

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

VYUŽITÍ BIOPOLYMERU CHITOSANU PŘI ÚPRAVĚ VODY KOAGULACÍ

JANA LESKOVJANOVÁ^a a PETR DOLEJŠ^{a,b}

^a Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí, Purkyňova 118, 612 00 Brno, ^b W&ET Team, Box 27, Písecká 2, 370 11 České Budějovice
petr.dolejs@wet-team.cz, xcleskovjanova@fch.vutbr.cz

Došlo 4.5.11, přepracováno 15.11.11, přijato 15.12.11.

Klíčová slova: koagulace, chitosan, úprava pitné vody, celková mineralizace vody, teplota, centrifugace

Úvod

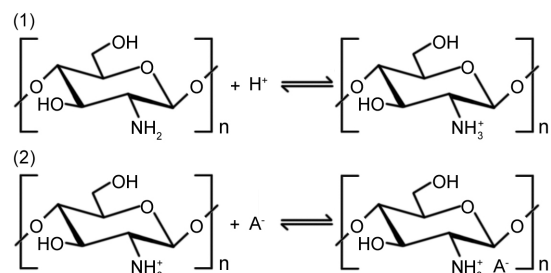
Nejpoužívanějším procesem úpravy povrchové vody na vodu pitnou je koagulace s následnou separací vzniklých agregátů. Při tomto procesu se z vody odstraňují jemně rozptýlené koloidní částice, organismy a přírodní organické sloučeniny, jako jsou huminové látky. Ty sice z hygienického hlediska nejsou závadné, ovlivňují však organoleptické vlastnosti vody, zejména její barvu. V procesu úpravy pitné vody, jejíž hygienické zabezpečení je prováděno chlorací, navíc huminové látky působí jako prekurzor vzniku karcinogenních chlorovaných uhlovodíků, tzv. trihalogenmethanů¹.

Mezi nejčastěji používaná koagulační činidla, využívaná při úpravě vody, patří soli trojmocného železa a hliníku. Jednou z dalších možností, které se nyní objevují, je použití organického biopolymeru chitosanu. Chitosan se však v ČR v praxi prozatím nevyužívá.

Chitosan se připravuje deacetylací chitinu. Jedná se o biopolymer složený z *N*-glukosaminových jednotek GlcN, vzájemně spojených β(1→4)-glykosidovou vazbou. Složení chitosanu charakterizuje stupeň acetylace F_A , který nabývá hodnot od 0 do 0,6 a souvisí s rozpustností a nábojovou hustotou chitosanu^{2,3}.

Díky svým fyzikálně-chemickým vlastnostem nachází chitosan uplatnění v různých odvětvích průmyslu a své místo postupně nalézá také v technologii úpravy povrchových vod na vodu pitnou². Při úpravě vody se chitosan ukazuje jako účinný koagulant pro odstraňování huminových látek⁴ i pro snižování zákalu⁵.

Fyzikálně-chemické vlastnosti chitosanu souvisí s přítomností aminoskupin v jeho molekule. Odstraňování znečišťujících látek z vody chitosanem (viz obr. 1) probíhá tak, že v kyselém prostředí dochází nejprve k protonizaci



Obr. 1. Odstraňování znečišťujících látek se záporným povrchovým nábojem (A⁻) z vody použitím biopolymeru chitosanu⁷

aminoskupin⁶, čímž molekula chitosanu získává kladný povrchový náboj (1) a poutá na sebe ve vodě přítomné nečistoty se záporným povrchovým nábojem (2) (cit.⁷). Tím dochází k jejich destabilizaci, agregaci do větších celků a tvorbě vloček, které jsou následně z vody separovány různými separačními procesy, např. flotací, sedimentací, filtrací vrstvou zrnitého materiálu nebo membránovými procesy.

Úprava vody koagulací je složitý proces, který ovlivňuje celá řada chemických a fyzikálních faktorů. Jsou to především složení surové vody a charakter znečišťujících látek, typ a dávka použitého koagulačního činidla, hodnota pH a teplota vody nebo střední rychlostní gradient míchání a doba jeho působení.

