

Marek Mołczan

Usuwanie domieszek organicznych z wody na węglach aktywnych w procesach adsorpcji i biodegradacji

O specyficznych właściwościach węgla aktywnych wykorzystywanych do uzdatniania wód decyduje ich rozbudowana struktura wewnętrzna, cechująca się dużą – sięgającą setek metrów kwadratowych na gram – powierzchnią właściwą. Średnice kapilar tworzących porowatość wewnętrzną ziaren węgla decydują o powinowactwie węgla do usuwania z wody cząstek o określonej wielkości, od rozmiarów pojedynczych cząsteczek chemicznych (mikropory) do komórek mikroorganizmów (makropory) [1]. Zdolność materiałów filtracyjnych, a w szczególności węgla aktywnego, do zatrzymywania niesionych z wodą mikroorganizmów skutkuje włączeniem skumulowanej biomasy w złożony mechanizm wzajemnych oddziaływań fazy stałej (powierzchnia ziarna, komórka, wytracone zanieczyszczenia) oraz rozpuszczonych w wodzie domieszek. Wraz ze stopniowym wyczerpywaniem pojemności węgla biomasa może przejmować jego funkcje, sorbując substancje obecne w wodzie, a ponadto przetwarzając je częściowo na swój budulec oraz produkty przemian biochemicznych dostarczających komórkom energii.

Materiały i metodyka badań

Badania prowadzono w oparciu o wodę infiltracyjną uzdatnianą w Zakładzie Produkcji Wody „Na Grobli” we Wrocławiu. Wodę do badań pobierano po napowietrzeniu w skali technicznej i kierowano do stacji doświadczalnej zlokalizowanej na terenie zakładu. Tam poddawano ją filtracji przez katalityczne złożę piaskowe o wysokości 1,5 m z prędkością około 2,2 m/h. Tak przygotowaną wodę, pozbawioną większości typowych dla niej zanieczyszczeń (żelazo i mangan) wykorzystywano do filtracji przez złoża granulowanych węgli aktywnych. Podstawowe parametry wody podawanej na kolumny węglowe zawiera tabela 1. W badaniach wykorzystano dwa odmienne, pod względem struktury i wielkości porów, granulowane węgle aktywne:

– produkowany na bazie węgla kamiennego węgiel WD-ekstra o granulacji 1,2 mm, którego większość powierzchni właściwej przypada na mikropory (węgiel A, tab.2).

– produkowany we Francji na bazie węgla drzewnego węgiel PICABIOL, charakteryzujący się zwiększonym udziałem mezo- i makroporów. Obok znacznej powierzchni właściwej, przypadającej również głównie na mikropory, ma on rozbudowaną strukturę kapilar o średnicach zdecydowanie większych od rozmiarów cząsteczek chemicznych, a nawet komórek mikroorganizmów (węgiel B, tab.2).

Tabela 1. Charakterystyka wody kierowanej na kolumny węgla aktywnego

Parametr, jednostka	Min.	Maks.	Śr.
Temperatura, °C	9,8	13,0	11,3
pH,–	6,7	7,5	7,0
Zasadowość ogólna, val/m ³	3,0	3,1	3,0
Żelazo ogólne, gFe/m ³	0,05	0,17	0,1
Mangan, gMn/m ³	0,02	0,06	0,04
RWO (OWO)*, gC/m ³	3,65	4,36	3,87
Tlen rozpuszczony, gO ₂ /m ³	7,9	9,3	8,5
Azot amonowy, gN/m ³	0,02	0,06	0,03
Azot azotanowy, gN/m ³	0,12	1,0	0,34
Azot organiczny, gN/m ³	0,11	0,54	0,28
Fosforany, gP/m ³	0,01	0,023	0,015
Fosfor organiczny, gP/m ³	0,0	0,12	0,02

* w wodzie poddanej filtracji nie obserwowano istotnych różnic między wartościami OWO i RWO

Przed przystąpieniem do pracy świeży węgiel poddano hydratacji w wodzie redestyloowanej przez 3+7 d, odpłukując jednocześnie pył węglowy. Przed zasypaniem do kolumn filtracyjnych węgiel sterylizowano w autoklawie (0,1 MPa, 121 °C) przez 1 godzinę, a następnie po zasypaniu złoża przemywano roztworem dwutlenku chloru o stężeniu około 30 gClO₂/m³.

Badania prowadzono w dwóch kaskadach kolumn filtracyjnych, z których każdą – składającą się z trzech szeregowo połączonych jednostek o wysokości 40 cm – wypełniono jednym rodzajem węgla (A lub B). W każdej kolumnie umieszczono 20 cm złoża węglowego na 3-centymetrowej podsypce żwirowej. Pomiędzy kolumnami zamontowano zawory

Tabela 2. Charakterystyki stosowanych granulowanych węgli aktywnych

Parametr	A (WD-ekstra)	B (PICABIOL)
Producent	GRYFSKAND (Polska)	PICA (Francja)
Surowiec	węgiel kamienny	węgiel drzewny
Charakterystyka ziaren: kształt	regularny (walec)	nieregularny (łamany)
wymiar ziarna, mm	średnica 1,2 długość 1,0+2,0	0,8+1,0
WR	1,2+1,5	<2,1
Gęstość nasypowa w stanie powietrznie suchym, kg/m ³	462	423
Powierzchnia właściwa, m ² /g	690	1500
Objętość porów, cm ³ /g	1,1	1,2
Porowatość międzyziarnowa, %	36	40
		w ekspansji 47,7
Odczyn wyciągu wodnego	zasadowy	kwasowy

odcinające oraz spustowe umożliwiające pobór próbek wody z każdego etapu filtracji. Przewidziano też możliwość poboru próbek węgla. Filtry węglowe zasilano wodą wstępnie oczyszczoną (infiltracja – napowietrzanie – filtracja na złożu piaszkowym) w kierunku z dołu ku górze. Umieszczona pod warstwą węgla warstwa podsypki żwirowej, zamknięta w stożku podstawy kolumny, zapewniła równomierne obciążenie powierzchni złoża węglowego. Kierunek przepływu wody z dołu ku górze stosowany jest rzadko, jednakże w odniesieniu do filtrów biologicznie aktywnych jest uzasadniony łatwiejszym usuwaniem gazowych produktów rozkładu biologicznego materii organicznej, które pozostając w złożu mogą tłumić przepływ, a także większą pojemnością na zanieczyszczenia wytrącające się w złożu, co jest ważne w wypadku filtrów o wymaganym długim cyklu pracy. Podstawowe parametry kolumn i złoża filtracyjnych oraz warunki ich zasilania podano w tabeli 3.

