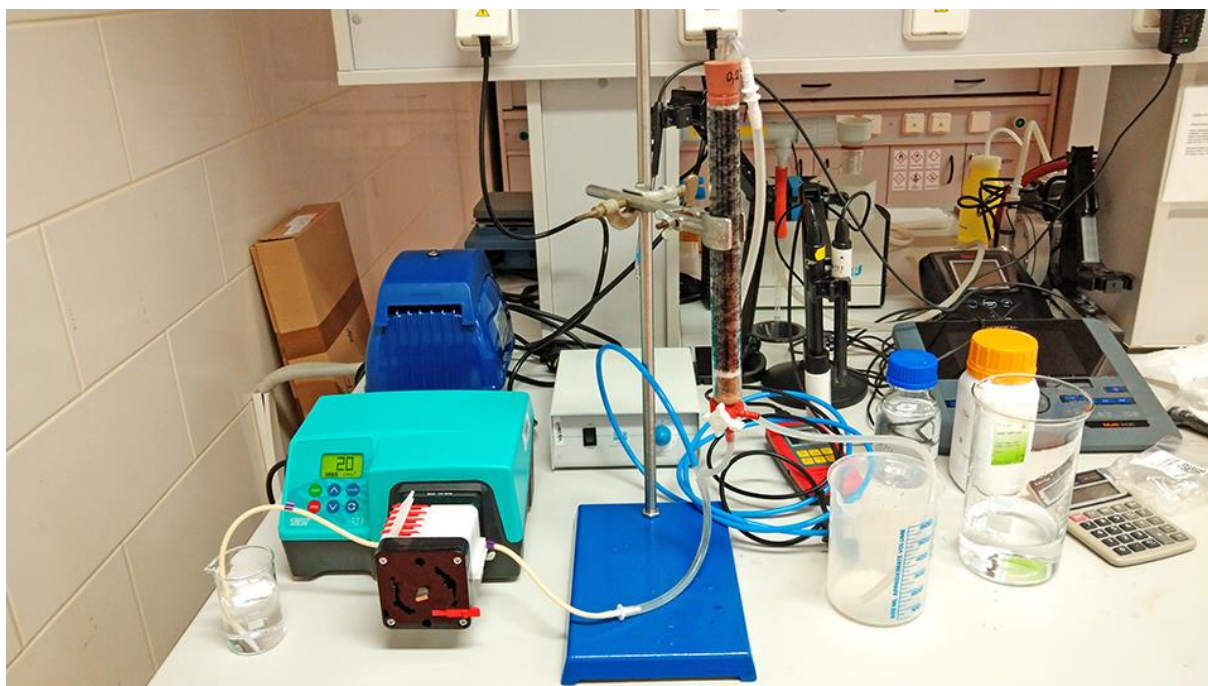


1 VSÁDKOVÉ SORPČNÍ TESTY S REÁLNOU VSTUPNÍ VODOU OBOHACENOU O KONTAMINANTY

1.1 Metodika

Sorpční testy proběhly na třech materiálech: zcela novém adsorbentu ArtSand, již použitém a následně regenerovaném adsorbentu ArtSand a granulovaném aktivním uhlí WG-12. Použitý adsorbent ArtSand, u kterého došlo k vyčerpání sorpční kapacity, byl vyjmutý z originální kolony a regenerovaný v pomocné skleněné laboratorní koloně (protékána zespodu) dle postupu výrobce. Adsorbent zaujímal v koloně objem 68 cm³. Po vytlačení regeneračního činidla stlačeným vzduchem při provozním tlaku 0,3 bar byl materiál promýván destilovanou vodou při provozním tlaku 0,2 bar o průtoku 20 ml/min a kvalita promytí byla kontrolována pomocí stanovení CHSK_{Cr} na odtoku z kolony. Laboratorní uspořádání během regenerace je zachyceno na Obr. 1, v Tab. 1 jsou uvedeny hodnoty CHSK pro jednotlivé fáze promývání.