Přírodní vody z povrchových zdrojů se vyznačují velkou proměnlivostí teplot v průběhu jednotlivých ročních období. Nízká teplota je v procesu úpravy vody hliníčovými nebo železitými koagulanty většinou spojována s provozními problémy ve smyslu snížení separační účinnosti a zvýšení obsahu zbytkového koagulantu v upravované vodě. Negativní vliv nízkých teplot na tvorbu dobře separovatelných vloček může být částečně kompenzován zvýšením rychlostního gradientu v průběhu přípravy suspenze⁸.

Experimentální část

Modelová voda

Pro zajištění srovnatelných výsledků byla pro jednotlivá měření použita uměle připravená modelová voda, čímž byly zaručeny stabilní hodnoty vybraných ukazatelů jakosti vody v všech prováděných experimentů (viz tab. I). Modelová voda byla připravena smísením tří složek: koncentrát huminové vody (odebraný z rašeliniště u obce Radostín), vodovodní voda, demineralizovaná voda. Hodnota chemické spotřeby kyslíku manganistanovou metodou (CHSK_{Mn}) připravené modelové vody byla 5,4 mg l⁻¹. Pro

Tabulka I
Parametry použité modelové vody

	KNK _{4,5} ^a [mmol l ⁻¹]	A ₁ ²⁵⁴ ^b	pH	κ ^c [mS m ⁻¹]
A	0,25	0,25	6,1	18,1
	0,4	0,21	6,7	18,5
	1,1	0,21	7,4	17,9
	1,25	0,25	8,2	16,8
B	0,35	0,22	7,1	5,5
	0,4	0,23	6,8	10
	0,4	0,22	6,8	20
	0,4	0,22	6,5	55
	0,4	0,22	6,9	100
	0,4	0,23	6,7	300
	0,4	0,22	6,4	20,8

^a KNK_{4,5} – kyselinová neutralizační kapacita při pH 4,5; ^b A₁²⁵⁴ – absorbance při 254 nm s optickou dráhou 1 cm; ^c κ – konduktivita

dosažení zvolené hodnoty kyselinové neutralizační kapacity při pH 4,5 (KNK_{4,5}) bylo přidáno odpovídající množství koncentrované HCl, resp. 0,1 M NaHCO₃. Hodnota konduktivity modelové vody byla upravována přidávkem nasyceného roztoku CaCl₂ a Na₂SO₄.

Použitý koagulant

Jako koagulační činidlo byl použit biopolymer chitosan o molekulové hmotnosti 110 kD a stupni acetylace $F_A = 0,06$. Pro sledování vlivu pH na průběh koagulace chitosanem byl připraven 0,5% zásobní roztok chitosanu v 0,1 M HCl, z něj byly dále připraveny čtyři pracovní roztoky 0,1% chitosanu o výsledné koncentraci HCl 0,02; 0,05; 0,08 a 0,10 M. Pro sledování jiných vybraných faktorů ovlivňujících průběh koagulačního procesu než vlivu pH, byly experimenty prováděny s 0,1% roztokem chitosanu v 0,05 M HCl.

Roztoky chitosanu byly v koagulačních pokusech dávkovány v rozsahu počátečních koncentrací 1–8 mg l⁻¹. Dávkou koagulantu se v technologii vody rozumí koncentrace koagulantu, která je v roztoku dosažena ihned po homogenizaci dávkované chemikálie. Následně se tato koncentrace snižuje v důsledku postupné separace vznikajících agregátů.

Koagulační pokus

Série koagulačních pokusů byla provedena s použitím centrifugačního koagulačního testu. Test je založen na tom, že při koagulaci vody je pro celý proces tvorby a následně separace vzniklých agregátů rozhodující tzv.

perikinetická fáze koagulace, kdy k tvorbě agregátů dochází pouze vlivem Brownova pohybu. Podrobněji je tento test popsán v pracích^{9,10}. U všech pokusů byla použita doba agregace 40 min.