Wartość obciążenia hydraulicznego złoża węglowych ($6 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$) ustalono w badaniach wstępnych wychodząc z założenia, iż powinna ona mieścić się w zakresie typowych prędkości filtracji stosowanych w oczyszczaniu wody, nie powinna destabilizować statyki złoża w warunkach przepływu od dołu ku górze, a wraz z przyjętymi wysokościami złoża powinna dać możliwość obserwacji frontu sorpcji. Odmienne struktury węgla A i B powodowały, iż niewielka różnica ich gęstości nasypowych w stanie suchym po hydratacji ulegała powiększeniu. Skutkiem tego węgiel B, w przeciwieństwie do węgla A, zachowywał początkową wysokość warstwy – przy zasilaniu od dołu – tylko przy skrajnie niskich prędkościach filtracji. Dla przyjętego obciążenia hydraulicznego wynoszącego $6 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ ekspansja węgla GWA-B osiągnęła 15%, nie spowodowało to jednak naruszenia statyki złoża.

Zakres oraz częstość analiz składu wody wykonywanych po kolejnych etapach filtracji uzależniono od wagi poszczególnych parametrów służących do opisu zjawisk zachodzących podczas kontaktu wody z granulowanym węglem aktywnym oraz możliwych szybkości zmian tych parametrów w układzie oczyszczania wody. Do najistotniejszych zjawisk należą adsorpcja i biodegradacja, związane z usuwaniem

związków węgla opisywanych wartością wskaźnika OWO (lub RWO). Pozostałymi analizowanymi wskaźnikami były substraty, tj. tlen, azot amonowy (410 nm), azot azotanowy (410 nm), fosforany (700 nm) oraz produkty biodegradacji, tj. dwutlenek węgla (wyznaczony na podstawie zmian pH i zasadowości), a także azot azotynowy (520 nm), azot Kjeldahla (410 nm) i fosfor ogólny (700 nm), niezbędne do zamknięcia bilansu tych związków. Analizy mikrobiologiczne obejmowały oznaczenia ogólnej liczby bakterii psychrofilnych i mezofilnych oraz obserwacje mikroskopowe. Jako typowe domieszki uzdatnianej wody oznaczano zawartość związków żelaza (II) i (III) (510 nm) i manganu (525 nm). Kontrolowano też pH i temperaturę wody. Węgiel organiczny mierzono trzykrotnie, a pozostałe parametry raz w tygodniu.

Oznaczenia kolorymetryczne wykonano na spektrofotometrze UV VIS 1202 SHIMADZU przy długości drogi świetnej 5 cm. Ogólny węgiel organiczny oznaczono metodą termiczną na analizatorze TOC-5050 SHIMADZU. Spalanie próby prowadzono na katalizatorze platynowym w atmosferze tlenu, pod ciśnieniem 0,5 MPa. Oznaczano dwie formy węgla, tj. ogólny węgiel organiczny (OWO) oraz rozpuszczony węgiel organiczny (RWO). Próbki do oznaczenia OWO przygotowywano w sposób tradycyjny, wprowadzając sterylnie około 10 cm^3 wody do szklanej próbówki (mytej kilkakrotnie w mieszaninie chromowej, wodzie redestylowanej oraz przepłukanej badaną próbą) i utrwalając przez zakwaszenie kwasem solnym (1+1) do pH=2. Zamknięte szczelnie korkiem próbówki przechowywano w lodówce w temperaturze $4 \text{ }^\circ\text{C}$ aż do oznaczenia, przez czas nie dłuższy niż 4 doby. Przed samym oznaczeniem z próbek usuwano węgiel nieorganiczny w postaci CO_2 (pH=2) przez jego odpędzenie azotem w czasie około 10 minut. Przygotowanie próbek do oznaczenia RWO różniło się od preparowania próbek do oznaczania OWO procedurą wstępnej filtracji, mającej na celu oddzielenie frakcji węgla rozpuszczonego (RWO) od węgla pozostającego w zawiesinie (ZWO). Zgodnie z metodyką [2], do filtracji użyto teflonowych membran o porach $0,45 \text{ }\mu\text{m}$, hydrofilizowanych etanolem, a następnie odpłukiwanych wodą redestylowaną oraz analizowaną próbką. Błąd analizy wynosił $\pm 0,05 \text{ g/Cm}^3$.

