

VÝZNAM REAKTIVACE GRANULOVANÉHO AKTIVNÍHO UHLÍ POUŽÍVANÉHO PRO ÚPRAVU PITNÉ VODY

Brett Pinker

Chemviron Carbon (evropská pobočka Calgon Carbon Corporation), Boulevard de la Woluwe 60, bte. 7, B-1200 Brusel, Belgie

SOUHRN

Bylo studováno použití granulovaného aktivního uhlí se zaměřením na jeho účinnost. Granulované aktivní uhlí používané k úpravě pitné vody má omezenou životnost a v mnoha případech je termicky reaktivováno. Existují pochybnosti o kvalitě reaktivovaného aktivního uhlí a zhoršení kvality po opakované reaktivaci, zejména s ohledem na odstraňování mikropolutantů, jako jsou pesticidy. Cílem této práce bylo porovnat účinnost nepoužitého (virgin) a reaktivovaného aktivního uhlí pro odstraňování pesticidu atrazinu. Byly použity dva vzorky aktivního uhlí používané ve vodárně, které byly 3-krát resp. 7-krát reaktivovány. V obou případech byla účinnost reaktivovaného aktivního uhlí srovnatelná s nepoužitým aktivním uhlím, což demonstruje dobrou účinnost reaktivovaného aktivního uhlí.

KLÍČOVÁ SLOVA

Aktivní uhlí, atrazin, odstranění pesticidů, regenerace, reaktivace

ÚVOD

Použití granulovaného aktivního uhlí pro odstraňování organických sloučenin včetně pesticidů, chlorovaných sloučenin a látek způsobujících pachutě a zápachy, je jednou z nejužívanějších technologií úpravy pitné vody ve více než 600 vodárnách v Evropě. Aktivní uhlí snižuje koncentraci běžně se vyskytujících organických látek a tím minimalizuje vznik vedlejších produktů, jako jsou trihalometany. Životnost aktivního uhlí je většinou omezená, a proto musí být aktivní uhlí po určitém čase vyměněno nebo regenerováno. To znamená, že většina aktivního uhlí, která je v současnosti používána, už byla termicky reaktivována. Je tudíž důležité znát účinnost reaktivovaného aktivního uhlí. Kromě toho, testy stanovující účinnost se provádějí na nepoužitých aktivních uhlích, a proto je důležité znát, zda je zachována účinnost po reaktivaci. Cílem této práce bylo porovnat účinnost reaktivovaného a nepoužitého (virgin) aktivního uhlí ve skutečných provozních podmínkách.

Termická reaktivace zahrnuje vyjmutí aktivního uhlí z adsorbéru a zahřívání ve speciální peci na přibližně 800 °C. Proces obsahuje čtyři hlavní stupně: sušení aktivního uhlí, tj. odstranění vody přítomné v aktivním uhlí; termické odpařování při teplotách do 250 °C zahrnující fyzikální desorpci těkavých adsorbovaných organických látek; zuhelnatění probíhající v rozmezí 200 až 750 °C zahrnující pyrolýzu a karbonizaci netěkavých organických látek, které je následováno zplyněním zuhelnatěných zbytků při teplotě cca 800 °C. Závěrečné zplynění zuhelnatěných zbytků je nejkritičtějšími stadiem, jehož cílem je selektivní zplynění bez porušení struktury aktivního uhlí. Neprobíhá-li toto stadium správným způsobem, může dojít k vysokým ztrátám aktivního uhlí a k narušení pórovité struktury.

K reaktivaci se používají dva hlavní typy reaktivačních pecí: vícekomorová (multiply hearth furnace) a rotační pec (rotary kiln). Oba typy jsou zobrazeny na obr. 1. Každý typ má různé výhody a nevýhody s ohledem na náklady, úroveň řízení a flexibilitu provozu. V této práci jsme studovali vlastnosti aktivního uhlí reaktivovaného v obou typech pecí.

Obr. 1: Dva hlavní typy pecí používaných pro reaktivaci granulovaného aktivního uhlí

Jedinou alternativou k termické reaktivaci je odstranění použitého aktivního uhlí výměnou za nové nebo chemická regenerace. Nové aktivní uhlí je dražší než reaktivované a je spojeno s dodatečnými náklady na likvidaci starého vyčerpaného aktivního uhlí. Chemická regenerace hydroxidem sodným nebo jinými chemikáliemi není příliš účinná s ohledem na obnovení adsorpční kapacity aktivního uhlí a vede ke vzniku obtížně odstranitelných vedlejších produktů.

Frekvence reaktivací nebo životnost aktivního uhlí je závislá na složení a koncentraci organických látek, které se odstraňují, obsahu běžně se vyskytujících organických látek, zdroji vody, typu aktivního uhlí a dalších způsobech úpravy vody jako je ozonizace, na uspořádání systému adsorpce a zejména na kontaktní době. Teoreticky je aktivní uhlí reaktivováno tehdy, jestli se výstupní koncentrace odstraňovaných látek, jako jsou pesticidy, blíží limitní koncentraci. V praxi se tento postup používá zřídka. Frekvence reaktivace je určována více faktory zahrnujícími odhad účinnosti na základě pilotního testu a předchozích zkušenostech, logistiku odstraňování a nahrazování aktivního uhlí, rychlost, s jakou se reaktivace může provést a vhodnou roční dobu s ohledem na maximální výkon vodárny.

