hydrogenuhličitanových iontů, vyšší hodnotou pH a vyšším obsahem solí²³. Ve srovnání s mechanismem koagulace částic neutralizací náboje je jeho účinnost nižší a vzrůstá s rostoucí dávkou koagulačního činidla. Proces je méně závislý na hodnotě pH, teplotě a obsahu solí.

3.2. Koagulační činidla

Huminové látky se v povrchových vodách vyskytují nejčastěji jako organické anionty, které vykazují silnou afinitu ke kladně nabitým čídlům. Proto se pro odstraňování huminových látek chemickou úpravou používají kladně nabitá koagulační činidla, nejčastěji vznikající ze solí trojmocného železa a hliníku³⁶, částečně také organické polyelektrolyty syntetického či přírodního původu^{36,38}.

3.2.1. Hydrolyzující koagulační činidla

Názory na to, zda jsou pro úpravu huminových vod vhodnější hlinitá nebo železitá koagulační činidla nejsou v literatuře jednotné, projevuje se zřejmě odlišný charakter studovaných typů vod. Rozmezí pH, kdy jsou hlinitá činidla maximálně účinná (pH 5,8–6,2) se překrývá s optimální hodnotou pH pro odstranění huminových látek, viz. výše. Tvorba suspenze hydroxidu hlinitého je energeticky méně

náročná oproti tvorbě suspenze hydroxidu železitého a zbytková koncentrace hliníku v upravené vodě bývá nižší než zbytková koncentrace železa³.

Naopak z výsledků Fearinga, Jacangela, Nissinena a dalších^{28,36,39} vyplývá, že při použití železitých činidel je dosahováno vyšších účinností odstranění huminových látek než při použití hlinitých činidel. Proti hlinitým činidlům hovoří také jejich vyšší cena a pomalejší průběh hydrolyzy při velmi nízkých teplotách vody. Přesto je ve vodárenské praxi pro úpravu vod s obsahem huminových látek nejvíce používán právě síran hlinitý $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$. Další výhodou využití železitých koagulačních činidel související s vyšší molekulovou hmotností železa je skutečnost, že k účinné destabilizaci huminových látek je obvykle zapotřebí nižších dávek železa ve srovnání s hliníkem³.

Dalšími využívanými koagulačními činidly jsou polyaluminium chlorid (PAC) a polyaluminium sulfát (PAS). Tato koagulační činidla jsou účinnější v širším rozmezí pH a teplot než síran hlinitý a poskytují obvykle delší filtrační cykly⁴⁰ při následné separaci suspenze. Poněkud sporné je již tvrzení, že při použití PAC a PAS jsou nižší zbytkové koncentrace hliníku v upravené vodě a účinnost odstranění huminových látek bývá vyšší než u klasických hlinitých činidel⁴⁰. Řada prací prokázala, že naopak při použití PAC je účinnost odstranění huminových látek v porovnání se síranem hlinitým nižší a naopak zbytkové koncentrace hliníku vyšší⁴¹.

3.2.2. Kationtové polyelektrolyty

V poslední době jsou ve světě pro chemickou úpravu vod s huminovými látkami používány také kationtové polyelektrolyty (KPE) a to samostatně nebo v kombinaci s běžnými koagulačními činidly^{36,42,43}. Koagulace huminových látek pomocí KPE je založena na principu nábojové neutralizace molekul huminových látek, případně na principu tvorby mezičásticových můstků a účinnost koagulace se zvyšuje s jejich rostoucí nábojovou hustotou a molekulovou hmotností^{42,43}. Často uváděným argumentem pro použití KPE je u nich především malá závislost účinnosti odstranění humátů na hodnotě pH a nižší produkce kalu, navíc méně zvodnělo než při použití běžných koagulačních činidel⁴². Někteří autoři⁴¹ však prokázali, že žádný z kationktivních polyelektrolytů nebyl schopen upravit vodu s obsahem huminových látek do stejné kvality, jako hydrolyzující koagulační činidla. Dalším faktem zůstává, že doposud nebyl zcela objasněn jejich možný vliv na zdraví člověka a životní prostředí⁴³.