Tabela 3. Parametry kolumn i złoża filtracyjnych

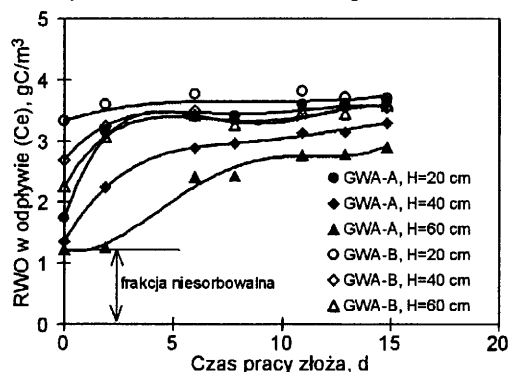
Parametr, jednostka	Piasek	Węgiel A	Węgiel B
Woda zasilająca	woda infiltracyjna po napowietrzeniu	woda infiltracyjna po napowietrzeniu, odzeleniu i odmanganieniu na filtrze piaszkowym	
Kierunek przepływu, –	z góry ku dołowi	z dołu ku górze	z dołu ku górze
Średnica kolumny, cm	10,0	3,0	3,0
Wysokość kolumny, m	2,5	0,4	0,4
Liczba kolumn, –	1	3	3
Wysokość warstwy, cm	150	20	20
Liczba warstw, –	1	3	3
Objętość warstwy, dm^3	11,8	0,14	0,14
Objętość wszystkich warstw, dm^3	11,8	0,42	0,42
Prędkość filtracji, m/h	2,2	6,0	6,0
Wydajność, dm^3/h	17,0	4,2	4,2
Wysokość warstwy w ekspansji, cm	–	20,0	23,0
Wielkość ekspansji, %	–	0	15,0
Czas kontaktu ze złożem w spoczynku, min	42	0+20 cm – 2,0 0+40 cm – 4,0 0+60 cm – 6,0	0+20 cm – 2,0 0+40 cm – 4,0 0+60 cm – 6,0
Czas kontaktu ze złożem w ekspansji, min	–	0+20 cm – 2,0 0+40 cm – 4,0 0+60 cm – 6,0	0+23 cm – 2,3 0+46 cm – 4,6 0+69 cm – 6,9

Niezależnie od analiz fizyczno-chemicznych wody, po 104 dobach pracy złóż węglowych pobrano próbki węgla aktywnego i poddano je obserwacjom mikroskopowym przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego JSM 5800 LV firmy JEOL. W obserwacjach tych porównano obraz powierzchni ziaren węgla A i B, pobranych z dolnych partii złoża, w odniesieniu do wzorcowych, surowych próbek obu węgla. Próbkę materiału pokrytego błoną biologiczną, pozostającą ponadto w stanie wilgotnym, wymagały specjalnego preparowania, umożliwiającego ich obserwację za pomocą mikroskopu elektronowego. Preparatyka ta polegała na dwugodzinnym utrwalaniu w 2% roztworze aldehydu glutarowego w buforze kakodylowym, odwadnianiu w tzw. szeregu alkoholowym, tzn. przetrzymywaniu próbek po 30 min w mieszaninie alkoholu etylowego 99,8% i wody, przy zastosowaniu zmiennych proporcji obu składników i malejącego udziału wody od 1:9 do 9:1, końcowym dwugodzinnym przebywaniu prób w czystym alkoholu absolutnym oraz pozostawieniu próbek w odkrytych naczynkach w celu odparowania alkoholu [3]. Ponieważ preparaty przeznaczono do obserwacji w mikroskopie skaningowym, nie było potrzeby kontrastowania próbek w roztworach metali ciężkich. Wyszuszone preparaty oraz próbki wzorcowe, które – będąc w stanie suchym i bez materiału biologicznego nie wymagały poddania wyżej opisanej preparatyce – przyklejono do stolików mikroskopowych przy pomocy przewodzącej pasty srebrnej i pokryto warstwą przewodzącą złota stosując do tego celu napyłarkę próżniową. Odpłukane ze złóż osady błony biologicznej oraz zawiesin zatrzymanych w przestrzeniach międzyziarnowych poddano obserwacjom w mikroskopie optycznym.

Dyskusja wyników

Właściwości adsorpcyjne węgla

Początkowa faza pracy świeżych złóż węglowych (rys.1) pozwala na dokonanie oceny ich właściwości adsorpcyjnych badanych w stosunku do oczyszczanej wody. Zgodnie z przewidywaniami, porównanie wypadło na korzyść węgla produkowanego z myślą o adsorpcji. Węgiel A usuwał ponad 70% RWO, natomiast węgiel B mniej niż 50%. Ponadto złożo o wysokości 60 cm okazało się zbyt niskie, aby możliwe było wyznaczenie wysokości frontu sorpcji oraz wielkości frakcji niesorbwalnej dla węgla makroporowatego. W odniesieniu do węgla mikroporowatego wysokość frontu sorpcji oceniono na około 50 cm, a wielkość frakcji niesorbwalnej na $1,3 \text{ gC/m}^3$, co stanowiło blisko 30% RWO. Należy podkreślić, iż odnotowana w teście wartość frakcji niesorbwalnej była największa spośród kilku – zmierzonych na przestrzeni roku – mieszczących się w zakresie $0,7+1,3 \text{ gC/m}^3$.



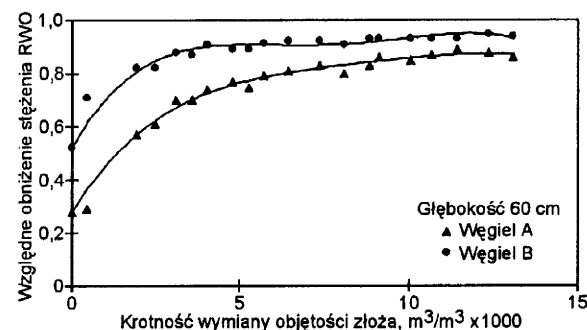
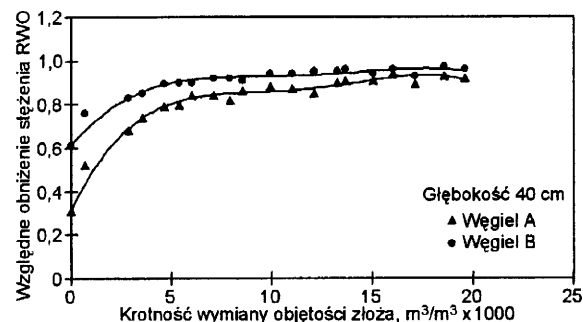
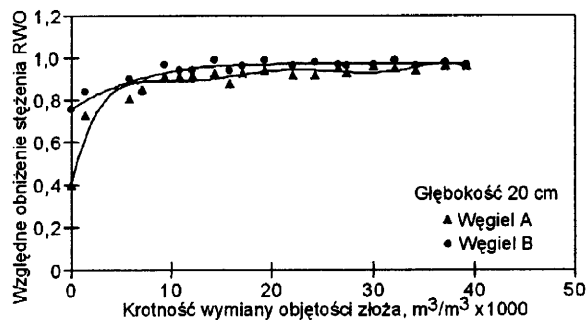
Rys. 1. Krzywe przebiega w początkowej fazie pracy złóż węgla A i B

Odpowiednio eksploatowane złoża węgla aktywnego A dają możliwość usunięcia z oczyszczanej wody ponad 70% RWO. Jest prawdopodobne, iż zastosowanie drugiego z testowanych węgla umożliwi uzyskanie podobnego efektu, jednak zapotrzebowanie adsorbentu będzie w tym przypadku istotnie większe.

