

T7TVO05 ODŽELEZOVÁNÍ A ODKYSELOVÁNÍ PODZEMNÍ VODY PROVZDUŠOVÁNÍ A FILTRACÍ

5.1. Úvod

V malých koncentracích je železo *běžnou součástí vod*. V *povrchových vodách* se železo vyskytuje obvykle v setinách až desetínách mg.l^{-1} (u většiny toků v ČR méně než $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$). *Koncentrace železa obvykle převyšuje koncentraci manganu.*

V *podzemních vodách* neobsahujících rozpuštěný kyslík se může vyskytovat rozpuštěné železo v oxidačním stupni II v koncentracích i desítek mg.l^{-1} . Příkladem velkých koncentrací železa v prostých podzemních vodách mohou být zdroje pro úpravu vody v Tlumačově (asi 17 mg.l^{-1}) a v Novém Bohumíně (asi 40 mg.l^{-1})

Minerální vody o koncentraci železa nad 10 mg.l^{-1} se nazývají železnaté (Rudolfův pramen, Mariánské Lázně 16 mg.l^{-1}).

V *mořské vodě* kolísá koncentrace železa asi od $0,01 \text{ mg.l}^{-1}$ až do $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$.

Velká koncentrace železa, v jednotkách až desítkách gramu v l litru, bývá zjištěna v některých *průmyslových odpadních vodách* z hutnictví železa a mořiren.

Železo přítomné ve vodách způsobuje především *technické závady* tím, že materiály, se kterými přichází do styku zbarvuje žlutě až hnědě. Z hygienického hlediska ovlivňuje negativně *organoleptické* vlastnosti vody, a to *barvu, chuť a zákal*. Negativně ovlivňovat chuť vody a způsobovat její zákal mohou již koncentrace železa nad $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$. I malé koncentrace Fe^{II} ve vodě mohou být příčinou nadměrného rozvoje *železitých bakterií*, jež pak *ucpávají potrubí* a při jejich odumírání voda zapáchá. Z uvedených důvodů je *mezní hodnota (MH)* železa v pitné vodě **$0,3 \text{ mg.l}^{-1}$** . *Mezní hodnota (MH)* je hodnota ukazatele jakosti pitné vody, většinou horní hranice rozmezí přípustných hodnot, jejímž překročením ztrácí voda vyhovující jakost v daném ukazateli. Stejný je požadavek na stolní a kojenecké vody. Ve vodárenských tocích nesmí překročit hodnotu $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$, v ostatních tocích hodnotu 2 mg.l^{-1} .

Formy výskytu rozpuštěného a nerozpuštěného železa ve vodách závisejí na hodnotě pH, oxidačně-redukčním potenciálu a komplexotvorných látkách ve vodě. Železo se vyskytuje ve vodách v oxidačním stupni II nebo III. V bezkyslíkatém (anodickém) redukčním prostředí podzemních vod a povrchových vodách u dna nádrží a jezer se vyskytuje železo v oxidačním stupni II. Ve vodách obsahujících rozpuštěný kyslík je železo v oxidačním stupni III nejstabilnější formou výskytu.

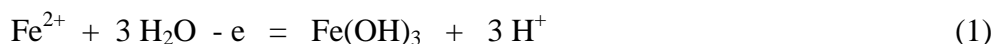
Schopnost Fe^{II} a Fe^{III} podléhat reverzibilní oxidaci a redukci má významnou úlohu v chemii a biologii přírodních vod a při odželezování vody.

Princip většiny metod používaných pro *odstraňování železa a manganu z podzemních vod* spočívá v tom, že původně rozpuštěné železo a mangan se převedou na nerozpustné sloučeniny a tyto sraženiny jsou z vody separovány vhodnými mechanickými procesy, jako je sedimentace a filtrace.

Převedení železnatých iontů na nerozpustné sloučeniny lze provést:

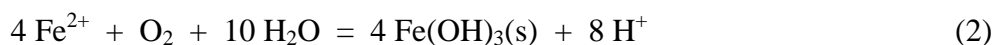
1. alkalizací vody na vyšší pH. Vyloučí se hydroxid železnatý, který se při vyšší hodnotě pH vody rychle oxiduje do vyšších stupňů kyslíkem, který samovolně difunduje přes otevřenou hladinu.
2. Oxidaci železnatých iontů do vyššího stupně. Hydrolýzou vzniká nerozpustný hydroxid železitý.

Obecně při oxidaci železnatých iontů probíhá reakce:

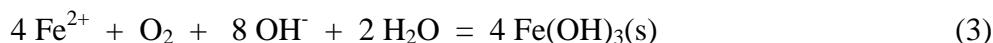


Pro oxidaci železnatých iontů v podzemních vodách můžeme použít kyslík, chlor, manganistan draselný, ozon, oxid chloričitý. Ozon a oxid chloričitý se v praxi nepoužívají. Důvodem jsou příliš vysoké ekonomické nároky.