Přístroje

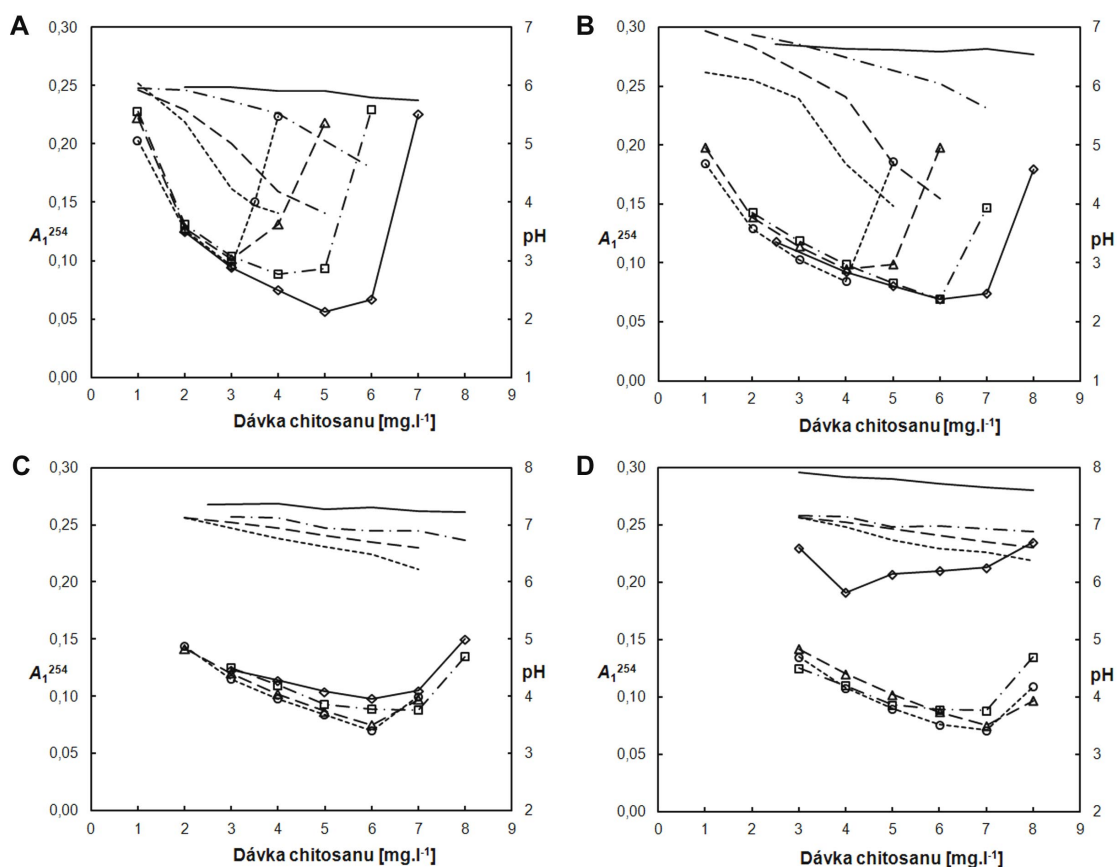
Separace vzniklých agregátů byla provedena centrifugací po dobu 5 min při 4500 ot min⁻¹ na centrifuze Eppendorf, Centrifuge 5804 s rotorem F-34-6-38. Účinnost koagulace byla posuzována na základě zbytkových absorbancí při vlnové délce 254 nm (A_1^{254}), které slouží jako skupinové stanovení obsahu organických látek s aromatickými skupinami, jako jsou huminové látky. Stanovení bylo prováděno na spektrofotometru Spectronics, Helios Gama Thermo. Pro měření za snížené teploty byla sestavena chladicí aparatura tvořená ponorným chladičem Huber TC45E a izolovanou vodní lázní, se zajištěnou cirkulací chlazené vody.

Výsledky a diskuse

Byl sledován vliv vybraných chemických faktorů, ovlivňujících účinnost koagulačního procesu za použití biopolymeru chitosanu jako koagulantu.

