

GRANULOVANÉ AKTÍVNE UHLIE A JEHO BIOLOGICKÁ AKTIVITA

Jos Boere, Jan van den Dikkenberg, Gijs Joon

NORIT, PO BOX 105, AC Amersfoort, The Netherlands

Úvod

Ganulované aktívne uhlie (GAU) sa hojne používa pri výrobe (úprave) pitnej vody a tiež pri rôznych aplikáciách v potravinárskom priemysle, predovšetkým na záchyt rozpustených organických látok (nečistôt). Vo väčšine týchto aplikácií je hlavným procesom *fyzikálna adsorpcia*, ktorá je kľúčovým mechanizmom záchytu nečistôt.

Rast mikroorganizmov na GAU je vo väčšine potravinárskych technológií nežiadúci (kontaminácia glukózového sirupu a pod.).

Naproti tomu pri úprave pitnej vody je situácia odlišná. V osemdesiatych a deväťdesiatych rokoch 20. storočia bola tomuto fenoménu venovaná zvýšená pozornosť a prišlo sa k niektorým zaujímavým zisteniam.

Kritériá výberu GAU

Základné kvalitatívne kritériá výberu GAU možno zhrnúť do nasledovných blokov:

- a/ *Adsorpčné vlastnosti*
- b/ *Hydrodynamické vlastnosti*
- c/ *Mechanická odolnosť*
- d/ *Čistota*
- e/ *Vhodnosť reaktivácie*
- f/ *Vhodnosť ako nosiča biomasy*



Obr. 1. Mikrofotografia častice GAU (surovina čierne uhlie) po 6 mesiacoch vo filtri (pitná voda)

Stručne o výrobe GAU

Základné materiály na výrobu GAU sú *drevo, škrupiny kokosových orechov, uhlie a rašelina*. V priebehu aktivácie týchto materiálov sa vytvára resp. značne zvyšuje vnútorná porozita v konečnom dôsledku uhlíkatého materiálu. Pre produkciu GAU pre aplikácie v pitnej vode sa využívajú dva základné procesy aktivácie:

- **Aktivácia parou** – para je použitá ako oxidant pri teplotách 800 – 1000°C
- **Chemická aktivácia** – kontrolovaná karbonizácia za použitia kyseliny fosforečnej pri teplotách 500 – 700 °C

Základné typy GAU požívané pri úprave pitnej vody

Tabuľka 1.

Surovina	Uhlie	Rašelina	Drevo	Kokos. orechy
Typ GAU	drvené	extrudované	drvené	drvené
Aktivácia	para	para	chemická	para

Vnútorná štruktúra GAU

Chemické zloženie

Typické chemické zloženie aktívneho uhlia je:

- **Uhlík** – viac ako 90 % hmotnosti, v grafitovej štruktúre sú obsiahnuté aj iné prvky, hlavne *kyslík*
- **Popol** – do 10 % , SiO₂, CaO, MgO, Fe₂O₃, zbytky fosforu z aktivácie

Mikroštruktúra

GAU je vytvorené základnými grafitovými platničkami obsahujúcimi uhlík v šesťuholníku, ktoré majú v rohoch naviazané rôzne funkčné skupiny. Tieto platničky sú väčšinou ploché, hrubé ca. 0,35 nm, dlhé niekoľko nm. Priečnymi väzbami cez atómy uhlíka sú tvorené základné vrstvy AU.

Póry sa nachádzajú mimo týchto základných grafitových platničiek .

Distribúcia pórov

Základnou vlastnosťou GAU je ich *adsorpčná schopnosť*, ktorá je podmienená internou porozitou. *Distribúcia pórov* má zásadný vplyv na adsorpčnú kapacitu a kinetiku. Štruktúra pórov závisí na type GAU a je výsledkom východiskového materiálu a priebehu aktivácie.

Veľkosť pórov je určovaná nasledovne:

- **Mikropóry** - priemer < 2 nm
- **Mezopóry** - priemer 2 – 50 nm
- **Makropóry** - priemer > 50 nm

Z pohľadu praktických aplikácií adsorpčné vlastnosti GAU sú charakterizované testami s rôznymi farbivami v kvapalnom prostredí (karamel, metylénové modrá, jód, fenol) alebo plynými testami (bután, dusík, benzén).

Chémia povrchu AU

Atómy uhlíka viazané v základných štruktúrach platničiek vykazujú nízku reaktivitu. Avšak atómy uhlíka v rohoch a priečných väzbách sú oveľa viac reaktívne. Na povrchu GAU sa vytvoria rôzne oxidy, reakciou s kyslíkom. Tento jav spôsobuje známy fenomén zvýšenia pH pri počiatočných fázach nasadenia čerstvého GAU vo filtroch. Po určitom čase oxidy zreagujú resp. sa vyplavia a pH sa stabilizuje.