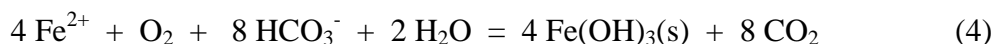
Oxidace rozpuštěným kyslíkem s následující hydrolýzou probíhá podle sumární rovnice



resp.



Za přítomnosti hydrogenuhličitanů probíhá oxidace podle rovnice



Rychlost oxidace závisí na počáteční koncentraci železa a kyslíku a na koncentraci hydroxidových iontů. *Čím jsou tyto hodnoty vyšší, tím probíhá oxidace rychleji.* Rychlost oxidace lze popsat empiricky zjištěnou rovnicí (5), která platí pro rozmezí hodnot pH asi od 5,0 do 7,5 .

$$-\frac{dc(\text{Fe}^{\text{II}})}{dt} = kc(\text{Fe}^{\text{II}})c^2(\text{OH}^-)c(\text{O}_2) \quad (5)$$

Při konstantní hodnotě pH a konstantní koncentraci kyslíku probíhá oxidace železa podle kinetické rovnice prvního řádu. Závislost rychlosti oxidace na hodnotě pH je velmi značná a rozhoduje o rychlosti tohoto procesu, protože počáteční koncentrace železa je dána a koncentrace rozpuštěného kyslíku závisí na parciálním tlaku ve vzduchu, který je rovněž konstantní. Při hodnotách pH pod 5 se rychlost oxidace zpomaluje víc, než odpovídá rovnici (5), naopak při pH nad 8 je značná (v silně alkalické oblasti má oxidace železa pravděpodobně charakter autokalytického procesu).

Oxidaci železa mohou významně ovlivňovat různé anionty a kationty. Sírany a chloridy oxidaci zpomalují kdežto hydrogenuhličitany naopak urychlují. Z kationtů urychlují oxidaci železa Cu, Co a Mn.

5.2 Oxidace vzdušným kyslíkem

Vzdušný kyslík rozpuštěný ve vodě není příliš silným oxidačním činidlem. Za běžných okolností oxiduje železnaté ionty přijatelnou rychlostí, ovšem pouze v alkalické oblasti pH. Podzemní voda se však zpravidla nemusí alkalizovat. K dodatečnému zvýšení hodnoty pH většinou postačuje intenzivní provzdušnění vody. Tím se odstraní podstatná část volného oxidu uhličitého a pH vody vzroste. Je celkem běžné, že po provzdušnění surové podzemní vody vzroste její hodnota z hodnoty 6,2 - 6,5 na 7,4 až 8,0. Oxidace železa je v tomto případě spojená s odkyselováním. Oxidace manganu vzdušným kyslíkem ve volném objemu vody probíhá s minimální reakční rychlostí. Pokud chceme využít oxidaci vzdušným kyslíkem i pro odstranění manganatých iontů z vody, je třeba provzdušněnou vodu filtrovat přes písek preparovaný vyššími oxidy manganu, které reakci katalyzují.

5.3 Stanovení rozpuštěného železa v oxidačním stupni II absorpční spektrofotometrií po reakci s 1,10-fenantrolinem.

5.3.1 Princip

Fe^{II} v přítomnosti nadbytku 1,10-fenantrolinu tvoří červenooranžový komplex. Tento komplex vzniká v rozmezí pH= 2,5 až 9, nejstabilnější je v oblasti pH 3 až 4. Závislost intenzity vybarvení na hmotnostní koncentraci Fe^{II} do mg.l^{-1} ve vzorku splňuje

podmínky Lambert-Beerova zákona. Absorpčního maxima barevného komplexu se nachází v okolí vlnové délky 510 nm.

5.3.2 Chemikálie

1,10-fenantrolin, $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$, vybarvovací roztok

ve 100 ml odměrné baňce se rozpustí 0,28 g monohydrátu 1.10-fenantrolinu s 2 kapkami koncentrované HCl a roztok se doplní destilovanou vodou po rysku. Roztok se uchovává v tmavé lahvi.

Octanový tlumivý roztok

500 ml odměrné baňce se rozpustí 200 g octanu amonného, přidá se 250 ml kyseliny octové a roztok se doplní po rysku.

Síran diamonno-železnatý, zásobní kalibrační roztok (ZR) standardu $Fe^{II} = 200 \text{ mg.l}^{-1}$

V kádince se v asi 5 ml destilované vody okyselené 2 ml koncentrované kyseliny sírové rozpustí 1,4044 g $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Roztok se kvantitativně převede do 1000 ml odměrné baňky a doplní se destilovanou vodou po rysku.

Síran diamonno-železnatý, pracovní kalibrační roztok (PR) standardu $Fe^{II} = 5 \text{ mg.l}^{-1}$

5ml zásobního roztoku o koncentraci 200 mg.l^{-1} (ZR) se, pipetuje do 200 ml odměrné baňky a doplní ředící vodou po rysku.

Ředící voda

1 ml koncentrované kyseliny sírové se doplní do 1000 ml odměrné baňky destilovanou nebo demineralizovanou vodou.