V posledních letech jsou také prováděny pokusy s využitím přírodních polyelektrolytů, jako je chitosan a tannin pro úpravu vod s obsahem huminových látek. Chitosan, slabě bazický kationtový aminopolysacharid, je používán v kombinaci s hlinitými nebo železítými solemi nebo samostatně. Koagulace probíhá mechanismem nábojové neutralizace (podobně jako u jiných kladně nabitých polymerů), kdy při nízkých hodnotách pH (4,0–6,0) částečně disociují jeho iminoskupiny^{38,43}. Použitelnost chitosanu je v širokém rozsahu pH. Chitosan je s velmi dobrými výsledky použitelný pro odstraňování zákalu ze surové

vody, jeho použití pro odstranění huminových látek je však značně diskutabilní a výsledky jsou nejednoznačné (cit.^{38,44,45}). Některé práce dokonce prokázaly, že přírodní polyelektrolyty mohou být i zdrojem sekundárního znečištění upravené vody organickými látkami⁴¹.

4. Alternativní metody úpravy povrchových vod s obsahem huminových látek

Vedle konvenčních (chemických) procesů lze k odstranění huminových látek při výrobě pitné vody využít některé další postupy. Jedná se především o sorpční procesy, iontovou výměnu, membránovou filtraci a oxidační a biologické metody.

4.1. Sorpční procesy

Huminové látky lze z vody odstranit také sorpčními procesy. Spektrum vhodných sorbentů je široké, od aktivního uhlí, hydratovaných oxidů kovů až po hlinitokřemičitan^{36,46}. Při sorpci se obvykle uplatňuje fyzikální adsorpce i chemisorpce. Projevuje se vliv přitažlivých van der Waalsových sil, vodíkových můstků a elektrostatických interakcí⁴⁶. Množství huminových látek zachycených v sorbentu závisí na jeho vlastnostech, charakteru a koncentraci huminových látek, charakteru surové vody a reakčních podmínkách⁴⁷.

Občas jsou huminové látky odstraňovány z vody sorpcí na práškovém nebo granulovaném aktivním uhlí⁴⁶. Huminové látky se na povrchu nepolárního aktivního uhlí sorbují především díky svým hydrofobním částem makromolekuly. To je zřejmě jeden z důvodů nižší sorpční schopnosti fulvokyselin oproti huminovým kyselinám^{12,26}.

Fettig a McCreary^{46,48} však naopak tvrdí, že nízkomolekulární huminové látky jsou lépe adsorbovány než vysokomolekulární, protože mohou vniknout až do mikropórů aktivního uhlí. Účinnost odstranění huminových látek sorpcí na aktivní uhlí je tedy ovlivněna i velikostí pórů aktivního uhlí a jeho sorpčním povrchem. Je vhodné použít sorbent, jehož rozměry pórů jsou řádově shodné s rozměry huminových látek^{26,46}.

Účinnost sorpce huminových látek na aktivním uhlí je dále ovlivněna především hodnotou pH. Přednostně probíhá při nízkých hodnotách pH (cit.^{26,36,48,49}), kdy je povrchový náboj aktivního uhlí kladný a snižuje se stupeň disociace funkčních skupin huminových látek a tím klesá i jejich povrchový náboj^{26,46}.

K odstranění huminových látek z vody lze také využít sorpci na jílovitých minerálech, např. aluminosilikátech, oxidech a hydroxidech železa, hliníku a manganu, oxidech křemíku, uhličitanech atd.⁵⁰. Princip adsorpce huminových látek na jílovité minerály spočívá v interakci karboxylových skupin organických molekul s povrchovými hydroxylovými skupinami jílovitých částic. Ty jsou ve struktuře minerálu zakotveny trojmocnými ionty⁴³. Adsorpce huminových látek na povrchy minerálů probíhá přednostně také při nízkých hodnotách pH (cit.⁴⁹).