Stan plateau

Podczas filtracji pojemność sorpcyjna warstwy węgla aktywnego ulega stopniowemu wyczerpywaniu, wartość stężenia RWO w odpływie zaczyna się stabilizować, a profil przebiega dąży do tzw. stanu plateau, w którym usuwanie węgla organicznego nie wykazuje żadnego trendu (waha się wokół wartości średniej). W stanie plateau adsorpcja uważana jest za całkowitą, a za każde zmniejszenie zawartości substancji organicznych poniżej stosunku $C_e/C_0=1,0$ odpowiedzialne są procesy inne niż adsorpcja. Obecny stan wiedzy pozwala stwierdzić, iż są to głównie procesy biochemiczne [4].

Początki wspomnianej stabilizacji – w zasadzie niezależnie od rodzaju węgla oraz wysokości warstwy – obserwowano po przefiltrowaniu około 5000 objętości złoża. W przedziale od 5000 do 20000 objętości złoża stężenie RWO w odpływie osiągało wartość stałą, a jej niewielkie wahania wiązały się ze zmiennością dopływu. Krzywe przebiega RWO (rys.2) pokazują, iż zarówno w fazie adsorpcji jak i stabilizacji odpływu węgiel A usuwał więcej substancji organicznych niż węgiel B. Różnica ta pogłębiała się wraz z wysokością warstwy filtracyjnej. Było to o tyle zaskakujące, że węgiel B – dysponujący znaczną powierzchnią tzw. miejsc chronionych – ma teoretycznie większe możliwości akumulowania biomasy odpowiedzialnej za usuwanie RWO w fazie plateau [5].



Rys. 2. Krzywe przebiega dla węgla A i B na różnych głębokościach

Mechanizmy usuwania RWO

Precyzyjna ocena ilości RWO usuwanego na drodze adsorpcji oraz w procesach biochemicznych zachodzących w złożach węgla aktywnego jest trudna. Służące temu testy ze znakowanymi izotopami substratem [4] nie znajdują zastosowania w wypadku badania wód naturalnych. Tym niemniej fazy cyklu pracy kolumny węglowej są na tyle dobrze poznane, że wiedza ta pozwala oszacować wartości frakcji usuwanych w poszczególnych procesach. Wychodząc z założenia, że w fazie *plateau* węgiel organiczny usuwany jest wyłącznie w procesach biochemicznych, możliwe jest wyznaczenie masy RWO ulegającej tym przemianom, a następnie odniesienie jej do pozostałych faz cyklu [6]. Oznacza to założenie stałej

wartości usuwania RWO na drodze biologicznej w całym cyklu pracy kolumny sorpcyjnej. Uproszczenie to jest dopuszczalne przy długich, sięgających roku, czasach obserwacji. Ponieważ omawiane badania trwały 104 doby, przy czym szczegółowej analizie poddano okres pierwszych 55 dób, w którym zachowywano stałe parametry hydrauliczne, to konieczne stało się uwzględnienie zmienności aktywności biologicznej przy dochodzeniu do fazy *plateau*. Szacując masy RWO usuwanego w poszczególnych procesach oparto się na następujących założeniach:

- w fazie *plateau* RWO usuwany jest wyłącznie w procesach innych niż adsorpcja w wewnętrznej strukturze węgla – głównie dzięki aktywności biologicznej,

- w fazie adsorpcji (poprzedzającej fazę *plateau*) aktywność biologiczna przyrasta liniowo od zera do maksimum osiąganego w fazie *plateau*,

- kryterium osiągnięcia fazy *plateau* stanowią obraz krzywej przebiecia, stabilizacja ogólnej liczby bakterii psychrofilnych w odpływie oraz poziom konsumpcji innych niż węgiel organiczny substancji biogennych.

Na rysunku 3 przedstawiono szacunkową ocenę masy RWO usuwanej na drodze adsorpcji oraz w innych – głównie biochemicznych – procesach w złożach węgla A i B, uzyskaną w oparciu o przedstawione wyżej założenia.

