

VYUŽITÍ RYCHLOTESTŮ NA MALÝCH KOLONKÁCH (RSSCT) PRO VÝBĚR VHDNÉHO GAU PRO KONKRÉTNÍ LOKALITU A KVALITU SUROVÉ VODY

Ing. Pavel Dobiáš, doc. Ing. Petr Dolejš, CSc.

W&ET Team, Písecká 2, 370 11 České Budějovice;
pavel.dobias@wet-team.cz, petr.dolejs@wet-team.cz

ÚVOD

V minulých letech jsme několikrát publikovali příspěvky na téma předprojektová příprava a její přínos pro projekt [1-4]. Také jsme publikovali články o praktických zkušenostech a přínosech různých technologií pro technologické procesy při úpravě pitné vody. Čtenáři a posluchači se mohli dovědět například o flotaci rozpuštěným vzduchem [5,6], filtračním materiálem Filtralite [7-10] či o přínosu sorpce na granulovaném aktivním uhlí [11-15].

Pro ověření použití GAU a výběr vhodného typu můžeme využít několik technik, které mají své klady i zápory. Jedná se především o metodiku zvanou **Pilot-scale testing**, kdy je testovaný vzorek GAU zkoušen ve velkých kolonách. Modelové kolony jsou umístovány přímo v lokalitě uvažované pro jeho použití.

Další osvědčenou variantou je tzv. **Bench-scale testing**, čili ověření prováděné v malém až velmi malém měřítku. Do této oblasti patří i metoda **Rapid Small Scale Column Test (RSSCT)**. Třetí variantou pokusů jsou tzv. **Prediction models** založené na statistickém a matematickém zpracování výsledků získaných z modelových izoterm pro různé sloučeniny a podmínky. V tomto příspěvku se budeme podrobněji věnovat právě metodice ověření vhodnosti použití granulovaného aktivního uhlí na základě testů v malých kolonkách (RSSCT).

TEORETICKÉ ZÁKLADY A METODIKA RSSCT

Metodika malých kolonových testů byla vyvinuta v 80. letech minulého století s cílem zkrácení experimentálního času, snížení objemu testované vody a snížení nákladů na dlouhodobé testování GAU ve velkém měřítku. Zohledňuje sorpční kapacitu GAU i kinetickou podstatu procesu sorpce při nízkých ekonomických i časových nákladech a není potřeba složitých matematických modelů. Pracuje se s velmi malým vzorkem aktivního uhlí, jež je upravováno pro potřeby experimentů v malých rozměrech, relativně malým množstvím testované vody a je možno experimenty přenést přímo do laboratoře [16]. Jak již bylo naznačeno, pomocí RSSCT můžeme ve velmi krátkém čase získat důležité návrhové parametry sorpce na GAU (*EBCT – empty bed contact time*, *CUR – carbon usage rate*, průnikové křivky atd.). Dále se jedná o výběr vhodného typu aktivního uhlí pro konkrétní lokalitu s konkrétní kvalitou surové vody a konkrétně specifikované polutanty, které je aktuálně třeba odstranit.

Pro návrh metodiky RSSCT je třeba také umět přepočítat měřítko experimentu (poloprovozní kolona, provozní filtr s GAU) a proto je třeba znát závislost mezi difuzí adsorbátu na velikosti zrna adsorbentu čili GAU.

K tomu nám dobře poslouží tyto přepočtení vztahy [17, 18]:

- a) Předpokládáme-li, že intrapartikulární difuzivita je nezávislá na velikosti zrna aktivního uhlí, pak se jedná o model s konstantní difuzí CD – RSSCT (*constant diffusivity - RSSCT*) a pak lze použít přepočtení rovnici ve tvaru:

$$\frac{EBCT_{SC}}{EBCT_{LC}} = \left(\frac{d_{SC}}{d_{LC}} \right)^2 = \frac{t_{SC}}{t_{LC}}, \quad (1)$$

kde: LC je large column (velká kolona),
SC je small column (malá kolona),
t je doba provozu kolony (operation time),
d je velikost zrna GAU (m nebo mm).