METODA

Byly použity dva vzorky reaktivovaného aktivního uhlí, označené aktivní uhlí č.1 a aktivní uhlí č.2 a porovnány s nepoužitým (virgin) aktivním uhlí stejného typu. Oba vzorky představovaly aktivní uhlí typu Filtrasorb, vyrobeného parní aktivací určité frakce aglomerovaného černého uhlí. Každý vzorek aktivního uhlí byl odebrán okamžitě po reaktivaci aktivního uhlí použitého v jednostupňové úpravě povrchové vody (kombinace filtrace a adsorpce). To znamená, že aktivnímu uhlí nebyla předřazena žádná písková filtrace a aktivní uhlí pracovalo za obtížných podmínek s pravidelným zpětným promýváním vodou a vzduchem včetně filtrace produktů koagulace nezachycených během usazování.

Parametry obou typů aktivního uhlí jsou uvedeny v tabulce 2. Aktivní uhlí č.1 bylo používáno 7 let a bylo 6-krát reaktivováno, zatímco aktivní uhlí č.2 bylo používáno 4 roky a bylo 2-krát reaktivováno. V průběhu reaktivace dochází k ztrátám aktivního uhlí, které byly nahrazeny novým aktivním uhlí. Úbytek aktivního uhlí v předchozích reaktivacích byl také doplněn novým (virgin) aktivním uhlí, ale vzorky pro účely testu byly odebrány před doplněním novým aktivním uhlím. V tabulce 1 jsou také uvedeny standardní adsorpční parametry aktivního uhlí, jako jódové číslo a číslo metylénové modři. Tyto parametry slouží jako indikátory celkové porozity aktivního uhlí a u obou vzorků byly nižší než hodnoty u nepoužitého (virgin) aktivního uhlí. Toto je typické pro reaktivované aktivní uhlí a indikuje změny porozity aktivního uhlí po reaktivaci. Také číslo abraze je nižší, ale střední hodnota velikosti částic zůstala stejná u obou vzorků.

Tab. 1: Popis vzorků reaktivovaného a nepoužitého aktivního uhlí použitých v testu

	Aktivní uhlí č.1		Aktivní uhlí č.2	
Nepoužité (virgin) aktivní uhlí	Filtrisorb 100		Filtrisorb 400	
Typ vody	Povrchová		Povrchová	
Typ adsorpce	Filtrace/Adsorpce		Filtrace/Adsorpce	
Doba provozu	7 let		4 roky	
Počet reaktivací	6		2	
Typ reaktivací pece	Vícekomorová		Rotační	
	Reaktivované	Nepoužité (Virgin)	Reaktivované	Nepoužité (Virgin)
Jódové číslo	712	902	933	1094
Metylenová modř	191	234	291	310
Střední velikost částic	1.6	1.6	1.0	1.0
Číslo abraze	81.9	85.8	73.5	81.1

Vzorky reaktivovaného aktivního uhlí a nepoužitého aktivního uhlí byly porovnávány v zrychleném kolonovém testu (Accelerated column test - ACT). V tomto testu byly vzorky aktivního uhlí rozemlety na menší částice, čímž se zvýšila kinetika adsorpce. Vycházejíc z ověřených testů, tento postup značně urychluje testy, přičemž jeden rok je modelován přibližně jedním týdnem. Samozřejmě existují omezení testu, nejsou zohledněny vlivy ročních období, která jsou zejména důležitá při odstraňování pesticidů. Také biologická aktivita má velký význam při odstraňování běžně se vyskytujících organických látek, není možné ji modelovat ACT vzhledem ke krátké době testu.

Nehledě na ACT nebo pilotní testy při plném zatížení, je obtížné odhadnout nebo porovnávat účinnost různých druhů aktivního uhlí pro úpravu pitné vody. Odstraňování pesticidů je komplexní proces ovlivněný koncentrací běžně se vyskytujících organických látek ve vodě. Koncentrace běžně se vyskytujících organických látek je řádově 10,000-krát větší než koncentrace pesticidů, a proto kompetitivní adsorpce hraje důležitou roli. V testech byly použity povrchové vody s obsahem rozpuštěného organického uhlíku 4.4 mg/L a 4.8 mg/L pro testy č.1 resp. č.2. Koncentrace atrazinu byla 1.2 µg/L pro test č.1 a 1.3 µg/L pro test č.2. Vyšší než typická koncentrace atrazinu byla použita, aby byl zajištěn průnik atrazinu aktivním uhlím, a tudíž bylo možné provést porovnání. Ačkoliv se atrazin v současnosti vyskytuje méně často ve zdrojích pitné vody díky přísnější legislativě, je stále považován za referenční látku pro odstraňování pesticidů. Podmínky testu jsou shrnuty v tabulce 2.