Obr. 1: Laboratorní uspořádání během regenerace materiálu ArtSand ve skleněné koloně

Tab. 1: Promývání materiálu ArtSand po regeneraci: hodnoty $CHSK_{Cr}$ na výstupu z kolony

Objem DV proteklý kolonou [ml]	Násobek proteklého objemu DV k objemu sorbentu	$CHSK_{Cr}$ na odtoku z kolony [mg/l]
700	10násobek	33
1400	20násobek	17
2800	40násobek	<5

Jako vstupní voda pro sorpční testy byla použita voda z Lužnice předupravená koagulací se síranem železitým při pH 5,4 (dávka Fe 15 mg/l) s dobou zdržení v koagulaci 10 min a následnou filtrací přes keramickou membránu (Cembrane Dánsko, velikost pórů 0,1 μm). Níže jsou uvedeny parametry vstupní vody (filtrátu):

$CHSK_{Mn}$ 1,34 mg/l (účinnost předčištění 85 %)

$CHSK_{Cr}$ 9,8 mg/l (účinnost předčištění 65 %)

A 254 0,05 (účinnost předčištění 83 %)

TOC 3,96 mg/l

Reálná vstupní voda byla obohacena **4 vybranými mikropolutanty** uvedenými v tabulce níže na počáteční koncentraci **1 $\mu\text{g/l}$** . Látky byly vybrány tak, aby byly relevantní s ohledem na zdroj surové vody (povrchová voda – řeka Lužnice), byla na ně zavedená analytická metoda na TUL s nízkými limity detekce (<50 ng/l, v případě naproxenu <100 ng/l) a měly rozdílné vlastnosti s ohledem na sorpci (navržené látky zahrnují anion, kation i neutrální sloučeninu, současně polární i nepolární látky, viz Tab. 2). Obohacená vstupní voda byla připravena tři dny před vlastním experimentem. Do skleněné lahve s 10 l filtrátu byly nadávkovány mikropolutanty v množství 1 $\mu\text{g/l}$. Obsah lahve byl promíchán.



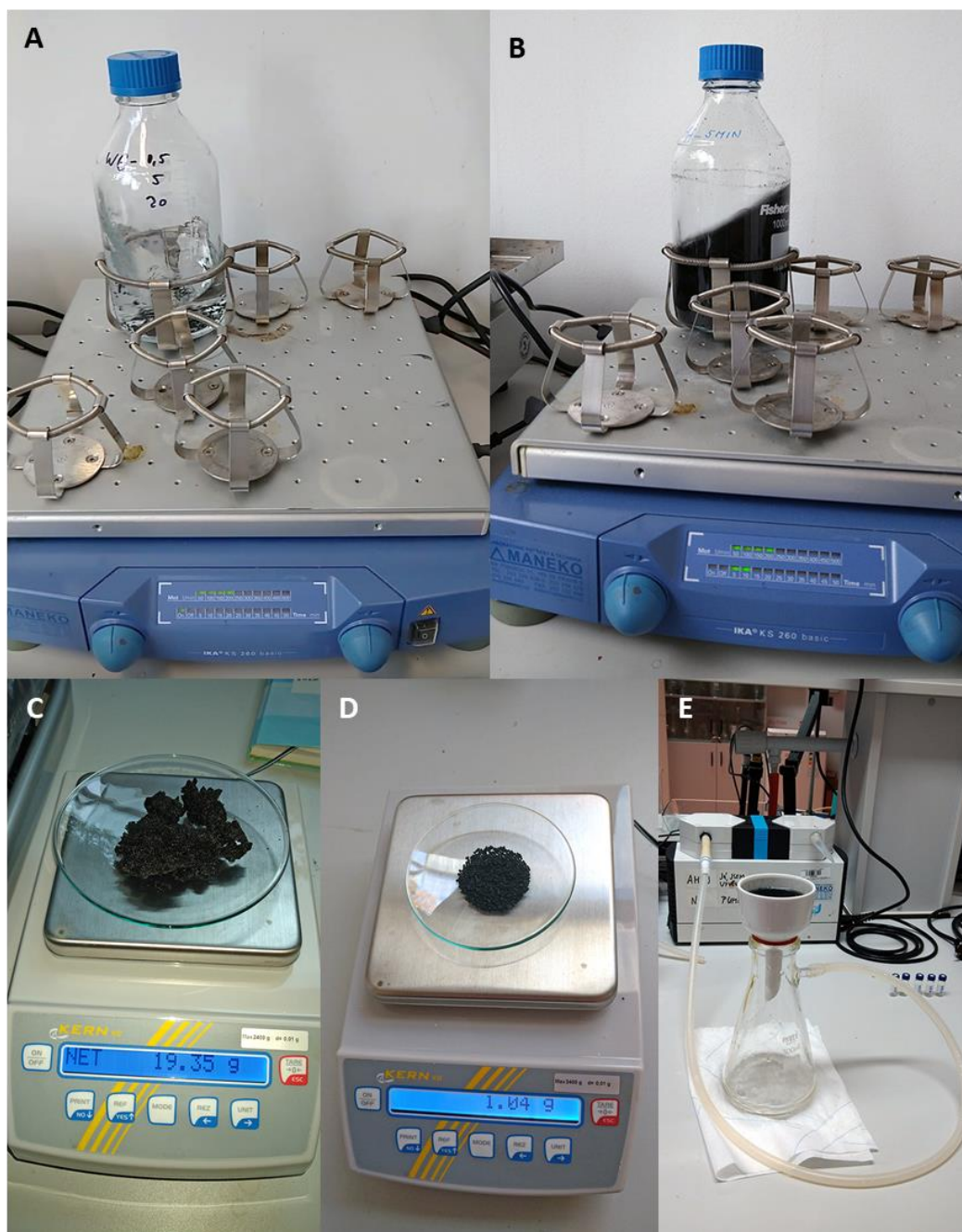
Tab. 2: Seznam mikropolutantů použitých za účelem fortifikace vstupní vody