Mikroorganizmy majú tendenciu kolonizovať vonkajší povrch častíc GAU. Okrem výnimiek sú vnútorné póry pre mikroorganizmy neprístupné z dôvodu limitácie ich veľkosťou. Veľkosť a štruktúra povrchu GAU veľmi závisí od východiskových surovín ako aj od druhu (drvené, extrudované) **Obr. 2.**

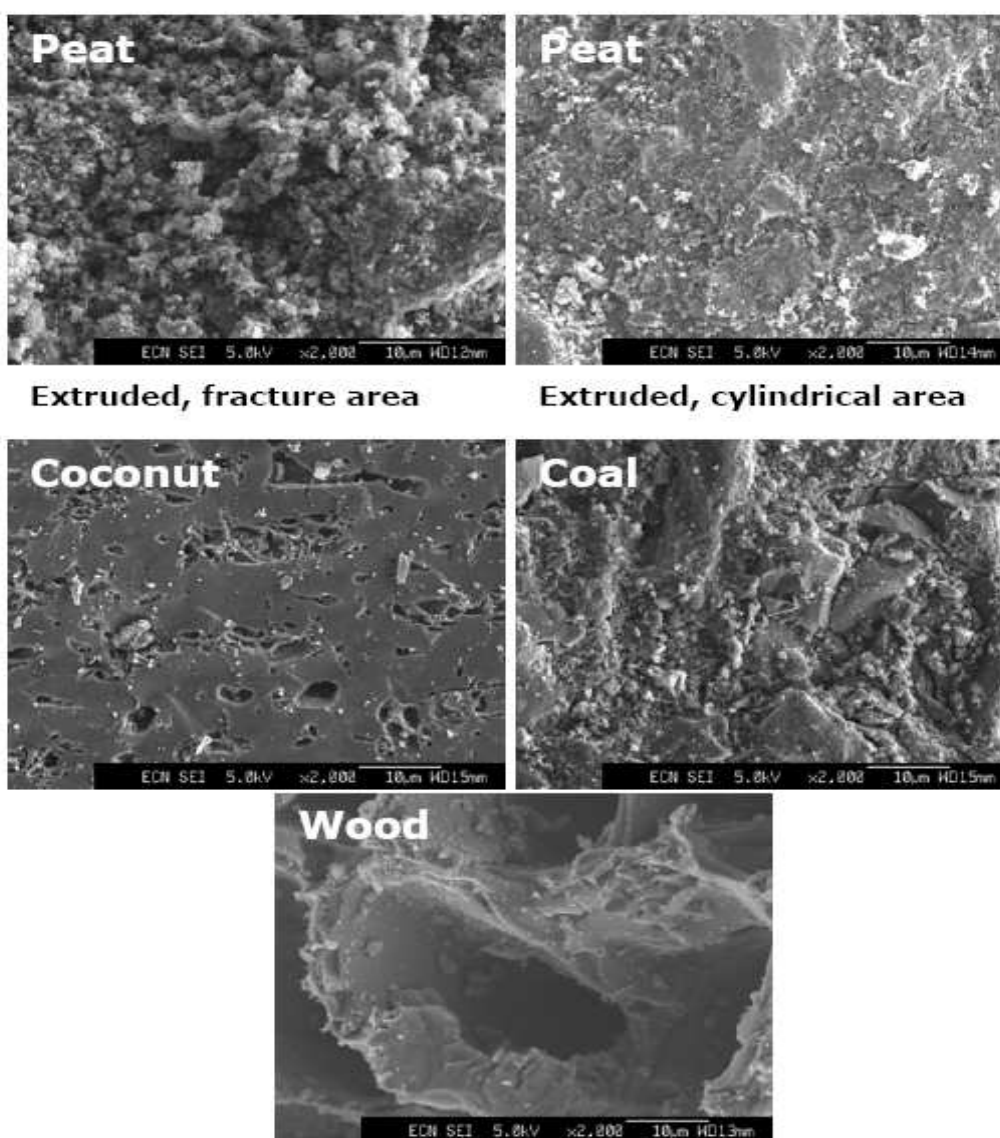


Fig. 6 SEM photographs of GAC grades

Obr.2. Mikrobiologický rast na GAU

V GAU filtroch atakujú mikroorganizmy hlavne vonkajší povrch častíc GAU. Na podmienky ich rast vplyva o.i. aj kvalita vody a technologické parametre úpravy vody.