Názory na vliv molekulové hmotnosti huminových látek na jejich sorpční schopnost na povrchy minerálů jsou opět nejednotné. Hur, Meier a další^{47,51} se domnívají, že se na površích minerálů přednostně adsorbují vysokomolekulární silně aromatické huminové látky. Naopak McCreary a Matilainen^{24,48} tvrdí, že nejlépe se adsorbují nízkomolekulární huminové látky, protože mají lepší přístup k povrchu minerálů. Weerd⁵² se domnívá, že svým způsobem mají pravdu všichni tito autoři, protože při krátkodobém kontaktu minerálů se směsí různorodých huminových látek se nejprve sorbují nízkomolekulární látky, ale s prodlužující se dobou kontaktu jsou z vazebných míst postupně vytlačovány látkami vysokomolekulárními. Hlinitokřemičitany, např. kaolín, montmorillonit nebo illit se z jílovitých sorbentů pro separaci huminových látek z vody používají nejčastěji⁴³. Nejvyšších účinností je dosahováno při použití kaolinu, který má nejvyšší počet vazebných míst vhodných k adsorpci huminových látek (v povrchových strukturách obsahuje nejvíce trojmocného hliníku)⁴³.

Z oxidů kovů jsou pro sorpci huminových látek nejvíce používány oxidy železa (geothit a hematit), hydratované oxidy hliníku (gibbsit) a oxidy křemíku⁴³. Sorpci na oxidech kovů se lépe odstraňují huminové kyseliny oproti fulvokyselinám a to zřejmě kvůli vyšším molekulovým hmotnostem, vyšší hydrofobicitě a aromaticitě molekul. Vliv má zřejmě také odlišný počet karboxylových skupin^{47,51}.

Ze všech sorbentů je však při odstraňování huminových látek dosahováno nejvyšších účinností při použití aktivního uhlí. Dosahované účinnosti se obvykle pohybují v rozsahu 60–80 % (cit.³⁶) pro (relativně) čerstvé aktivní uhlí. Účinnost sorpce huminových látek dále klesá od oxidů kovů přes hlinitokřemičitany až po polymerní pryskyřice^{43,46,47}. Sorpční kapacita, a tedy i praktická životnost, aktivního uhlí však není pro huminové látky nijak záračná, takže se vzhledem k ceně aktivního uhlí tento proces v praxi neujal. Sorpční procesy se vůbec vzhledem k vysokým investičním i provozním nákladům a náročné regeneraci sorbentů obvykle nevyužívají jako samostatný technologický prvek, ale slouží k dodatečnému snížení koncentrace huminových látek např. po předchozí chemické úpravě⁵⁰.

4.2. Iontová výměna

Vzhledem ke kyselé povaze huminových látek lze pro jejich odstranění z vody použít anexy^{22,44}.

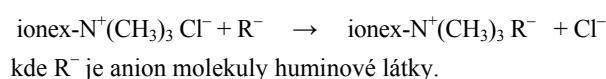
Existují dva mechanismy záhytu huminových látek ve struktuře ionexové pryskyřice, a to iontová výměna a adsorpce. Při iontové výměně dochází ke specifickým interakcím mezi povrchovými karboxylovými skupinami huminových látek a funkčními skupinami ionexu. Při mechanismu povrchové adsorpce se huminové látky zachytí na vnitřní povrch ionexu vlivem Van der Waalových, vodíkových a hydrofobních vazeb aniž interagují s jeho funkčními skupinami^{25,53,54}. O tom, který mechanismus bude převažovat, rozhoduje především hodnota pH. Při

velmi nízkém pH se může uplatnit mechanismus adsorpce (huminové látky nejsou disociovány, resp. jejich disociace je potlačena), při vyšším pH je hlavním mechanismem iontová výměna (huminové látky jsou více disociovány). V neutrální oblasti se mohou uplatňovat oba výše popsané mechanismy, obecně ale převažuje mechanismus iontové výměny^{53–55}. Při vysoké hodnotě pH se humáty na anexech již zachycovat nebudou, neboť anionty huminových látek se fyzikálně na skeletu ionexu sorbovat nemohou a iontová výměna vzhledem k vysoké koncentraci hydroxidových iontů také nemůže probíhat.