Název	Charakteristika	Účel použití	Vstupní koncentrace [µg/l]
Naproxen	anion, nepolární	nesteroidní protizánětlivé léčivo	1
Carbamazepin	neutrální, nepolární	antiepileptikum	1
Metoprolol	kation, nepolární až středně polární	léky na vysoký krevní tlak	1
Simazin	kation, vysoce polární	neselektivní herbicid, hojně používaný na ochranu řady zemědělských plodin, strukturou podobný atrazinu	1

Pro sorpční test byla použita navážka **1 g aktivního sorbentu v suchém stavu**. Jelikož je materiál ArtSand dodávaný zavodněný, byla nejprve z homogenního vlhkého materiálu stanovena sušina. Při výpočtu potřebné navážky zavodněného materiálu ArtSand bylo vycházeno ze zjištěného údaje o množství sušiny a z údaje od výrobce, že hmotnostní poměr aktivního sorbentu a tzv. pomocného nosiče (materiál, na který je navázán aktivní sorbent) ve výsledné směsi je 1:1. Potřebné množství granulovaného aktivního uhlí bylo propláchnuto v destilované vodě za účelem odstranění drobného prachu a případných nečistot, následně bylo vysušeno a dávkováno v suchém stavu.

Do skleněných lahví (Fisherbrand) o objemu 1000 ml bylo odměřeno **500 ml obohacené vstupní vody**. Lahve byly umístěny na třepáčku (200 kmitů/min) a byl nadávkován 1 g aktivního sorbentu (*uvedená hmotnost představuje hodnotu v suchém stavu*). **V časech 30 s, 2 min, 5 min, 10 min a 20 min** byl odebrán vzorek, který byl ihned přefiltrován přes skleněný filtr 0,4 µm do skleněné lahve (Fisherbrand) a uschován na analýzu na hmotnostním spektrometru s vysokým rozlišením (SCIEX X500R QTOF Systém). Současně byl ve vzorcích stanoven celkový organický uhlík (Jena MULTI N/C 2100S) a změřena absorbance při 254 nm (spektrofotometr Hach DR6000).





Obr. 2: Průběh sorpčního experimentu s fortifikovanou předupravenou vodou z Lužnice: A) granulované aktivní uhlí ve směsi s vodou na třepačce; B) materiál ArtSand ve směsi s vodou na třepačce; C) navážka zavodněného materiálu ArtSand; D) navážka granulovaného aktivního uhlí v suchém stavu; E) filtrace materiálu ArtSand přes skleněný filtr

1.2 Výsledky

Sorpční testy byly v první fázi vyhodnoceny na základě obecných analytických stanovení, konkrétně celkového organického uhlíku (TOC) a absorpance při 254 nm (A 254). Výsledky jsou uvedeny v Tab. 3 – 5 pro jednotlivé sorbenty a na Obr. 3 a 4.