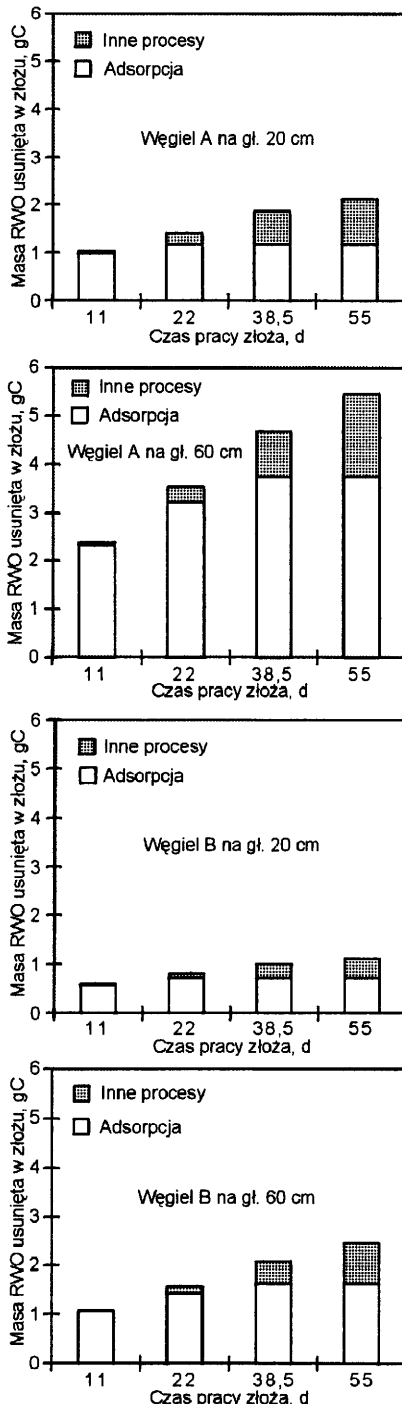
Zarówno w wypadku węgla mikro- jak i makroporowatego większość masy RWO usuwana była na drodze adsorpcji. Pomiedzy 22 a 40 dobą filtracji jej znaczenie stopniowo malało, a za dalszy systematyczny przyrost ładunku węgla organicznego usuwanego z wody odpowiedzialne były procesy inne niż adsorpcja w wewnętrznej strukturze węgla. Terminu procesy inne niż adsorpcja w wewnętrznej strukturze węgla użyto celowo, gdyż pomimo licznych dowodów na to, że w fazie *plateau* zasadnicze znaczenie mają procesy biochemiczne, istnieją też przesłanki do twierdzenia, iż równie istotna może być rola biosorpcji oraz adsorpcji na mineralnych i organicznych strukturach wypełniających przestrzeń międzyziarnowce złożów węglowych.

Masa RWO usuniętego w złożu węgla aktywnego A na poszczególnych wysokościach złoża była ponaddwukrotnie większa niż w wypadku węgla B. Odnosiło się to w równym stopniu do frakcji usuniętej dzięki adsorpcji, jak i dzięki procesom biochemicznym. Nie zaobserwowano dodatniego wpływu struktury węgla makroporowatego na zdolność do usuwania RWO w fazie *plateau*. Jednostkowe masy usuniętej materii organicznej po 55 dobach filtracji oceniono na 28 mgC/g złoża (w tym 19,2 mgC/g na drodze adsorpcji) w wypadku węgla A oraz 13,7 mgC/g złoża (w tym 9,2 mgC/g na drodze adsorpcji) w wypadku węgla B. W fazie *plateau* w 60 cm warstwie węgla aktywnego stężenie RWO zostało obniżone o 0,5 gC/m³ dla węgla A oraz o 0,23 gC/m³ dla węgla B.

Podatność na usuwanie RWO w błonie biologicznej

Znanych jest co najmniej kilka metod oceny podatności RWO na usuwanie z wody w procesach biochemicznych [7]. Standardowe testy mają charakter porcjowy i stosunkowo dobrze nadają się do oceny konkretnych substratów, czy nawet porównywania różnych wód zawierających składniki naturalne, jednak dają informację mniej wartościową w aspekcie technologicznym. W wypadku filtrów węglowych pracujących w fazie *plateau* zasadnicze znaczenie dla usuwania RWO mają:

- zawartość biodegradowalnej frakcji materii organicznej,
- ilość biomasy zawarta w złożu,

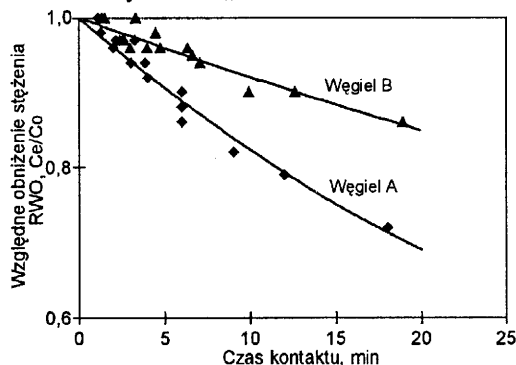


Rys. 3. Szacunkowa ocena masy RWO usuniętej na drodze adsorpcji oraz w innych procesach w złożach węgla A i B na różnych głębokościach

- czas kontaktu,
- skład chemiczny wody, a w szczególności obecność substancji biogennych.

Za optymalną proporcję RWO (a właściwie jego biodegradowalnej frakcji, tj. BRWO) do podstawowych biogenów uznaje się wartość C:N:P=100:10:1 [8]. W wypadku badanej wody wynosiła ona 100:9,6:0,4, co można uznać za zadowalające wiedząc, iż za C podstawiono wartość RWO, a nie BRWO. Woda charakteryzowała się również dostatkim tlenu, a jedynym mniej korzystnym parametrem była temperatura wynosząca przeciętnie 11,3 °C.

Podjętą próbę oceny bezwzględnej wartości RWO możliwego do usunięcia w błonie biologicznej filtrów węglowych oparto się na założeniu, iż przy wystarczająco długim czasie kontaktu cała możliwa do usunięcia frakcja RWO zostanie zatrzymana w części złoża i od tego miejsca nie będą już obserwowane zmiany stężenia węgla rozpuszczonego. Na rysunku 4 pokazano zależność względnego usunięcia RWO od czasu kontaktu. Pomimo iż wydłużenie czasu kontaktu dawało stopniowo coraz mniejsze efekty, to gabaryty złożeń oraz dostępne prędkości filtracji nie pozwoliły na osiągnięcie wspomnianej wyżej granicy. Przy najwyższym czasie kontaktu (dochożącym do 20 min) uzyskano 15% usunięcia RWO w złożu węgla B i 30% w złożu węgla A, przy czym możliwe było jeszcze zwiększenie tych wartości przez podniesienie wysokości złożeń. W badaniach opisanych w pracy [9], w korzystniejszych warunkach temperaturowych i stosując wstępne ozonowanie, uzyskano 35-40% obniżenia RWO. Analizując przebieg krzywej dla węgla A (rys.4) można przypuszczać, iż osiągnięcie podobnych efektów jest realne również w odniesieniu do wody z ZPW „Na Grobli”.