Odstranitelnost huminových látek iontovou výměnou bývá přibližně 80 % a více a závisí především na jejich vlastnostech (molekulové hmotnosti a polaritě) a vlastnostech použitého ionexu (typ skeletu, velikost pórů, slabě bazický anex nebo silně bazický anex). Vliv mají samozřejmě i další parametry, např. doba kontaktu upravované vody s ionexem^{25,53,55}. Podle Bolta a Crouea^{22,27,55} jsou iontovou výměnou snadněji odstranitelné nízkomolekulární silně disociované molekuly ve srovnání s molekulami vysokomolekulárními. Naopak podle Fua a Tana^{25,53} je vyšších účinností dosahováno u vysokomolekulárních huminových látek.

Pro úpravu povrchových vod s obsahem huminových látek jsou nejúčinnější silně bazické anexové pryskyřice, které jsou použitelné v širokém rozmezí pH a teplot. Dále bylo zjištěno, že huminové látky (včetně fulvokyselin) se lépe zachycují v makroporézní než v gelové struktuře ionexu^{22,25,53–55}. Makroporézní anexy se také lépe regenerují, než gelové, kde dochází až k nevratné chemisorpci a postupnému snižování užité kapacity. Pro separaci huminových látek z vody se nejčastěji používají ionexy se styren-divinylbenzenovou nebo akrylátovou strukturou (matrice je buď styren nebo akrylát a divinylbenzen je síťující činidlo u obou možností), přičemž styren-divinylbenzenové pryskyřice jsou k huminovým látkám selektivnější než akrylátové^{22,54} (akrylátový ionex zachycuje organické látky hůře než makroporézní – nefungují zde hydrofobní π – π interakce aromatických jader, ale lépe jsou vytěšňovány při regeneraci). Někteří autoři⁵³ jsou ovšem přesvědčeni o opaku, předpokládají vyšší účinnosti zachycování huminových látek v akrylátových ionexech, s vyšším obsahem vody ve struktuře. Obecně bylo prokázáno, že s rostoucím obsahem vody v ionexu roste účinnost zachycení huminových látek^{22,36}.

Ionexy používané pro úpravu vod s obsahem huminových látek nesou na svém povrchu nejčastěji aminové funkční skupiny (terciární aminy a kvartérní amoniové skupiny). Anexy jsou zpravidla provozovány v chloridovém cyklu a reakce probíhá podle následujícího schématu^{22,25,44,46,54}



V posledních několika letech se provádějí pokusy se zachycováním a separací huminových látek na speciálních typech ionexů, tzv. MIEX. Jedná se o magnetický silně bazický, makroporézní anex tvořený polyakrylovým skele-

tem, magnetickým jádrem a kvartérními amoniiovými skupinami³⁶. Z hlediska investičních a provozních nákladů je proces úpravy vody iontovou výměnou vhodný zejména pro vody s nepříliš vysokými koncentracemi huminových látek, protože s jejich vzrůstající koncentrací se provoz značně prodražuje²². Ve vodárenských provozech není technologie založená na iontové výměně zatím příliš rozšířena. Iontovou výměnu sice lze používat jako samostatný technologický proces úpravy vody, ale častěji je provozována v kombinaci s dalšími procesy, které ze surové vody předseparují organické znečištění a suspendované látky²⁵. Běžně však jsou na anexech odstraňovány zbytkové huminové látky po koagulaci a separaci suspenze na elektrárnách při výrobě demineralizované vody. K odstraňování huminových látek můžeme použít sorpční anex (organic scavenger), který se předřazuje demineralizační lince. Jedná se většinou o vysoce porézní silně bazické anexy, které se používají v chloridové formě. Regenerace se provádí roztokem obsahujícím chlorid sodný a hydroxid sodný. Další variantou sorpčních anexů, jsou fenolformaldehydové slabě bazické anexy, které se regenerují roztokem hydroxidu sodného.