Tab. 3: Granulované aktivní uhlí - výsledky sorpčních testů s předupravenou vodou z Lužnice obohacenou mikropolutanty: porovnání poklesu A 254 a TOC při různých kontaktních časech.

Označení vzorku	Kontaktní čas [min]	A 254	A 254 [%]	TOC [mg/l]	TOC [%]
SVM*	0	0,066	100	10,4	100
GAU_0,5	0,5	0,085	128	13,3	128
GAU_2	2	0,064	97	12,0	116
GAU_5	5	0,061	91	10,7	103
GAU_10	10	0,060	90	9,40	91
GAU_20	20	0,070	106	11,6	112

*SVM = vstupní voda obohacená mikropolutanty

Tab. 4: Nový materiál ArtSand - výsledky sorpčních testů s předupravenou vodou z Lužnice obohacenou mikropolutanty: porovnání poklesu A 254 a TOC při různých kontaktních časech.

Označení vzorku	Kontaktní čas [min]	A 254	A 254 [%]	TOC [mg/l]	TOC [%]
SVM*	0	0,066	100	10,4	100
AS_0,5	0,5	0,042	63	10,5	101
AS_2	2	0,034	52	8,69	84
AS_5	5	0,030	46	10,7	103
AS_10	10	0,026	40	10,5	101
AS_20	20	0,012	19	8,95	86

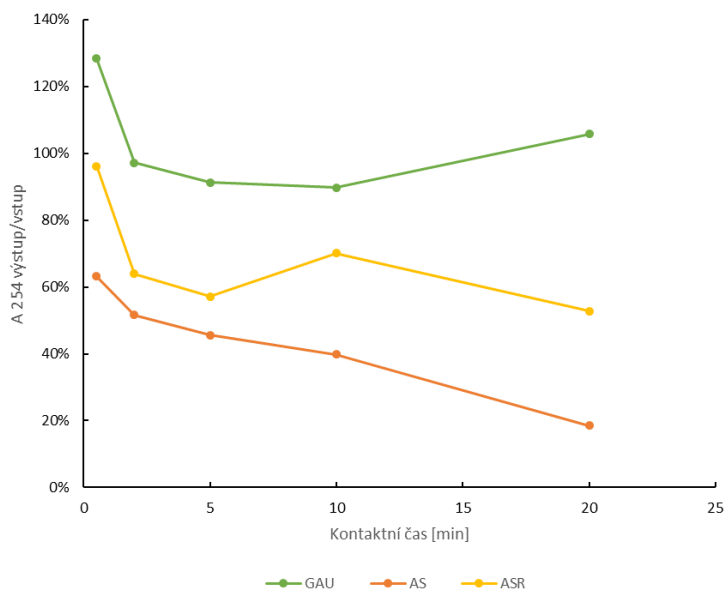
*SVM = vstupní voda obohacená mikropolutanty

Tab. 5: Regenerovaný materiál ArtSand - výsledky sorpčních testů s předupravenou vodou z Lužnice obohacenou mikropolutanty: porovnání poklesu A 254 a TOC při různých kontaktních časech.