- b) nebo pokud předpokládáme, že intrapartikulární difuzivita je lineárně závislá na velikosti částic aktivního uhlí, pak se jedná o model s proporcionální difuzí PD – RSSCT (*proportional diffusivity - RSSCT*) a přepočtení rovnici lze vyjádřit ve tvaru:

$$\frac{EBCT_{SC}}{EBCT_{LC}} = \left(\frac{d_{SC}}{d_{LC}} \right) = \frac{t_{SC}}{t_{LC}} \quad (2)$$

Metodou RSSCT se podařilo ověřit, že promíchávání vrstvy GAU při praní vodou nemá zásadní vliv na možnost zpětné desorpce zachycených polutantů do upravené vody a tím pádem by praní filtrů s GAU nemělo významně zkracovat jejich životnost [19].

Příkladem užitečnosti RSSCT je i studie, kde se podařilo touto metodou modelovat sorpci na GAU těžkých chlorovaných organických polutantů v přítomnosti dalších organických látek (*BOM - background organic carbon*) v oxických i anoxických podmínkách. Zároveň byl ověřen proces kompetitivní sorpce u sledovaných polutantů. Poznatky se dobře shodovaly s výstupy získanými na provozním sorpčním filtru, který byl navržen na základě parametrů získaných z pokusů na malých kolonkách [20].

V další studii experimenty s RSSCT dobře posloužily při studiu srovnání dvou typů GAU z kokosových skořápek při sorpci MTBE (*methyl tert-butyl ether*) při úpravě podzemní i povrchové vody. Na základě kolonkových testů byly zjištěny rozdíly v průběhu sorpce u různých zdrojů podzemní vody. Sorpci významným způsobem ovlivňovala koncentrace celkového organického uhlíku i různé hodnoty EBCT. Studie ukázala, že konstrukce modelového měření nezávislého na velikosti zrn použitého GAU je vhodná pro vodu s nízkou až střední koncentrací rozpuštěného organického uhlíku (DOC). Získaná data dobře poslouží pro návrh sorpční kolony v provozním měřítku [21].

RSSCT testy byly také součástí studie s výsledky s vysokou výpovědní hodnotou, ve které autoři došli k závěrům, že je možná přenositelnost zjištěné sorpční kapacity GAU pro různé mikropolutanty mezi pitnou a vyčištěnou odpadní vodou při znalosti vstupních koncentrací mikropolutantů a nízkomolekulárních organických látek. Tím je možno dosáhnout zjednodušení a zlevnění například předprojektové přípravy. V metodice RSSCT pro tuto studii bylo počítáno s rozdrčením vzorku GAU a síťovým oddělením frakce v rozmezí velikosti zrn 90–140 μm . Takto připravený vzorek GAU byl zvlhčen destilovanou vodou a zbaven zachycených plynů. Vzorek GAU byl pak vložen do kolony o průměru 7 mm při výšce náplně 20 mm. Připravená kolonka byla

připojena k čerpadlu vzorku testované vody a průtok byl nastaven tak, aby filtrační rychlost dosahovala hodnoty $8 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$, což odpovídá hodnotě EBCT 0,15 min. Výstup z kolony byl připojen na automatické vzorkovací zařízení [22].

Při hodnocení sorpční kapacity GAU z hlediska TOC je nejčastěji využíván přepočtení vztah vycházející z modelu PD-RSSCT (rovnice 2). S výhodou se pracuje se vzorkem AU upraveným tak, aby splňoval ideální podmínky. To znamená, že se pracuje s co nejvíc homogenním aktivním uhlím, které je přečištěno. Při použití těchto srovnávacích rovnic byly použity například kolonky o délce kolem 10 cm a průměru 1 cm [23].

V jiné studii zaměřené na ověření procesu adsorpce přirozených organických látek (*NOM – natural organic matter*) na různé typy adsorbentů (AU, ionex, aktivní Al a aktivní $\text{Fe}(\text{OH})_3$) byly pro RSSCT použity kolonky s průměrem 3 cm a délkou 50 cm s výškou testované náplně 25 cm. Náplň byla před samotnou filtrací vyprána, aby byla zbavena drobné frakce. Kolony byly zapojeny dvě do série. V nátoku i filtrátu byly měřeny A254, pH, DOC, SAC-254 [24].

Při studii odstraňování bromičnanů (BrO_3^-) adsorpcí na GAU byly při RSSCT použity skleněné kolonky o průměru 1,2 cm, výšce náplně 12,5 cm. Nátok do kolonek byl nastaven 6 – 10 ml/min (což bylo EBCT 3,5 – 12 min). Kolonky byly uzavřené, aby byl obsah izolován od okolních vlivů [25].