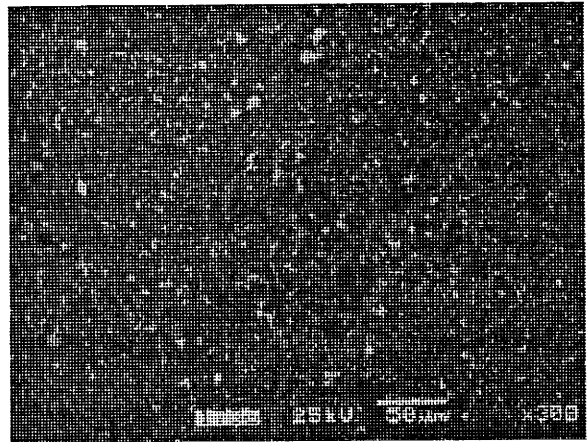


Rys. 4. Wpływ czasu kontaktu na zdolność do usuwania RWO w błonie biologicznej wytworzonej w złożach węgla A i B

Analizy mikroskopowe

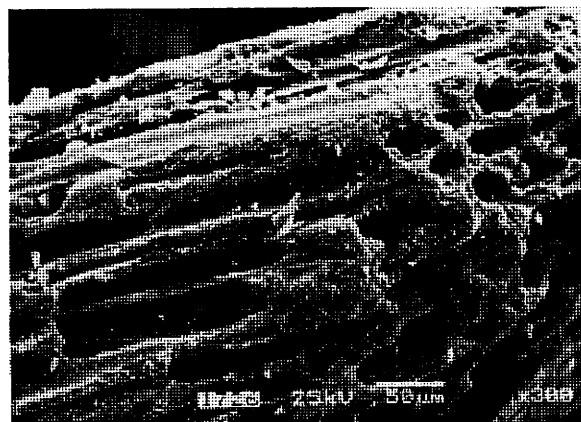
Analizując wyniki filtracji wody przez złoża węgla aktywnego nie znaleziono przyczyny, dla której węgiel predestynowany do pracy z wykorzystaniem aktywności biologicznej daje gorsze efekty usuwania RWO w fazie *plateau*, niż typowy węgiel adsorpcyjny. Odpowiedzi należy szukać w obrazach mikroskopowych powierzchni węgla oraz w analizie struktur wypełniających przestrzenie międzyziarnowe. Obrazy powierzchni ziaren węgla A i B dobrze ilustrują podstawowe różnice między oboma materiałami.

Węgiel A uzyskano poprzez zlepianie pyłu węgla kamiennego i wytłoczenie granul, ich suszenie, karbonizowanie i aktywowanie parą wodną w temperaturze 850+1000 °C. W obrazie mikroskopowym powierzchnia ziarna jest nierówna, pokryta luźno związanym pyłem węglowym, ma też nieliczne większe struktury w formie makropor o średnicach 5+20 μm (fot.1).



Fot. 1. Obraz powierzchni ziarna świeżego węgla A (x300)

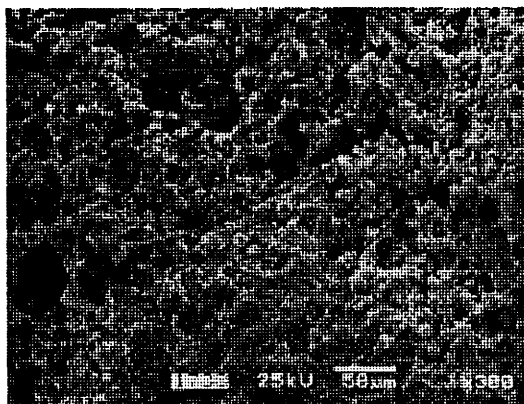
Węgiel B wypreparowano z węgla drzewnego i podobnie poddano aktywacji, zachowując jednak strukturę naturalnej tkanki naczyniowej drewna, tworzącej kapilary o średnicach 15+30 μm i grubości ścianek 2+4 μm (fot.2). Kapilary tworzą rozbudowaną strukturę makropor, których rozmiary umożliwiają wnikanie do ich wnętrza komórek mikroorganizmów. Wewnętrzne ściany kapilar charakteryzują się niezwykle gładkością i nawet przy powiększeniach powyżej 10000-krotnych nie dostrzega się istotnych nierówności. Ilości luźno związanego z powierzchnią ziarna pyłu węglowego są w wypadku węgla B znacząco mniejsze niż w wypadku węgla A.



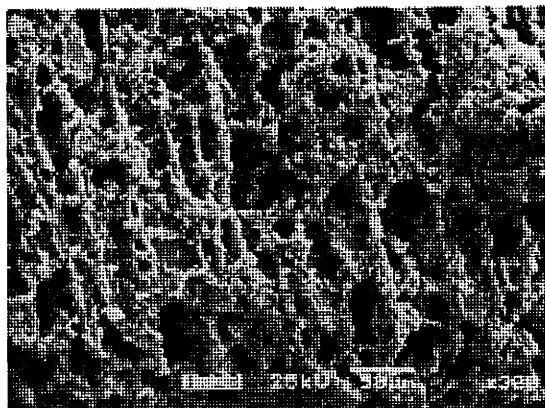
Fot. 2. Obraz powierzchni ziarna świeżego węgla B (x300)

Różnice w obrazie błony biologicznej pokrywającej powierzchnie ziaren obu węgla aktywnych były istotne. W wypadku węgla A błona pokrywała całą powierzchnię ziarna (fot. 3 i 5), natomiast znaczna część powierzchni węgla B (zwłaszcza gładkie, wewnętrzne ściany kapilar) były odsłonięte, a kolonie mikroorganizmów grupowały się na przełomach przegród, gdzie występowały większe nierówności podłoża (fot. 4 i 6).