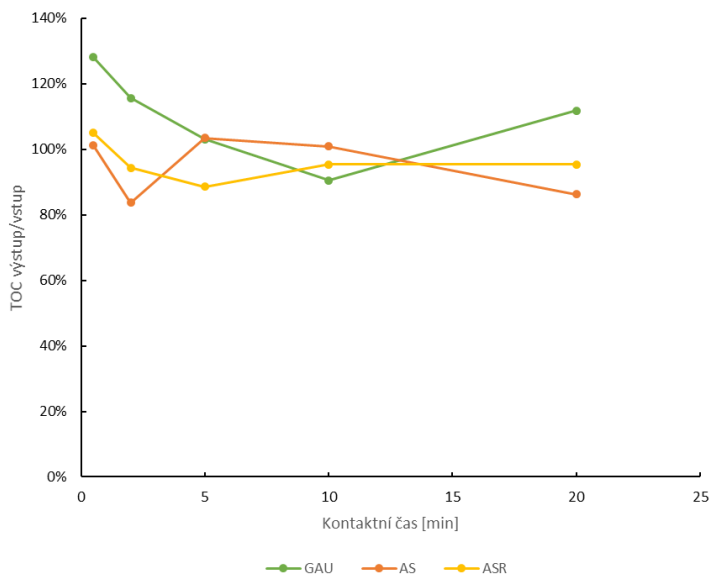
Označení vzorku	Kontaktní čas [min]	A 254	A 254 [%]	TOC [mg/l]	TOC [%]
SVM*	0	0,066	100	10,4	100
ASR_0,5	0,5	0,064	96	10,9	105
ASR_2	2	0,042	64	9,79	94
ASR_5	5	0,038	57	9,20	89
ASR_10	10	0,047	70	9,90	95
ASR_20	20	0,035	53	9,90	95

*SVM = vstupní voda obohacená mikropolutanty





Obr. 3: Výsledky vsádkových sorpčních testů s granulovaným aktivním uhlím (GAU), novým materiálem ArtSand (AS) a regenerovaným materiálem ArtSand (ASR): porovnání hodnot absorbance A 254 pro různé kontaktní časy



Obr. 4: Výsledky vsádkových sorpčních testů s granulovaným aktivním uhlím (GAU), novým materiálem ArtSand (AS) a regenerovaným materiálem ArtSand (ASR): porovnání hodnot celkového organického uhlíku (TOC) pro různé kontaktní časy

Při porovnání nového a regenerovaného materiálu ArtSand a granulovaného aktivního uhlí WG-12 bylo z hlediska absorpce A 254 nejlepších výsledků dosaženo s novým materiálem ArtSand. Už po době kontaktu 0,5 min poklesla absorpce na 63 % původní hodnoty. V rámci regenerovaného materiálu Art Sand bylo obdobného poklesu dosaženo až po době kontaktu 2 min. Po 20 min byl u nového materiálu ArtSand zaznamenán pokles absorpce na 20 % počáteční hodnoty, u regenerovaného pouze na 50 %. V případě granulovaného uhlí bylo nejlepšího výsledku dosaženo po době kontaktu 10 min, i v tomto případě však naměřená absorpce poklesla pouze na 90 % původní hodnoty. V případě celkového organického uhlíku k poklesu hodnot v podstatě nedocházelo, u všech třech materiálů se naměřené hodnoty pohybovaly kolem hodnoty naměřené v surové vodě.

V rámci analýzy na hmotnostním spektrometru s vysokým rozlišením (SCIEX X500R QTOF Systém) byly ve všech vzorcích detekovány 4 sledované mikropolutanty. Naměřené koncentrace jednotlivých látek (naproxen, carbamazepin, metoprolol, simazin) jsou uvedené v tabulkách 6 – 9 níže. Porovnání jednotlivých materiálů je patrné z grafů na Obr. 5.



Tab. 6: Výsledky sorpčních testů pro naproxen (koncentrace naproxenu stanovená ve vstupní vodě byla 1170 ng/l)

Kontaktní čas [min]	GAU			AS			ASR		
	výstupní koncentrace [ng/l]	účinnost odstranění [%]	účinnost odstranění [ng/g]	výstupní koncentrace [ng/l]	účinnost odstranění [%]	účinnost odstranění [ng/g]	výstupní koncentrace [ng/l]	účinnost odstranění [%]	účinnost odstranění [ng/g]
0,5	1260	0	0	<100	>91	>535	160	86	505
2	990	15	90	<100	>91	>535	<100	>91	>535
5	940	20	115	<100	>91	>535	<100	>91	>535
10	660	44	255	<100	>91	>535	<100	>91	>535
20	510	56	330	<100	>91	>535	<100	>91	>535

Tab. 7: Výsledky sorpčních testů pro carbamazepin (koncentrace carbamazepinu stanovená ve vstupní vodě byla 1480 ng/l)