Vliv reakčního pH

Změna reakčního pH byla zajištěna dvojím způsobem a to změnou počáteční hodnoty KNK_{4,5} modelové vody v rozsahu 0,25 mmol l⁻¹ až 1,25 mmol l⁻¹ (viz tab. I oddíl



Obr. 2. Závislost zbytkové absorbance při 254 nm na dávce koagulantu pro modelovou vodu s různou hodnotou $\text{KNK}_{4,5}$; A 0,25 mmol l^{-1} , B 0,4 mmol l^{-1} , C 1,1 mmol l^{-1} , D 1,25 mmol l^{-1} ; \diamond 0,02 M, \square 0,05 M, \triangle 0,08 M, \circ 0,10 M, — 0,02 M (pH), - - 0,05 M (pH), - · - 0,08 M (pH), · · · 0,10 M (pH)

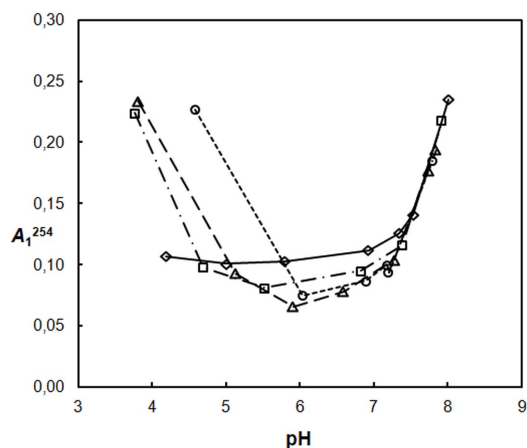
A) a dále použitím řady koagulačních roztoků 0,1% chitosanu o koncentraci HCl v rozsahu 0,02 M až 0,10 M.

Výsledky experimentů ukazuje obr. 2. V průběhu koagulačního pokusu se mění reakční pH, poloha a šířka optimální oblasti dávky koagulantu a účinnost koagulace v závislosti na kyselosti použitého koagulačního činidla. U modelové vody o počáteční $\text{KNK}_{4,5}$ 0,25 mmol l^{-1} a pH 6,2 je za použití koagulačního roztoku o koncentraci 0,10 M HCl dosaženo hodnoty optimální dávky 3 mg l^{-1} při pH 4,2. Srovnatelné účinnosti při dávce 3 mg l^{-1} je dosaženo také použitím méně kyselých koagulačních roztoků a přitom nedochází k tak výraznému poklesu reakčního pH, což je z hlediska úpravy vody výhodné. V případě koagulačních roztoků o koncentraci 0,10 M a 0,08 M HCl při dávce vyšší než 3 mg l^{-1} účinnost strmě klesá. S použitím koagulačního roztoku o koncentraci 0,05 M HCl je srovnatelné účinnosti dosaženo ještě při hodnotě 4 mg l^{-1} a v případě nejméně kyselého koagulačního roztoku chitosanu (0,02 M HCl) účinnost koagulace klesá až za hodnotou dávky 5 mg l^{-1} , kdy je dosaženo vyšší účinnosti, než při dávce 3 mg l^{-1} . Obdobná situace nastává u série pokusů s modelovou vodou o počátečním $\text{KNK}_{4,5}$

0,4 mmol l^{-1} a pH 6,7, hodnota optimální dávky chitosanu pro tuto modelovou vodu je vyšší a pohybuje se v rozmezí 4–6 mg l^{-1} .

U série pokusů s modelovou vodou o počáteční $\text{KNK}_{4,5}$ 1,1 mmol l^{-1} a pH 7,5 se hodnota optimální dávky chitosanu pohybuje v rozmezí 5–7 mg l^{-1} . Všechny použité koagulační roztoky dosahovaly téměř srovnatelné účinnosti, pH i šířka optimální oblasti dávky koagulantu se v průběhu koagulačního pokusu mění v závislosti na použitém koagulačním roztoku jen nepatrně. U nejméně kyselého koagulačního roztoku chitosanu (0,02 M HCl) je pozorována nejnižší účinnost a pH v průběhu celého koagulačního pokusu neklesne pod hodnotu 7. V případě experimentů s modelovou vodou o počátečním $\text{KNK}_{4,5}$ 1,25 mmol l^{-1} a pH 8,2 je situace obdobná. Nejméně kyselý koagulační roztok chitosanu (0,02 M HCl) je již prakticky neúčinný a reakční pH v průběhu celého koagulačního pokusu neklesne pod hodnotu 7,5.