4.3. Membránová filtrace

Při tlakové membránové filtraci představuje membrána bariéru mezi zahuštěnou surovou vodou obsahující odstraňované látky (retentátem, koncentrátem) a produktem (permeátem). Transport látek skrz membránu je ovlivněn mnoha faktory, zejména pak vlastnostmi membrány (velikostí pórů, strukturou, materiálem a povrchovým nábojem), vlastnostmi huminových látek přítomných v surové vodě, ale také interakcemi těchto látek s membránou^{28,56–58}. Významným ukazatelem je zejména velikostní poměr částic huminových látek a pórů membrán. Obecně platí, že částice větší než póry se zachytí na povrchu membrán, částice srovnatelné velikostí s póry se většinou zachytí uvnitř membrán a částice s menším průměrem než je průměr pórů membránou procházejí. Nicméně i některé částice menší velikosti než je průměr pórů membrány na ní mohou být zachyceny, a to především v případech, kdy mají opačný náboj než je náboj membrány^{45,58}. Semipermeabilní membrány vhodné pro úpravu huminových vod jsou nejčastěji vyrobeny z polyamidu, polypropylenu, polyethylenu nebo z acetátu celulosy^{44,56,57}.

Surová voda vstupující do kontaktu s membránou musí mít určitou kvalitu, aby se membrána zbytečně nezanažela a nesnižovala se tak účinnost filtrace. Obsah suspendovaných látek musí být minimální a nesmí obsahovat látky, které by mohly způsobit poškození membrány. Požadované kvality surové vody lze dosáhnout předúpravou, obvykle chemickou technologií. K regeneraci membrán, tedy k odstranění zachyceného materiálu, je nejčastěji používána deionizovaná voda, chlor, alkalické hydroxidy, peroxidy atd. Zvláště účinné se ukázaly být roztoky EDTA (ethylendiamintetraacetát) a SDS (dodecylsulfát sodný)¹⁸.

Podle velikosti pórů se rozlišují membrány pro reverzní osmózu, pro nano-, ultra- a mikrofiltraci⁴⁵. Mikro-

filtraci (póry 0,1 µm až 2 µm) lze použít jako samostatný technologický proces pro odstranění huminových látek, jeho účinnost však není příliš vysoká, proto se používá častěji v kombinaci s dalšími technologiemi^{28,58}. Účinnost ultrafiltrace (póry 0,02 µm až 0,1 µm) při úpravě huminových vod je vyšší než účinnost mikrofiltrace²⁸. Membrány pro nanofiltraci (velikost pórů 0,002 µm až 0,02 µm) jsou schopné z vody separovat téměř všechny, i rozpuštěné, huminové látky, ale na úkor vysokých provozních nákladů a nízké produkce upravené vody²⁸. Účinnost odstranění huminových látek z vody se tedy liší v závislosti na použitém typu membrány, ale může být téměř stoprocentní, např. při použití kombinace několika různých postupů, např. mikrofiltrace s nanofiltrací^{18,56,58}. Membránové technologie nalézají při úpravě vod huminového typu stále vyšší uplatnění, běžné jsou již zejména na menších úpravách vody. Jejich provoz je jednoduchý a další výhodou je i skutečnost, že se nepoužívají žádné chemikálie.

4.4. Oxidační a biologické metody

Biofiltrace je proces vhodný především pro odstranění snadno biologicky rozložitelných organických látek, mezi které ale huminové látky nepatří. Proto není biofiltrace pro úpravu povrchových vod s obsahem huminových látek jako samostatná technologie běžně používána. Pouze na některých úpravách v zahraničí se využívá kombinace biofiltrace s předoxidací. K oxidaci huminových látek lze využít ozón, peroxid vodíku, manganistan draselný nebo jejich kombinaci, mnohdy umocněné účinky ultrafialového záření. Žádné oxidační činidlo ale nedokáže huminové látky zoxidovat až na CO₂ a H₂O. Dochází pouze ke změně struktury huminových látek, např. ke ztrátě aromaticity, transformaci vysokomolekulárních látek na nízkomolekulární a ke zvýšení obsahu jednoduchých organických kyselin a alkoholů^{26,36,59}. Takto transformované huminové látky jsou již většinou odstranitelné následnou biofiltrací.