Kontaktní čas [min]	GAU			AS			ASR		
	výstupní koncentrace [ng/l]	účinnost odstranění [%]	účinnost odstranění [ng/g]	výstupní koncentrace [ng/l]	účinnost odstranění [%]	účinnost odstranění [ng/g]	výstupní koncentrace [ng/l]	účinnost odstranění [%]	účinnost odstranění [ng/g]
0,5	1380	7	50	430	71	525	700	53	390
2	1360	8	60	110	93	685	450	70	515
5	1240	16	120	20	>97	>715	170	89	655
10	1100	26	190	<50	>97	>715	130	91	675
20	800	46	340	<50	>97	>715	60	96	710



Tab. 8: Výsledky sorpčních testů pro metoprolol (koncentrace metoprololu stanovená ve vstupní vodě byla 1270 ng/l)

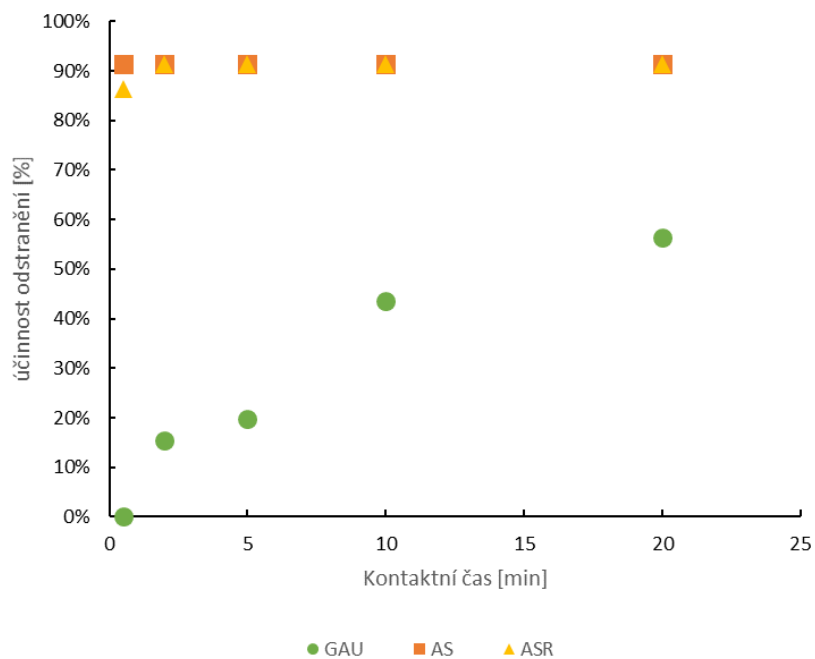
Kontaktní čas [min]	GAU			AS			ASR		
	výstupní koncentrace [ng/l]	účinnost odstranění [%]	účinnost odstranění [ng/g]	výstupní koncentrace [ng/l]	účinnost odstranění [%]	účinnost odstranění [ng/g]	výstupní koncentrace [ng/l]	účinnost odstranění [%]	účinnost odstranění [ng/g]
0,5	1200	6	35	410	68	430	550	57	360
2	1070	16	100	150	88	560	270	79	500
5	1160	9	55	40	97	615	110	91	580
10	840	34	215	<20	>98	>625	80	94	595
20	760	40	255	<20	>98	>625	<20	>98	>625

Tab. 9: Výsledky sorpčních testů pro simazin (koncentrace simazinu stanovená ve vstupní vodě byla 950 ng/l)