POUŽITÍ RSSCT PRO VÝBĚR VHODNÉHO GAU Z HLEDISKA ODSTRAŇOVÁNÍ RŮZNÝCH TYPŮ ZNEČIŠTĚNÍ

Použití GAU lze při úpravě vody rozdělit do několika procesních směrů, které jsou charakterizovány vlastnostmi odstraňovaného znečištění z upravované vody. Jedná se o aplikaci GAU pro separaci různých skupin organických látek specifických fyzikálně-chemických vlastností [26].

Rozpuštěné organické látky (DOC)

V případě testování GAU pro sorpci především rozpuštěných organických látek (DOC), což je v úpravárenství platné především pro úpravu povrchových vod, je metoda RSSCT vhodný nástroj hlavně pro rychlý odhad typu GAU a potřebných základních ukazatelů provozní sorpce. Pro přepočet měřítka je vhodný vztah (2) založený na principu PD - RSSCT.

V případě využití biologicky aktivního uhlí je tato metodika poměrně nevhodná a je lepší použít poloprovodní kolony velkého měřítka v dlouhém časovém horizontu s GAU, které je již velmi blízko vyčerpání sorpční kapacity.

Organoleptické závady – pach a chuť

V této oblasti není aktuálně ještě úplně jasné na jakém modelovém základu je možno koncipovat RSSCT. Zda je lepší použít přepočtení vztah CD – RSSCT (1) či PD – RSSCT (2). Provedené studie různých autorů přinesly uspokojivé výsledky u obou možností. Je však důležité, v jakém období se srovnání provádí, aby nedocházelo k rozptylu získaných ukazatelů například mezi RSSCT a poloprovodními modelovými testy, protože výskyt organických sloučenin, které organoleptické závady způsobují, je sezónně závislý.

Organické mikropolutanty

Závislost difuze adsorbátu na velikosti částic GAU je specifická pro každou sloučeninu a proto by bylo vhodné provádět RSSCT testy pro každý mikropolutant zvlášť. Ve studiích bylo dosahováno rozdílných průběhů sorpčních křivek pro RSSCT a pro poloprovozní sorpční kolony. Vyplývá to z podstaty úpravy testovaných vzorků GAU, kdy dochází při drčení k otevření dalších sorpčních míst, čímž se zvyšuje sorpční kapacita oproti neupravenému vzorku GAU použitému v poloprovozu a následně i v provozu. Významnou roli též hraje např. i kompetitivní sorpce organických látek, kdy v jejich přítomnosti dochází k poklesu sorpční kapacity pro mikropolutanty [27].

V tomto případě mohou tedy RSSCT testy sloužit jako nástroj na podrobné naplánování poloprovozních testů ve větším měřítku (předvýběr GAU, ověření isotherm pro nejslaběji se sorbujících sloučenin, odhad EBCT atd.) [26].

PŘÍKLAD APLIKACE RSSCT V NAŠÍ PRAXI

Metodika

Vzorky GAU v kolonkách by měly být nejprve po delší dobu vystaveny průtoku upravované vody tak, aby proces sorpce nebyl zkoušen na úplně novém GAU. Lze předpokládat, že by tak docházelo k nepřesné interpretaci získaných výsledků. V provozu úpravní vody se umístí kolonky se zvolenými vzorky GAU. Kolonky jsou v našem případě vybaveny skleněnou fritou, jež slouží jako pevné dno testovacího filtru. Kolonky můžou být připevněny buď v laboratorním stojanu (obr. 1) či ve speciálně sestrojeném kompaktním stojanu (obr. 2).

Pro RSSCT jsme použili kolonky z křemenného skla o délce 80 cm a průměru 3 a 2 cm. Jednotlivé kolonky jsou připojeny na společný přítok upravované vody. Pro zamezení působení světla na náplň kolonek je žádoucí umístit testovací kolonky do temné části úpravní vody nebo kolonky nějakým způsobem zakrýt. Experimentální kolonky byly umístěny v prostorech s konstantní teplotou. Průtok přes kolonky byl regulován pomocí infuzních ventilů umístěných na odtokové hadičce.

Cílem testů RSSCT bylo zúžit předvýběr potenciálně vhodných typů GAU, z nichž budou ty nejvhodnější následně dále testovány v poloprovozním měřítku, aby bylo možno pokrýt i případné výkyvy v průběhu celoročního provozu úpravní vody. Poloprovozní experimenty poskytují výsledky, které mohou s vysokou přesností sloužit jako podklady k následnému projektovému zpracování tohoto technologického stupně.