Na obr. 3 můžeme sledovat, jak s klesající dávkou koagulantu postupně klesá účinnost koagulace a současně se rozšiřuje pás optimální oblasti reakčního pH směrem k nižším hodnotám. Za hodnotou pH 7,5 účinnost koagula-



Obr. 3. Závislost zbytkové absorpce při 254 nm na hodnotě reakčního pH a dávce chitosanu; ◇ 3 mg l⁻¹, □ 4 mg l⁻¹, △ 5 mg l⁻¹, ○ 6 mg l⁻¹

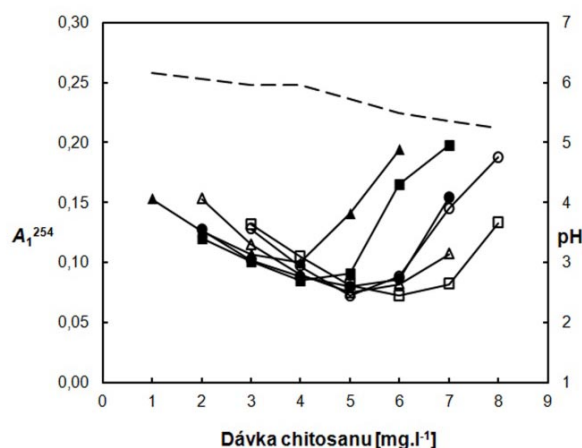
ce strmě klesá pro všechny zvolené dávky. Šířka funkční oblasti reakčního pH závisí na zvolené dávce koagulantu a pohybuje se v rozmezí pH 4–7. Kyselost použitého koagulantu je tedy vhodné volit podle hodnoty pH a kyselino-vé neutralizační kapacity upravované vody tak, aby optimální dávka koagulantu byla co nejnižší, současně aby bylo dosaženo patřičné účinnosti koagulace, a aby hodnota pH upravované vody po koagulaci nebyla příliš nízká.

Vliv celkové mineralizace

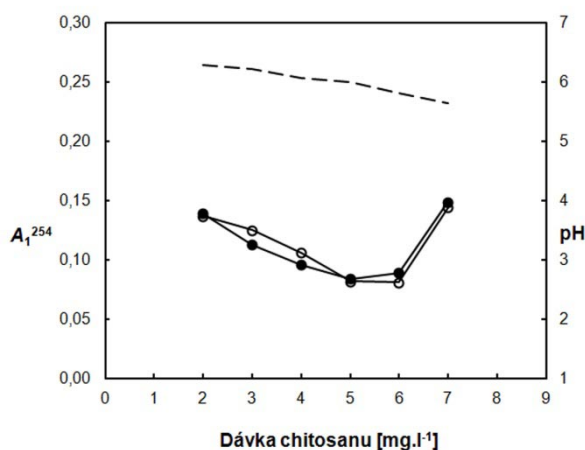
Celkovou mineralizací se rozumí obsah všech rozpustných anorganických látek přítomných ve vodách. Celková mineralizace vody byla nepřímo sledována pomocí konduktivity upravované vody¹¹. Pokusy byly provedeny s uměle připravenou modelovou vodou s různou hodnotou konduktivity v rozsahu 5,5–300 mS m⁻¹ (viz tab. I, oddíl B). Z naměřených výsledků je zřejmé, že konduktivita upravované vody (a s tím související celková mineralizace vody) ovlivňuje dávku použitého koagulantu (obr. 4). Obecně lze říci, že s vyšší hodnotou mineralizace upravované vody se snižuje potřebná dávka použitého koagulantu. Nejvyšší koagulační účinnost je dosahována u modelové vody s nízkou mineralizací, avšak za cenu vyšších dávek chitosanu.