5.3.3 Přístroje

1. Spektrofotometr SPEKOL 11
2. Kyvety optické dráhy 2 cm a 5 cm
3. vzduchovací motorek
4. nádoba plastová 3 l, hadice, fritá
5. filtrační zařízení a filtry s průměrnou velikostí pórů $0,45 \mu\text{m}$,
6. 100 ml odměrné baňky
7. 50 ml odměrné baňky 20 ks
8. pipety 1ml, 5 ml, 10 ml, 25 ml
9. váženky, kádinky
10. stříčka

5.3.4 Kalibrace

Ze zásobního roztoku (ZR) o koncentraci $\text{Fe}^{\text{II}} = 200 \text{ mg.l}^{-1}$ se připraví pracovní roztok (PR) $\text{Fe}^{\text{II}} = 5 \text{ mg.l}^{-1}$. Pro ředění pracovního roztoku, stejně jako pro ředění kalibračních roztoků se používá ředicí voda (okyselená destilovaná voda).

Do 50 ml odměrných baněk se postupně pipetuje pracovní roztok (PR) o koncentraci $\text{Fe}^{\text{II}} = 5 \text{ mg.l}^{-1}$ tak, aby koncentrace Fe byla od $0,3 \text{ mg.l}^{-1}$ až do 5 mg.l^{-1} (viz. Tab. I.)

25 ml standardu se převede do 50 ml odměrné baňky. Přidá se 10 ml octanového tlumivého roztoku, 10 ml vybarvovacího činidla a po promíchání se doplní po rysku. Absorbance se měří po 15 minutách v kyvetě s vhodnou optickou dráhou. Stejným způsobem se provede **slepé stanovení**, při kterém se kalibrační roztok nahradí destilovanou vodou.

Kalibrační roztoky (KR) o koncentraci $0,3 \text{ mg.l}^{-1}$ až 5 mg.l^{-1} se přeměřují v kyvetě s optickou dráhou 2cm při vlnové délce 510 nm.

Tabulka I. Příprava standardů Fe^{II} z pracovního roztoku a ředicí vody

standard č.	koncentrace Fe^{II} [mg.l^{-1}]	objem pracovního roztoku (PR) [ml]	objem ředicí vody [ml]
1	0,3	3	47
2	1	10	40
3	2	20	30
4	3	30	20
5	4	40	10
6	5	50	-

Z hodnot hmotnostních koncentrací Fe^{II} kalibračních roztoků a jim odpovídajícím naměřených hodnot absorbancí se pomocí lineární regrese vypočítají parametry kalibrační přímky.

5.4 Odželezňování a odkyselování provzdušňováním a filtrací

5.4.1 Zadání

1. Stanovte koncentraci počáteční koncentraci Fe^{II} a počáteční hodnotu pH ve vzorku vody

2. Pomocí provzdušňování a filtrace odstraňte železo ze vzorku vody na *mezní hodnotu* Fe^{II} a současně pomocí měření pH stanovte stupeň odkyselení

5.4.2 Pracovní postup

Do 3 l nádoby odebereme 2 l vzorku vody (minerální vodu, vzorek ze studny, popř. modelovou vodu připravenou ze zásobního roztoku síranu diamonno-železnatého - upřesní vedoucí lab. cvičení). Stanovíme počáteční koncentraci Fe^{II} a pH vzorku vody. Vodu intenzivně provzdušňujeme pomocí akvaristického motorku. Ve zvolených časových intervalech (odebíráme vzorky provzdušněné vody a vzorek okamžitě přefiltrujeme přes filtrační papír (žlutá páska) , změříme pH a stanovíme koncentraci zbytkového Fe^{II} .

25 ml zfiltrovaného vzorku s obsahem rozpuštěného Fe^{II} se převedeme do 50 ml odměrné baňky. Přidáme 10 ml octanového tlumivého roztoku, 10 ml vybarvovacího činidla a po promíchání doplníme po rysku. Postupujeme opatrně, aby nedocházelo ke zbytečnému kontaktu vzorku se vzduchem. Po 15 minutách měříme absorbanci při 510 nm v květě odpovídající koncentraci Fe.

5.4.2 Výpočet:

Hmotnostní koncentrace rozpuštěného železa ve vzorku, vyjádřená jako Fe^{II} v mg.l^{-1} se určí z kalibrační závislosti s přihlédnutím k případnému ředění vzorku.

$$c(\text{Fe}^{\text{II}}) = c_{\text{reg.}} \cdot f_{\text{řed.}}$$

Výsledek odkyselování a odželezování vzorku vody zpracujete graficky do protokolu a vyhodnořte účinnost tohoto procesu.

5.5 Literatura

1. Pitter, P.: HYDROCHEMIE , VŠCHT Praha, 1999
2. Horáková, M. a kol. : Analytika vody, VŠCHT Praha 2000
3. Záborská, J.: Laboratorní metody v technologii vody, VŠCHT Praha 1997