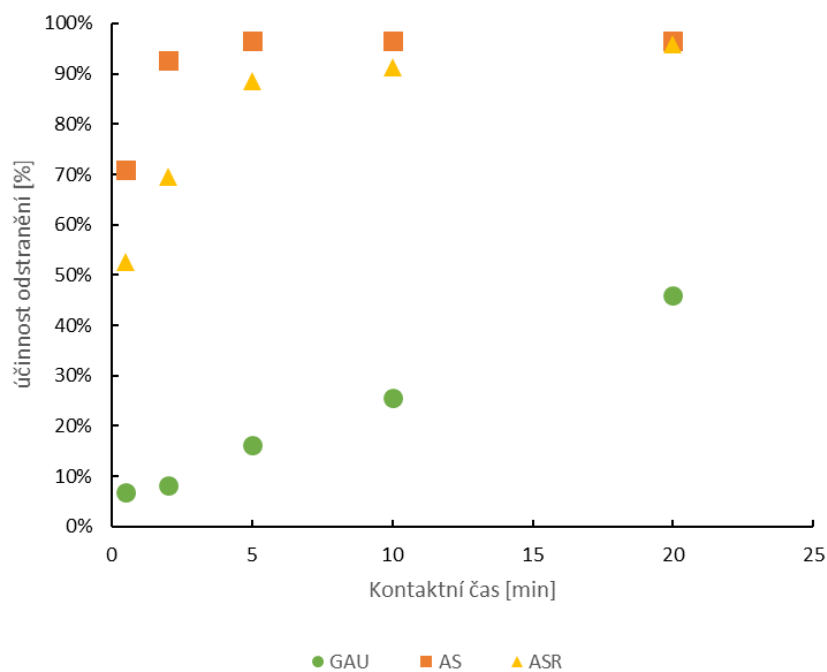
Kontaktní čas [min]	GAU			AS			ASR		
	výstupní koncentrace [ng/l]	účinnost odstranění [%]	účinnost odstranění [ng/g]	výstupní koncentrace [ng/l]	účinnost odstranění [%]	účinnost odstranění [ng/g]	výstupní koncentrace [ng/l]	účinnost odstranění [%]	účinnost odstranění [ng/g]
0,5	1050	0	0	300	68	325	500	47	225
2	1030	0	0	100	89	425	260	73	345
5	940	1	5	40	96	455	90	91	430
10	840	12	55	30	97	460	80	92	435
20	610	36	170	30	97	460	50	95	450