Z pohľadu GAU je dôležitá štruktúra povrchu, ktorá je rôzna podľa druhu GAU. Taktiež je významným faktorom chemická aktivita povrchu, ako bolo už spomínané. Táto sa väčšinou v priebehu času mení – oxidáciou, adsorpciou organických látok, vytváraním solí a pod.

Taktiež bolo spomenuté uvoľňovanie anorganických komponentov (oxidov, hydroxidov), ktoré, ak sú vo vode rozpustné, sa uvoľňujú v prvých dňoch nasadenia čerstvého uhlia (aj po reaktivácii). Výnimkou je uvoľňovanie fosforu (fosforečnanov) z GAU vyrobeného chemickou cestou (kys. fosforečná, uhlie na báze dreva). Toto uvoľňovanie môže trvať aj viac ako pol roka a môže mať vplyv na bio-aktivitu GAU, napr. nitrifikáciu.

Tabuľka 2. Výber vhodného typu GAU

GAC type - raw material - shape	Coal broken ¹⁾	Peat extruded	Wood broken	Coconuts broken
Adsorptive properties volume based:				
- high MW compounds (e.g. humic acids)	+	+	o/+	o
- aromatics (e.g. atrazine)	+	+	o	o/+
- chlorinated aliphatics (e.g. trichloroethylene)	+	+	o	+
Hardness	+	+	-	+
Pressure drop	o/+	+	o/+	o/+
Mechanical filtration	+	o	+	+
Thermal reactivation	+	+	-	+
Biological activity	+	+	+ ²⁾	+

- = weak point; o = neutral; + = positive

¹⁾ applying to high quality coal based GAC

²⁾ some advantage reported in cold waters

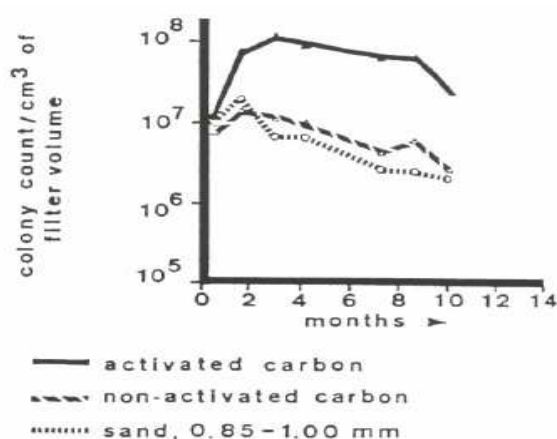


Fig. 1: bacterial numbers on GAC (Norit ROW 0.8 SUPRA) and non-activated carbon (non-activated "Norit ROW 0.8 SUPRA"), tapwater influent, τ 3 min. (data from KIWA-Netherlands, ref. 1)

Obr. 3. Porovnanie kolonizácie na GAU, antracite a piesku Adsopcia a biodegradácia

Čerstvé GAU je v podstate sterilné. Mikrobiologický atak na GAU prebieha spontánne. V určitom čase prebieha proces adsorpcie na GAU a biodegradácie (pozitívnej aktivity mikroorganizmov) paralelne. Po určitom čase, obvyčajne po viac ako 20.000 „bed volumenoch“ („bed volumen“ – objem GAU vo filtri), sa dosiahne nasýtenie GAU, t.z. že sa naplní jeho adsorpčná kapacita (nedá sa vylepšiť bežným praním). Od tohoto okamihu funguje biodegradácia ako hlavný purifikačný mechanizmus. Tento stav sa dá zistiť záchyтом NOM (indikovaný ako TOC, CHSK, BSK₅) a predstavuje stále 10 až 40 %-nú efektivitu účinnosti GAU filtra. Veľmi závisí aj na vstupných parametroch surovej vody. **Obr. 4**