Tab. 2: Podmínky zrychleného kolonového testu

	Test č.1	Test č.2
Použité aktivní uhlí	Aktivní uhlí č.1	Aktivní uhlí č.2
Kontaktní doba	10 min	6 min
Lineární rychlost	5.8 m/h	8.0 m/h
Koncentrace atrazinu	1.2 µg/L	1.3 µg/L
Rozpuštěný organický uhlík	4.4 mg/L	4.8 mg/L
UV absorbance při 254 nm	6.5	7.3

VÝSLEDKY

Výsledky testů jsou znázorněny jako křivky průrazu znázorňující výstupní koncentraci adsorberu jako funkci času. Závislost koncentrace atrazinu na čase v testu 1 je znázorněna na obr. 2. Oba zkoušené vzorky - reaktivované a nepoužité (virgin) aktivní uhlí přesáhly detekční limit přibližně po stejné době 400 modelových dní. Křivka průrazu má stejný tvar pro oba vzorky a koncentrace atrazinu 0.1 µg/L bylo dosaženo po stejné době.

Na obr. 3 jsou znázorněny průběhy křivek průrazu pro UV absorbanci pro stejný test. Tento údaj indikuje odstranění celkového organického uhlíku z vody a opětovně dokazuje velmi podobnou účinnost nepoužitého (virgin) a reaktivovaného aktivního uhlí. Křivka průrazu znázorňuje kratší dobu způsobenou vyšší koncentrací než je skutečná koncentrace pesticidů.

Obr. 4 znázorňuje křivky průrazu antrazinu vzorku aktivního uhlí č.2 v testu č.2. Také v tomto případě je účinnost odstranění atrazinu u obou vzorků téměř stejná, což znázorňuje podobný tvar křivek. V tomto případě byl detekční limit 0.1 µg/L dosažen po 100 dnech. Mnohem kratší životnost byla pravděpodobně způsobena kratší dobou kontaktu 6 min v porovnání s 10 min v prvním testu. To znamená, že při druhém testu bylo použito pouze 60% aktivního uhlí použitého v prvním testu. Navíc obsah běžně se vyskytujících organických látek byl v druhém testu vyšší, měřeno jako obsah rozpuštěného organického uhlíku a jako UV absorbance při 254 nm. Účinnost adsorpce aktivního uhlí neovlivňuje jenom koncentrace běžně se vyskytujících organických látek ve vodě, ale taky vzájemná kompetice o volná adsorpční místa s pesticidy.

Obr. 2: Křivky průrazu antrazinu testu č.1 porovnávající účinnost nepoužitého (virgin) a reaktivovaného aktivního uhlí

Obr. 3: Křivky průrazu UV absorbance testu č.1 porovnávající účinnost nepoužitého (virgin) a reaktivovaného aktivního uhlí

Obr. 4: Křivky průrazu antrazinu testu č.2 porovnávající účinnost nepoužitého (virgin) a reaktivovaného aktivního uhlí

ZÁVĚR

Tato práce ukazuje, že dva testované reaktivované vzorky aktivního uhlí mají srovnatelnou účinnost s nepoužitým (virgin) aktivním uhlím pro odstranění atrazinu a běžně se vyskytujících organických látek z vody. Tyto testy byly provedeny za mnohem extrémnějších podmínek, než jaké je možné očekávat s ohledem na vysokou vstupní koncentraci atrazinu a kratší než typickou dobu kontaktu. Vzorky aktivního uhlí byly testovány v obtížnějších podmínkách než jsou běžné, protože byly použity pro filtraci a adsorpci a byly předtím několikrát reaktivovány. Aktivní uhlí č.1 bylo nepřetržitě používáno 7 let a v průběhu této doby bylo 6-krát reaktivováno. Výsledky potvrzují trend nezvyšování frekvence reaktivací. Mechanická pevnost a střední velikost částic, a tím také hydraulické vlastnosti aktivního uhlí, zůstaly po reaktivacích zachovány.

Je obtížné říci, zda by bylo možné dosáhnout stejné výsledky pro jiné typy aktivního uhlí, nebo za odlišných podmínek reaktivace. Oba vzorky aktivního uhlí byly reaktivovány za optimalizovaných podmínek v pecích, které byly v dlouhodobě provozu.

LITERATURA

Croll, B T, Chadwick, B, Knight, B (1992). The removal of atrazine and other herbicides from water using granular activated carbon. *Water Supply Vol. 10*
Edell, A, Morrison, G M, Hedberg, T (1993). Pesticide interaction with activated carbon in the presence of dissolved organic material. *Water Supply Vol. 11*. Sontheimer, H, Crittenden, J C, Summers, R S (1988). *Activated Carbon for Water Treatment (2nd. ed.)*, DVGW-Forschungsstelle, Germany.

Výhradní zástupce v České republice a Slovenské republice:

Jaroslav Kopecký

Jako, s.r.o.

P.O.Box 63,

182 00 Praha 8

tel. (02) 687-3479, -3481

fax (02) 687-3233

e-mail jkjako@mbox.vol.cz