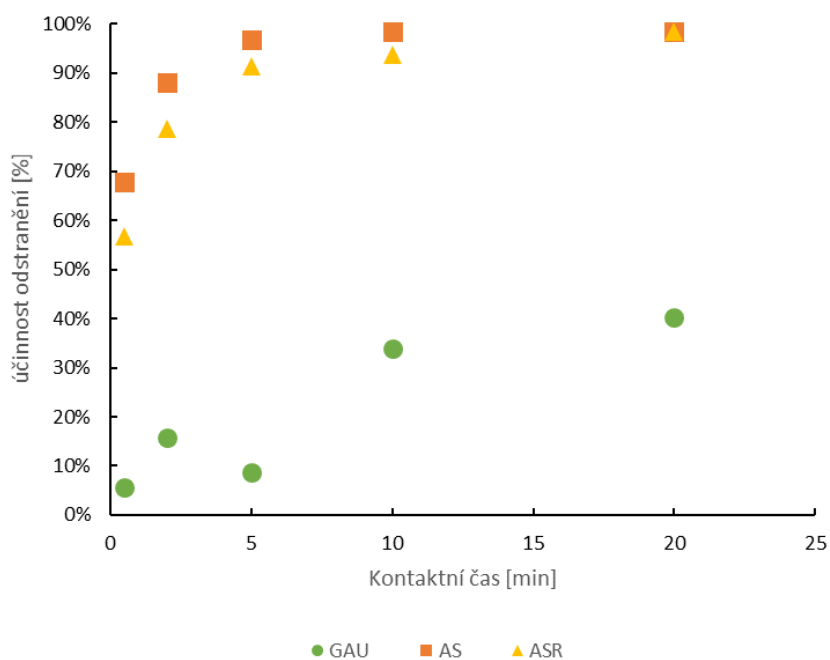
A) Naproxen



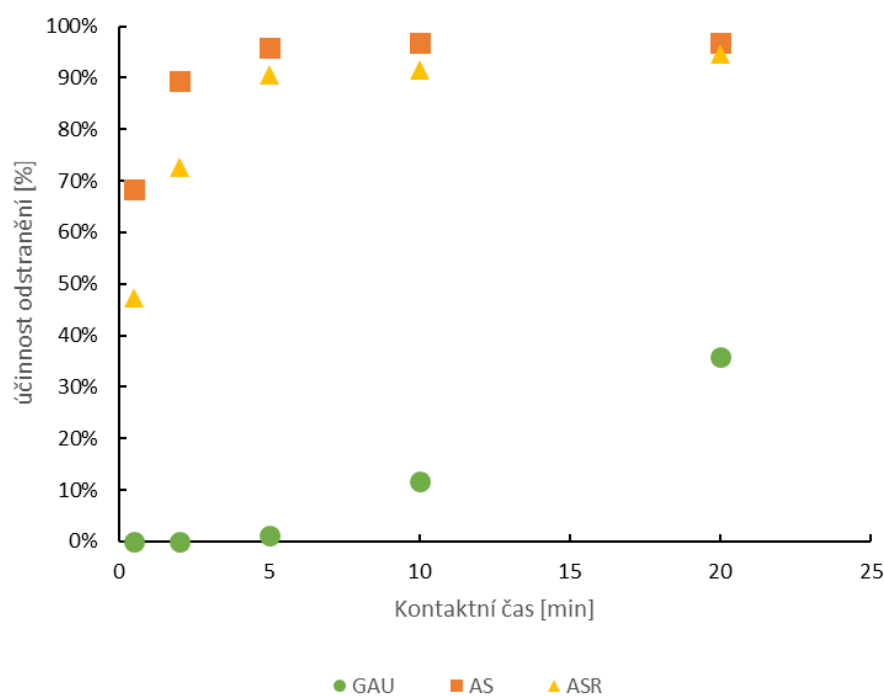
B) Carbamazepin



C) Metoprolol



D) Simazin



Obr. 5: Výsledky sorpčních testů pro sledované mikropolutanty: A) naproxen, B) carbamazepin, C) metoprolol, D) simazin

Z grafů je patrné, že jednoznačně nejlepších výsledků bylo dosaženo s novým materiálem ArtSand a to bez ohledu na dobu kontaktu. Nejrychleji se sorboval naproxen, u kterého byla již po půl minutě zaznamenána účinnost odstranění vyšší než 91 %, což odpovídalo spodnímu limitu detekce použité analytické metody. Po době kontaktu 5 min byla u všech sledovaných látek zaznamenána účinnost odstranění vyšší než 90 %. Už po 2 minutách je však zaznamenána účinnost velmi vysoká a 90 % se blíží (metoprolol 88 %, simazin 89 %, ostatní nad 90 %).

Regenerovaný materiál ArtSand dosahuje o něco horších výsledků v případě kratších časů kontaktu, účinnost je však i v tomto případě velmi vysoká. Při době kontaktu 5 min dosahovala účinnost odstranění u třech sledovaných látek více jak 90 %, v případě carbamazepinu to bylo 89 %. Při době kontaktu 2 min byly sledované látky odstraněny s více jak 70% účinností, v případě naproxenu dosáhla účinnost i při tomto kratším čase 91 %. Po 20 minutách sorpce jsou výsledky zaznamenané pro nový a regenerovaný materiál ArtSand v podstatě srovnatelné.

V případě granulovaného aktivního uhlí WG-12 byly naměřené účinnosti výrazně nižší než v případě materiálu ArtSand a to bez ohledu na dobu kontaktu. Při době kontaktu 5 min byl zaznamenán nejlepší výsledek pro naproxen (20% účinnost) a carbamazepin (16% účinnost), u ostatních dvou látek byl zaznamenán jen minimální (metoprolol) nebo žádný (simazin) pokles koncentrace. Při době kontaktu 20 min bylo u většiny látek dosaženo účinnosti odstranění na úrovni 40 – 50 %, v případě simazinu pouze 36 %.

Pokud porovnáme jednotlivé materiály a účinnosti odstranění dosažené při době kontaktu 10 minut, lze konstatovat, že regenerovaný materiál ArtSand dosahuje pro sledované látky hodnot účinnosti v rozsahu 92 – 100 % ve srovnání s novým materiálem ArtSand (největší rozdíl byl zaznamenaný pro metoprolol). Granulované aktivní uhlí dosahuje pro sledované látky hodnot účinnosti odpovídající pouze 12 – 47 % ve srovnání s novým materiálem ArtSand (nejhorší výsledek byl zaznamenaný pro simazin).