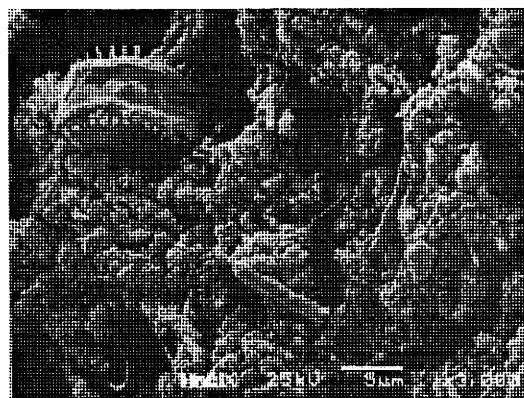
Obraz mikroskopowy pokazuje, że błona biologiczna tworzyła się tylko na zewnętrznej powierzchni ziarna, i to w miejscach cechujących się pewną chropowatością, i nawet wytworzenie przez bakterie typowych sieci pozakomórkowego śluzu polisacharydowego [3,8] (fot. 7 i 8) nie pomagało w kolonizacji niezwykle gładkich powierzchni struktury węgla drzewnego. Mikroorganizmy nie zasiedliły też wewnątrz makropor węgla B, pomimo iż ten typ struktury tworzy znaczną objętość tzw. miejsc chronionych, których obecność powinna sprzyjać rozwojowi biomasy, chroniąc ją przed niekorzystnym działaniem sił związanych z przepływem wody.



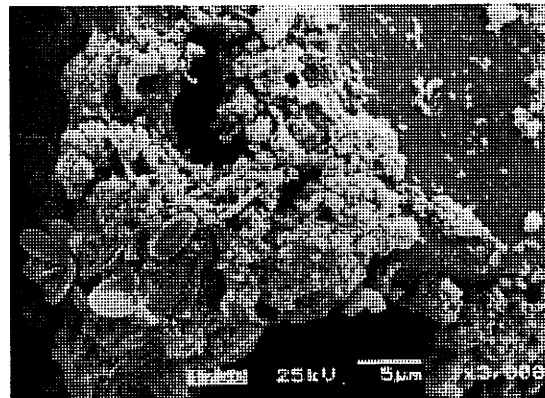
Fot. 3. Obraz błony biologicznej pokrywającej powierzchnię ziarna węgla A (x300)



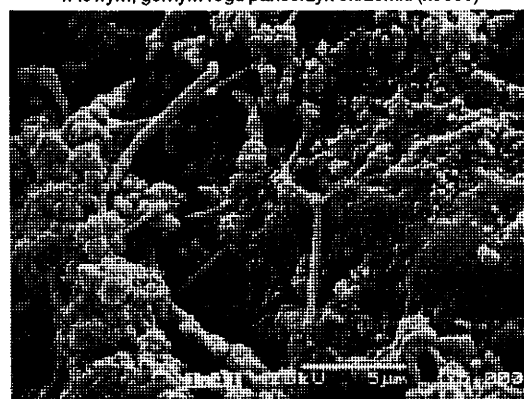
Fot. 4. Obraz kolonii mikroorganizmów pokrywających powierzchnię węgla B (x300)



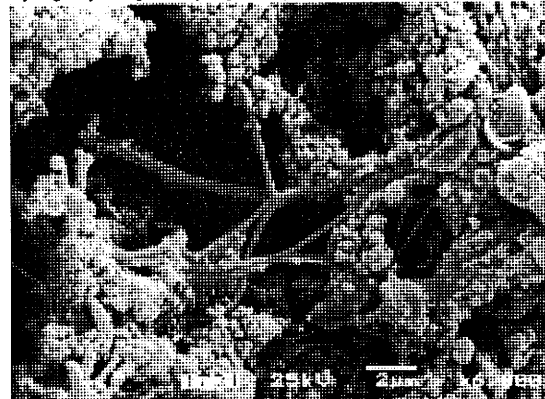
Fot. 5. Zbliżenie całkowicie pokrytej błoną biologiczną powierzchni węgla A; w lewym, górnym rogu pancerzyk okrzemki (x3000)



Fot. 6. Kolonia mikroorganizmów na przełomie przegrody kapilar węgla B; w prawym górnym rogu odkryta gładka powierzchnia wnętrza kapilary (x3000)



Fot. 7. Sieć pozakomórkowego śluzu bakteryjnego pomaga w utrzymaniu biomasy na powierzchni ziarna węgla A (x5000)



Fot. 8. Nici pozakomórkowego śluzu bakteryjnego łączą kolonie mikroorganizmów osiadłe na obrzeżach kapilary węgla B (x6000)

Wydaje się, iż mogą być dwie przyczyny kolonizacji mniejszej powierzchni węgla B niż węgla A, tj. zbyt gładkie powierzchnie kapilar oraz gorsza dostępność substratów we wnętrzu nieprzepływowych makropor. Być może spośród dwóch skrajnych tez, z których pierwsza mówi, iż wzrost biomasy w złożu węgla aktywnego stymulowany jest ilością miejsc chronionych [5], a druga stwierdza brak zależności aktywności biologicznej od typu węgla aktywnego [10], należało by wskazać trzecią – w kolonizacji złóż węgla liczy się charakter zewnętrznej powierzchni ziarna.

Wyniki obserwacji mikroskopowych potwierdzają analizy składu chemicznego osadu odpłukanego z przestrzeni międzyziarnowych złóż węgla A i B (tab.4). Trzeba podkreślić, że w osadzie tym prawdopodobnie nie znalazły się fragmenty błony biologicznej dobrze związanej z ziarnami węgla.