Biofiltrace je obvykle kombinací sorpce produktu rozkladu huminových látek nebo jejich netransformovaných zbytků na tuhých sorbentech s jejich rozkladem mikroorganismy, přisedlými na sorbent. Nejpoužívanějším sorbentem je granulované aktivní uhlí, lze však použít i antracit, bauxit nebo syntetické sorbenty na bázi polyesterů a polystyrénů⁵⁹. Při biofiltraci upravovaná voda protéká filtrační vrstvou sorbentu, který je buď ve formě pevné nebo fluidní filtrační vrstvy. Na částicích sorbentu jsou vázány mikroorganismy. Účinnost biofiltrace závisí na době kontaktu upravované vody s filtračním médiem, typu filtračního média, dále na hodnotě pH a teploty vody a zejména na vlastnostech degradovaných organických látek^{60,61}.

5. Závěr

Protože charakter huminových látek obsažených v různých typech povrchových vod bývá často velmi odlišný, může být pro jednotlivé typy surové vody vhodný různý

ný způsob úpravy. Nejběžnější metodou úpravy vod s obsahem huminových látek je chemická úprava založená na destabilizaci a následné agregaci (koagulaci/flokulaci) huminových látek. Tímto způsobem se velmi dobře odstraňují zejména vysokomolekulární huminové látky. Naopak nízkomolekulární fulvokyseliny jsou odstraňovány podstatně hůře. Výhodou této technologie jsou zejména únosné investiční a provozní náklady a také možnost instalace v úpravárnách s velmi rozdílnou výkonovou kapacitou. Nevýhodou chemické úpravy používající hlinité sole je ale vznik špatně odvodnitelného kalu, s vysokými koncentracemi hliníku a někdy i nevyhovující kvalita upravené vody, a to především v závislosti na charakteru upravované vody.

Pro odstranění nízkomolekulárních záporně nabitých fulvokyselin je ve srovnání s chemickou úpravou vhodnější iontová výměna. Iontová výměna se pro odstranění huminových látek zdá být účinnější než adsorpce na aktivním uhlí, oxidech kovů nebo na anorganických ionexech jako jsou hlinitokřemičitany nebo silikagel. Naopak výhodou sorpčních procesů, zejména při použití aktivního uhlí je schopnost odstranit i elektroneutrální nízkomolekulární látky, které jsou ostatními procesy špatně odstranitelné. Účinnost odstranění huminových látek je obvykle nejvyšší při použití vysokotlakých membránových procesů (nanofiltrace), ale zde jsou investiční a provozní náklady vysoké. Výhodou membránové filtrace je také variabilita a relativní jednoduchost samotného provozu a schopnost velmi dobře upravit i vody s vysokým obsahem huminových látek. Oxidace huminových látek následovaná biofiltrací je metoda, kterou lze odstranit téměř všechny biologicky rozložitelné organické látky ve vodě, ale pro přímé odstranění huminových látek není příliš vhodná. Předcházet musí jejich razantní oxidace a rozštěpení makromolekul na menší, biologicky rozložitelné fragmenty, což celou technologii významně prodražuje.

Každá z výše zmiňovaných technologií má své výhody i nevýhody. Pro představu praktického využití jednotlivých způsobů odstranění huminových látek můžeme vycházet např. z norských zkušeností⁴⁴. V Norsku mají 160 úprav, které upravují povrchové vody se zvýšenými koncentracemi huminových látek. Z toho 74 využívá klasického chemického způsobu, 63 membránové filtrace, 12 procesu iontové výměny a pouze 1 úpravna je založena na kombinaci ozonizace s biofiltrací.

Tato práce byla podpořena z prostředků grantového projektu GA AV ČR IAA200600902, institucionálního výzkumného plánu AV0Z20600510 a výzkumného záměru MSM 6046137308.