K hodnocení účinnosti adsorpce na GAU je využíváno jak standardních ukazatelů kvality upravované vody (A254, pH, CHSK_{Mn}, DOC), tak stanovení koncentrace klíčových polutantů.



Obr. 1. Modelové kolonky pro RSSCT



Obr. 2. Modelové kolonky pro RSSCT – kompaktní provedení

ZÁVĚRY

Prakticky jsme si na dvou lokalitách ověřili, že studium sorpce GAU na malých kolonkách je přínosem jak pro poloprovozní testování, tak i pro celou předprojektovou přípravu.

Pomocí RSSCT je pohodlně možné v relativně krátkém čase ověřit účinnost řady typů GAU vedle sebe za relativně nízkých nákladů. Zatím se zdá, že největší náklady jsou v tomto případě na samotné laboratorní analýzy.

Zjistili jsme, že podle požadavků na každé lokalitě je možné či výhodné ještě některé detaily metodiky RSSCT upravit. Jedná se především o úpravu vzorku GAU síťovou frakcionací pro odstranění prachové frakce, která může způsobovat rychlý nárůst tlakové ztráty v kolonkách.

Jsmo přesvědčeni, že tento přístup je silným a velmi efektivním nástrojem pro opravdu kvalitní proces navrhování sorpčního stupně na GAU při úpravě vody.

LITERATURA

1. Dolejš P.: Význam auditu technologických procesů pro optimalizaci provozu a přípravu rekonstrukcí úpraven pitné vody. *Vodní hospodářství* 4/2012, s. 122 – 125.
2. Dolejš P.: Úloha předprojektové přípravy pro technologicky kvalitní a ekonomicky racionální rekonstrukce úpraven. *Sborník konference Rekonstrukce a doplnění technologie úpraven vod s opatřeními ve zdrojích*, s. 21 – 25. VAS, Brno 1999.
3. Dolejš P.: Porozumění procesům – primární problém předprojektové přípravy i provozu. *Sborník VIII. Mezinárodní konference Voda Zlín 2004*, s. 87-91. VaK Zlín, Zlín 2004.
4. Dolejš P.: Metodika hledání a hodnocení alternativ technologických postupů úpravy vody – aneb jak dělat dobře předprojektovou přípravu. *Sborník konference Pitná voda 2010*, s. 21 – 24. W&ET Team, Č. Budějovice 2010. ISBN 978-80-254-6854-8