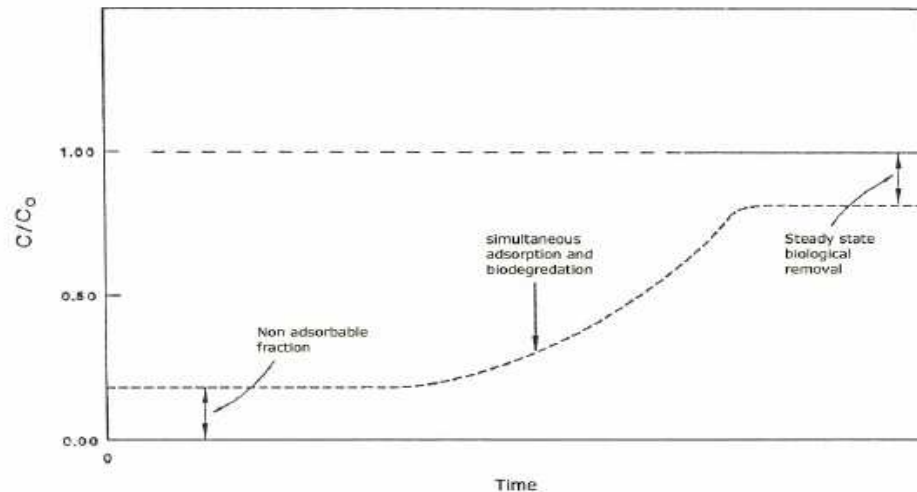


Fig. 2: typical breakthrough curve of natural organic matter (NOM), based on adsorption and biological processes.

Obr.4

Vplyv preoxidácie

Zistil sa priaznivý vplyv *preoxidácie* ozónom alebo peroxidom vodíka na efektivitu biodegradácie. Je to spôsobené tým, že organické látky sú čiastočne oxidované a tieto rezíduá sú lepšie spacovateľné biomasou ako pôvodné kompletne chemické látky.

Výhody bioaktivity GAU:

- žiadne (veľmi málo) škodlivín sa produkuje (dajú sa odstrániť praním)
- lacný proces
- efektívne (záchyt zoxidovaných org. látok)
- predlžuje životnosť samotného GAU

Limity bioaktivity:

- nezachytáva neodbúrateľné organické polutanty
- musí sa adaptovať na zloženie nečistôt
- nie je pokrytý 100 % povrchu GAU

V prípade potreby sa pre biomasu dodávajú nutrienty (N, P).

Zaujímavým zistením je, že počas prania filtrov (spätne premývanie) sa množstvo biomasy viazanej na GAU mení len minimálne.

Záverčné zhodnotenie :

- GAU poskytuje dostatočný povrch na rast mikroorganizmov
- GAU sa vyznačuje oveľa väčšou bioaktivitou ako iné filtračné médiá (antracit, piesok)
- Rôzne typy GAU poskytujú podobné podmienky na rast mikroorganizmov
- GAU na báze dreva a chemicky aktivované sa chová inak ako parou aktivované (možné uvoľňovanie fosorečnanov)
- Pri výbere vhodného typu GAU treba prihliadať na všetky kľúčové kritériá kvality, popri bioaktivite hlavne adsorpčné vlastnosti, čistota, tvrdosť, vhodnosť reaktívácie a pod.

Literatúra

1. Technical bulletin NORIT, TB 61/08-03, Biological activated carbon in potable water treatment
2. Rice, R.G., Robson, C.M., Biological activated carbon. Ann Arbor Science (1982)
3. Kooij, D. van der et al., Determining the concentration of easily assimilable organic carbon in drinking water. JAWWA 74, 540-545 (1982)
4. Prevost, M. et al., Comparison of biodegradable organic carbon (BOC) techniques for process control. Aqua 41, 141-150 (1992)
5. Boere, J.A., Combined use of ozone and GAC in potable water treatment. Ozone Sci. Engin. 14, 123-137 (1992)
6. Boere, J. et al., BAC and GAC types in potable water treatment, about microorganisms and nano-proces. Water Supply, in prep. (2003)
7. Kooij, D. van der, Biological processes in carbon filters. AWWA-KIWA research report (1983)
8. Servais, P. et al., Microbial activity in GAC filters at the Choisy-le-Roi treatment plant. JAWWA 83, 62-68 (1991)
9. Boere, J.A., Dikkenberg, J.v.d., Berg, E.v.d., Tammerijn, R., Joon, G. Selection of GAC brands for potable water treatment. Poster IWSA Conference, Amsterdam (1994)
10. Graveland, A., Application of BAC filtration at Amsterdam water supply. Water Supply 14 (233-241), (1994)
11. Sontheimer, H., Crittenden, J.C., Summers, R.S., Activated carbon for water treatment. AWWA Research Foundation, Denver, CO (1988)
12. Urfer, D., Huck, P.M., Booth, S.D.J., Coffrey, B.M., Biological filtration for BOM and particle removal: a critical review. AWWA 89, 83-98, (1997)
13. Boere, J.A., Dikkenberg, J.v.d., Joon, G., Biological activated carbon filtration, IWA workshop, Delft University Of Technology, (2002)

Preložil a upravil Ing. Igor Štoffa, Vulcascot, Kounicova 13, 602 00 Brno