LITERATURA

- Pivokonsky M., Klouček O., Pivokonska L.: *Water Res.* 40, 3045 (2006).
- Thurman E.: *Organic Geochemistry of Natural Waters*. Nijhoff/Junk, Hague 1985.
- Pivokonska L.: *Kandidátská disertační práce*. ČVUT Praha, Praha 2007.
- Leenheer J. A., Croue J. P.: *Environ. Sci. Technol.* 37, 18 (2003).
- Stum W., Morgan J. J.: *Aquatic Chemistry*. J. Wiley, New York 1996.
- Marhaba T. F., Pu Y.: *J. Haz. Mat.* 73, 221 (2000).
- Dolejš P.: *Procesy úpravy pitné vody z povrchových zdrojů obsahujících huminové látky - interakce teorie a praxe*. VUTIUM, Brno 2002.
- Edwards G. A., Amiratharajah A.: *J. Amer. Water Works Assoc.* 77, 50 (1985).
- Piccolo A.: *Soil Sci.* 166, 810 (2001).
- Wershaw R. L., Pickney D. J., Llaguno E. C.: *Anal. Chim. Acta.* 232, 31 (1990).
- McDonald S., Bishop A. G., Prenzler P. D., Robards K.: *Anal. Chim. Acta.* 527, 105 (2004).
- Nikolaou A. D., Lekkas T. D.: *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 29, 63 (2001).
- Uyguner C. S., Bekbolet M.: *Catal. Today.* 101, 267 (2005).
- Chin Y. P., Aiken G., O'Longhlin E.: *Environ. Sci. Technol.* 28, 1853 (1994).
- Watt B. E., Malcolm R. L., Hayes M. H. B., Clark N. W. E., Chipman J. K.: *Water Res.* 30, 1502 (1996).
- Barreto S. R. G., Nozaki J., Barreto W. J.: *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 31, 513 (2003).
- Peuravuori J., Pihlaja K., Valimäki N.: *Environ. Int.* 23, 453 (1997).
- Domany Z., Galambos I., Vatai G., Moldar E. B.: *Desalination* 145, 333 (2002).
- Leenheer J. A., Wershaw R. L., Brown G. K., Reddy M. M.: *Appl. Hydrochem.* 18, 471 (2002).
- Žáček L.: *Chemické a technologické procesy úpravy vody*. NOEL, Brno 1999.
- Stumm W.: *Aquatic Surface Chemistry: Chemical Processes at the Particle – Water Interface*. J. Wiley, New York 1987.
- Bolto B., Dixon D., Eldridge R.: *React. Function. Polym.* 60, 171 (2004).
- Žáček L.: *Huminové látky v přirozených vodách a možnosti jejich odstraňování*. ZNP, Praha 1977.
- Matilainen A., Lindqvist N., Korhonen S., Tuhkanen T.: *Environ. Int.* 28, 457 (2002).
- Tan Y., Kilduff J. E., Kitis M., Karanfil T.: *Desalination* 176, 189 (2004).
- Owen D. M., Amy G. L., Chowdhury Z. K., Paode R., McCoy G., Viscosil K.: *J. Am. Water Works Assoc.* 87, 46 (1995).
- Bolto B., Dixon D., Eldridge R., King S.: *Water Res.* 36, 5066 (2002).
- Jacangelo J. G., DeMarco J., Owen D. M., Randtke S. J.: *J. Am. Water Works Assoc.* 87, 64 (1995).
- Bennett L. E., Drikas M.: *Water Res.* 27, 1209 (1993).
- Kim H. CH., Yu M. J.: *Water Res.* 39, 4779 (2004).
- Pivokonska L., Pivokonsky M., Tomášková H.: *Sep. Sci. Technol.* 43, 1687 (2008).