5. Dolejš P., Dobiáš P., Jelínková K.: Předprojektová příprava rekonstrukce prvního separačního stupně na ÚV H. Králové. Sborník konference *Pitná voda 2014*, s. 243 – 248, W&ET Team, Č. Budějovice 2014. ISBN 987-80-905238-1-4
6. Dolejš P., Dobiáš P., Štrausová K.: Předprojektová příprava rekonstrukce ÚV Bedřichov – průzkum separační účinnosti flotace a filtrace. Sborník konference *Pitná voda 2012*, s. 65 – 70, W&ET Team, Č. Budějovice 2012. ISBN 978-80-905238-0-7
7. Dobiáš P., Dolejš P., Kolovrat J.: Poloprovozní ověřování separace manganu na náplni Filtralite na ÚV Plzeň. Sborník konference *Pitná voda 2014*, s. 111 – 116, W&ET Team, Č. Budějovice 2014. ISBN 987-80-905238-1-4
8. Dolejš P., Dobiáš P., Jarošová M., Kalousková N.: Světová premiéra nového složení filtračního materiálu Filtralite Mono-Multi-Fine v poloprovozních experimentech. Sborník konference *Pitná voda 2014*, s. 117 – 122, W&ET Team, Č. Budějovice 2014. ISBN 987-80-905238-1-4
9. Dolejš P., Dobiáš P., Štrausová K.: Porovnání filtrů s pískovou náplní a s náplní Filtralite Mono-Multi na dvou úpravách pitné vody v ČR. Sborník konference *Pitná voda 2012*, s. 77 – 82, W&ET Team, Č. Budějovice 2012. ISBN 978-80-905238-0-7
10. Dolejš P., Štrausová K., Dobiáš P.: Modelové ověření nového filtračního materiálu Filtralite ve dvouvrstvých filtrech. Sborník konference *Pitná voda 2010*, s. 83 – 88, W&ET Team, Č. Budějovice 2010. ISBN 978-80-254-6854-8
11. Dolejš P., Dobiáš P.: Vliv filtrace aktivním uhlím na tvorbu THM v upravené vodě. Sborník konference *Pitná voda 2006*, s. 189 – 195. W&ET Team, Č. Budějovice 2006. ISBN 80-239-7113-1
12. Dolejš P., Dobiáš P., Kočí V., Ocelka T., Grabic R.: Koncentrace léčiv podél technologické linky s ozonizací a filtrací aktivním uhlím. Sborník konference *Pitná voda 2008*, s. 95 – 100, W&ET Team, Č. Budějovice 2008. ISBN 978-80-254-2034-8
13. Dolejš P., Dobiáš P., Kočí V., Ocelka T., Grabic R.: Koncentrace léčiv podél technologické linky s ozonizací a filtrací aktivním uhlím. Sborník konference *Pitná voda 2008*, s. 95 – 100, W&ET Team, Č. Budějovice 2008. ISBN 978-80-254-2034-8
14. Koncentrace pesticidů podél technologické linky úpravny vody s ozonizací a filtrací aktivním uhlím. Sborník konference *Pitná voda 2008*, s. 101 – 106, W&ET Team, Č. Budějovice 2008. ISBN 978-80-254-2034-8
15. Dolejš P., Dobiáš P., Baudišová D.: Změny koncentrace asimilovatelného organického uhlíku (AOC) podél technologické linky s ozonizací a filtrací aktivním uhlím. Sborník konference *Pitná voda 2008*, s. 107 – 112, W&ET Team, Č. Budějovice 2008. ISBN 978-80-254-2034-8
16. J. C. Crittenden, P. S. Reddy, H. Arora, J. Trynoski, D. W. Hand, D. L. Perram, and R. S. Summers, "Predicting GAC Performance with Rapid Small-Scale Column Tests," *J. Am. Water Work. Assoc.*, vol. 83, no. 1, pp. 77–87, 1991.
17. Crittenden, J.C.; Berrigan, J.K.; Hand, D. W. Design of Rapid Small-Scale Adsorption Tests for a Constant Diffusivity. *Jour. WPCF*, 58:4:312 (1986).
18. Crittenden, J.C. ET Al. Design of Rapid Fixed-Bed Adsorption Tests for Non-Constant Diffusivities. *Jour. Envir.Engng.*, 113:2:243 (1987).
19. C. J. Corwin and R. S. Summers, "Adsorption and desorption of trace organic contaminants from granular activated carbon adsorbers after intermittent loading and throughout backwash cycles," *Water Res.*, vol. 45, no. 2, pp. 417–426, 2011.
20. P. J. Cerninara, and G. A. Sorial, Effect of influent oxygen concentration on the GAC adsorption of VOCs in the presence of BOM, *Water Res.*, vol. 29, no. 2, pp. 409–419, 1995.
21. T. C. Shih, M. Wangpaichitr, and M. Suffet, "Evaluation of granular activated carbon technology for the removal of methyl tertiary butyl ether (MTBE) from drinking water," *Water Res.*, vol. 37, no. 2, pp. 375–385, 2003.
22. F. Zietzschmann, C. Stützer, and M. Jekel, "Granular activated carbon adsorption of organic micropollutants in drinking water and treated wastewater e Aligning breakthrough curves and capacities," *Water Res.*, vol. 92, pp. 180–187, 2016.
23. DiGiano F.A. (1996): Basic Concepts for the Use of GAC Technology in DWT. GAC, Membranes and the ICR: A Workshop on Bench-Scale and Pilot-Scale Evaluations.
24. Fettig J. (2005): Modelling of uptake of natural organic matter (NOM) by different granular sorbent media; *Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA, IWA*, 54, No. 2, p. 83 – 93.
25. Juany W.J., Chen C.Y., Peng M.Y. (2004): Adsorption/reduction of bromate from drinking water using GAC - Effects on carbon characteristic and long-term pilot study, *Water SA*, 30, No. 3, p. 369.
26. Zaid K. Chowdhury, R. Scott Summers, Garret P. Westerhoff, Brian J. Leto, Kirk O. Nowack, Christopher J. Corwin. Laurel B. Passantino, Technical Editor. Activated carbon: Solution for improving water quality. USA: AWWA, 2013. ISBN 9781583219072.
27. P. A. Quinlivan, L. Li, and D. R. U. Knappe, Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter, *Water Res.*, vol. 39, no. 8, pp. 1663–1673, 2005.