Vliv teploty

Pro sérii pokusů byla opět použita modelová voda (viz tab. I, oddíl C). Vliv teploty je pro lepší názornost prezentován pouze pro dvě její hodnoty: 22 °C a 3 °C. Obr. 5 znázorňuje výsledky koagulačního pokusu. Na první pohled je zřejmé, že při použití biopolymeru chitosanu jako koagulantu nejsou patrné prakticky žádné změny v separační účinnosti koagulace vlivem snížené teploty. To je jeho výhoda oproti výsledkům dosahovaným při koagulaci hlinitými solemi⁸.



Obr. 4. Závislost zbytkové absorpce při 254 nm (plná čára) a pH (čárkovaná čára) na dávce koagulantu pro modelovou vodu s různou celkovou mineralizací; ○ 5,5 mS m⁻¹, □ 10 mS m⁻¹, △ 20 mS m⁻¹, ● 50 mS m⁻¹, ■ 100 mS m⁻¹, ▲ 300 mS m⁻¹



Obr. 5. Závislost zbytkové absorpce při 254 nm (plná čára) a pH (čárkovaná čára) na dávce koagulantu při teplotě ○ 3 a ● 22 °C

Závěry

Biopolymer chitosan se jeví jako účinný koagulant pro odstraňování huminových látek z vody. Optimální dávka chitosanu a účinnost koagulace jsou závislé na hodnotě reakčního pH. U nižších dávek je možné chitosan použít v širším rozsahu pH, ovšem za cenu nižší účinnosti. Při zvyšování dávky koagulantu se pracovní rozsah pH zužuje, ale současně je dosahováno vyšší separační účinnosti.

nosti koagulace. Výsledky dále ukazují vliv celkové mineralizace vody na koagulaci chitosanem. S vyšší mineralizací upravované vody se snižuje potřebná dávka použitého koagulantu a současně dochází k velmi mírnému snižování koagulační účinnosti. Naopak prakticky žádné změny v separační účinnosti koagulace nejsou pozorovány při koagulaci za snížené teploty.

Tato práce vznikla za podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky, specifický výzkum, evid. č. 1727, reg. č. FCH-S-12-4.

LITERATURA

1. Janda V., Švecová M.: Chem. Listy 94, 905 (2000).
2. Peter M. G., v knize: *Biopolymers*, Vol. 6, *Polysaccharides II* (Steinbüchel A., De Baets S., Vandamme E. J. ed.), kap. 15. Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2002.
3. Strand S. P., Nordengen T., Østgaard K.: Water Res. 36, 4745 (2002).
4. Bratskaya S., Schwarz S., Chervonetsky D.: Water Res. 34, 2955 (2004).
5. Divakaran R., Sivasankara Pillai V. N.: Water Res. 36, 2414 (2002).
6. Guibal E., Roussy J.: React. Funct. Polym. 67, 33 (2007).
7. Zhang X., Bai R.: J. Colloid Interface Sci. 264, 30 (2003).
8. Dolejš P.: Environ Protect. Eng. 9 (1), 55 (1983).
9. Dolejš P.: Vod. Hosp. 44 (3), 2 (1994).
10. Dolejš P.: Vod. Hosp. 44 (7), 10 (1994).
11. Pitter P.: *Hydrochemie*. Vydavatelství VŠCHT, Praha 1999.

J. Leskovjanová^a and P. Dolejš^{a,b} (^a*Department of Chemistry and Technology of Environment, Faculty of Chemistry, Technical University, Brno,* ^b*W&ET Team, České Budějovice*): **Use of Chitosan in Drinking Water Treatment by Coagulation**

Coagulation is used in water treatment for destabilization and removal of colloidal particles and dissolved organic substances. The most widely used coagulants are Al and Fe salts; however, the use of natural organic coagulants, such as chitosan, is an interesting alternative. Most amino groups of chitosan in acid aqueous solution are protonated and therefore they destabilize particles with negative charge present in water such as humic substances. The coagulation efficiency and optimum dose of chitosan depend on pH. The article deals with the influence of dissolved solids and temperature on aggregation in chitosan-treated humic water. Chitosan seems to be a promising alternative to the traditional metal-based coagulants. A small influence of a low temperature of water is a favorable feature in water treatment practice.