32. Polasek P., Mutl S.: *Guidelines to Coagulation and Flocculation for Surface Waters*. Volume 1: Design principles for coagulation and flocculation. P. Polasek & Associates, Marshalltown 1995.
33. Packham R. F.: *Proc. Soc. Water Treat. Exam.* 13, 316 (1964).
34. Gregor J. E., Nokes C. J., Fenton E.: *Water Res.* 31, 2949 (1997).
35. Edzwald J. K., Tobiasson J. E.: *Water Sci. Technol.* 40, 63 (1999).
36. Fearing D. A.: *Ph.D. Thesis*, Cranfield University, Cranfield 2004.
37. Chow CH. W. K., Fabris R., Drikas M.: *J. Water Suppl. Res. Technol.-AQUA* 53, 85 (2004).
38. Vogelsang C., Andersen D. O., Hey A., Hakonsen T., Jantsch T. G., Muller E. D., Pedersen A., Varum K. M.: *Water Sci. Technol.: Water Supply*. 4, 121 (2004).
39. Nissinen T. K., Miettinen I. T., Martikainen P. J., Vartiainen T.: *Chemosphere* 45, 865 (2001).
40. Gregory J., Duan J.: *Pure Appl. Chem.* 73, 2017 (2001).
41. Polasek P., Mutl S.: *Water SA* 28, 69 (2002).
42. Bolto B., Abbt-Braun G., Dixon D., Eldridge R., Frimmel F., Hesse S., King S., Toifl M.: *Water Sci. Technol.* 40, 71 (1999).
43. Bolto B., Dixon D., Eldridge R., King S.: *Water Res.* 36, 2669 (2001).
44. Odegaard H., Eikebrokk B., Storhaug R.: *Water Sci. Technol.* 40, 37 (1999).
45. Costa A. R., Pinho M. N.: *Water Supply*. 4, 215 (2004).
46. Fettig J.: *Water Sci. Technol.* 40, 173 (1999).
47. Hur J., Schlautman M. A.: *J. Colloid Interface Sci.* 264, 313 (2003).
48. McCreary J. J., Snoeyink V. L.: *Water Res.* 14, 151 (1980).
49. Frimmel F. H.: *J. Contam. Hydrol.* 35, 201 (1998).
50. Ogino K., Kaneko Y., Minoura T., Agui W., Abe M.: *J. Colloid Interface Sci.* 121, 161 (1988).
51. Meier M., Dejanovic K. N., Maurice P. A., Chin Y. P., Aiken G. R.: *Chem. Geol.* 157, 275 (1998).
52. Weerd H. V., Riemsdijk V. W. H., Leijnse A.: *Environ. Sci. Technol.* 33, 1675 (1999).
53. Fu P. L. K., Symons J. M.: *J. Am. Water Works Assoc.* 82, 70 (1990).
54. Bolto B., Dixon D., Eldridge R., King S., Linge K.: *Water Res.* 36, 5057 (2002).
55. Croue J. P., Violleau D., Bodaire C., Legube B.: *Water Sci. Technol.* 40, 207 (1999).
56. Kitis M., Karanfil T., Wigton A., Kilduff J. E.: *Water Res.* 36, 3834 (2003).
57. Yong C.: *Water Res.* 33, 3056 (1999).
58. Schäfer A. I., Schwicker U., Fischer M. M., Fane A. G., Waite T. D.: *J. Membr. Sci.* 171, 151 (2000).
59. Graham N. J. D.: *Water Sci. Technol.* 40, 141 (1999).
60. Hozalski R. M., Bouwer E. J.: *Water Res.* 35, 198 (2001).
61. Zhou J. L., Banks C. J.: *Environ. Technol.* 13, 727 (1992).

M. Pivokonský^a, L. Pivokonská^a, P. Bubáková^{a,b}, and V. Janda^b (^a*Institute of Hydrodynamics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*, ^b*Department of Water Technology and Environmental Engineering, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Treatment of Water Containing Humic Matter**

Humic matter is the prevailing constituent of natural organics in many surface water resources. Humic matter is a class of complex polycyclic high-molecular-weight compounds with molecular weights ranging from ten thousands to hundred thousands. Humic matter often varies in different types of surface water and for that reason different treatment technologies are used. The most common method is chemical water treatment based on coagulation/flocculation of humic substances. Besides, chemical processes and other methods can be used for removal of humic matter in water treatment, such as sorption, ion exchange, membrane filtration, oxidation and biological methods.