Procentowe udziały poszczególnych składników osadu były w wypadku obu złóż niemal jednakowe. Zawierał on 70%

Tabela 4. Charakterystyka osadów wypełniających przestrzenie międzyziarnowe węgla A (wartości odnoszą się do warstwy pierwszych 20 cm złoża)

Parametr, jednostka	Węgiel A	Węgiel B
Stężenie suchej masy osadu w odniesieniu do:		
objętości przestrzeni międzyziarnowych, g/m ³	13100	4660
1 g suchego węgla, mg/g	10,21	6,06
Sucha masa nieorganiczna, %	70,7	67,4
Sucha masa organiczna, %	29,3	32,6
Sucha masa Fe(OH) ₃ , %	58,3	56,8
Sucha masa OWO, %	9,7	13,0
Sucha masa fosforu ogólnego, %	2,0	2,6
Sucha masa azotu organicznego, %	0,85	0,87
Ogólna liczba kolonii bakterii w temp. 20 °C w 1 cm ³ przestrzeni międzyziarnowych, 1/cm ³ na 1 g suchego węgla, 1/g	6,2×10 ⁵ 4,8×10 ⁵	2,7×10 ⁵ 3,5×10 ⁵

masy mineralnej i 30% masy organicznej. Głównym składnikiem mineralnym były kłaczkki wodorotlenku żelaza, na którym zaadsorbowały się znaczne ilości fosforanów. Masa, a szczególnie stężenie osadu, były znacząco większe w złożu węgla A. Istotnie większa była również ogólna liczba bakterii, której poziom (10^5 1/cm³) odpowiadał wartościom podanym w pracy [9].

Obserwacje osadów zalegających w złożach badanych węgli w mikroskopie optycznym dały obraz złożonej biocenozy, zawierającej organizmy z różnych poziomów troficznych, od autotroficznych sinic, zielenic i okrzemek, przez heterotroficzne bakterie nitkowate, po organizmy cudzożywne (korzcionózki, wiciowce, orzęski), żerujące na martwej i żywej materii organicznej dwóch pierwszych grup, a nawet robaki obłe należące do wrotków i nicieni.

Wnioski

♦ Adsorpcja w złożu węgla aktywnego A umożliwiła usunięcie ponad 70% RWO oraz zakumulowanie do stanu wysycenia około 19 mgC/g złoża, natomiast te same parametry dla węgla B wynosiły odpowiednio 50% RWO i około 9 mgC/g złoża.

♦ W fazie *plateau*, dla przyjętych obciążeń i wysokości złóż sorpcyjnych, uzyskano obniżenie RWO o 0,5 gC/m³ w wypadku węgla A i 0,23 gC/m³ w wypadku węgla B.

♦ Możliwości usuwania RWO z wody w błonie biologicznej wytworzonej w złożu węgla A, oceniono na ponad 30%, bez potrzeby modyfikowania składu wody.

♦ Stwierdzono dodatnią korelację pomiędzy ilością zgromadzonych w złożu zawiesin (w tym biomasy) a skutecznością usuwania RWO w fazie *plateau*.

♦ Możliwości immobilizacji biomasy w złożach węgla aktywnego związane są z wartością dogodnej do zasiedlenia powierzchni. Prawdopodobne cechy podłoża sprzyjające immobilizacji to występowanie nierówności i chropowatości powierzchni oraz ekspozycja w kierunku substratów niezbędnych

do podtrzymywania czynności życiowych mikroorganizmów budujących błonę biologiczną.

Pracę wykonano w Instytucie Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej ze środków przeznaczonych na działalność badawczą własną i statutową.

Autor dziękuje Miejskiemu Przedsiębiorstwu Wodociągów i Kanalizacji we Wrocławiu za umożliwienie realizacji badań.

LITERATURA

1. J. OŚCIK: Adsorpcja. PWN, Warszawa 1973.
2. Standard methods for the examination of water and wastewater. 19th Edition, APHA, AWWA, WPCF, Washington 1995.
3. W. J. WEBER, M. PRIBAZARI, G. MELSON: Biological growth on activated carbon: An investigation by scanning electron microscopy. *Envir. Sci. & Technol.*, 1978, No. 12, pp. 817–819.
4. G. E. SPEITEL Jr., M. H. TURAKHIA, C. J. LU: Initiation of micropollutant biodegradation in virgin GAC columns. *Journal AWWA*, 1989, Vol. 81, No. 4, pp. 168–176.
5. C. VENTRESQUE, G. DAGOIS, M. PILLARD, A. DELKOMINETTE, G. BABLON: Uwagi o stosowaniu ozonu i reaktorów z biologicznie aktywnym węglem. Wydawnictwo firmy PICA, Levallois.
6. M. A. CARLSON, K. M. HEFFERNAN, C. C. ZIESEMER, E. G. SNYDER: Comparing two GACs for adsorption and biostabilization. *Journal AWWA*, 1994, Vol. 86, No 3, pp. 91–102.
7. S. BIŁOZOR, K. DANIELAK: Ocena podatności związków organicznych w wodzie na biodegradację. *Ochrona Środowiska*, 1997, nr 4(67), ss. 54–58.
8. S. AIBA, A. E. HUMPHREY, N. F. MILLIS: Inżynieria biochemiczna. WNT, Warszawa 1977.
9. H. SONTHEIMER, C. HUBELE: The use of ozone and granular activated carbon in drinking water treatment. In P. M. Huck and P. Toft [Eds.]. *Treatment of drinking water for organic contaminants*, Pergamon Press, New York 1987.
10. Norit BWA – biologiczny węgiel aktywny w uzdatnianiu wody pitnej: Biuletyn techniczny firmy NORIT, TB61/08–92, 1992.

Organic Matter Removal by Adsorption and Biodegradation on GAC Filter Beds

Activated carbons made use of in water treatment owe their specific properties to their developed internal structure, which is characterized by a specific surface. Macroporous carbons accumulate 1.5 to 3 times as much biomass capable of degrading organic matter as do microporous carbons, which have a better capacity of removing dissolved organics (DOC). The experimental study reported in this paper was carried out at the pilot

plant of the Wrocław Waterworks, using samples of infiltration water (which had been treated by aeration and sand filtration), as well as micro- and macroporous GAC beds. The contribution of adsorption and biodegradation to the efficiency of organic matter removal was assessed. The utility of the two carbons when applied for the needs of water treatment was also analyzed.